Korrosion und Alterung von Glasfasern und Glasfaserverstärkten Duroplasten

---

von der Universität
Gesamthochschule Kassel
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Reinhard Spaude
aus Düsseldorf

Fachgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Gottfried W. Ehrenstein (Betreuer)
Prof. Dr.-Ing. H. Wohlfahrt
Prof. Dr.-Ing. K. Friedrich

Institut für Werkstofftechnik - 1984

Für die Nutzung dieser Dissertationen gelten folgende rechtlichen Bestimmungen:

- Die vorliegende Dissertation darf von der Universität Gh Kassel frei im Internet angeboten werden. Eine weitere Verbreitung oder öffentliche Wiedergabe ist nicht gestattet und kann nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Autors (Promovierten) geschehen.

- Die Vervielfältigung ist nur im Rahmen des privaten und eigenen wissenschaftlichen Gebrauchs (§ 53 UrhG) erlaubt.

- Die Publikation darf nicht bearbeitet oder in anderer Weise verändert werden.

- Der Autor hat das Recht, sein Werk, auch auszugsweise, anderweitig verfügbar zu machen und zu verbreiten.

- Für den Inhalt des Dokuments ist allein der Autor verantwortlich.

This publication (dissertation) is subject to the following terms of use:

- The University Gh of Kassel is entitled to give open access to this publication. Further publication or public broadcasting needs explicit authorization of the copyright owner (doctor).

- Copying is permitted only for private or the own scientific purposes of the person who performs copying (according to § 53 of the German Copyright Act). The copyright owner grants production of complete single copies of this publication by means of a print on demand service.

- This publication may not be edited or changed otherwise.

- The copyright owner has got the right to publish or broadcast this publication as a whole or parts thereof elsewhere.

- The author is exclusively responsible for the content of this publication.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichen Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

V O R W O R T

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1979 bis 1983 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel.

Angeregt wurde die Arbeit durch den Direktor des Instituts für Werkstofftechnik, Herrn Prof. Dr.-Ing. G.W. Ehrenstein, dem ich für die Betreuung, seine stete Unterstützung und die aus zahlreichen Diskussionen resultierenden Hinweise meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Wohlfahrt und Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Friedrich für die wertvollen Hinweise und die Übernahme der Korreferate.

Insbesondere danke ich allen Mitarbeitern des Instituts und des Fachbereichs Maschinenbau für ihre Unterstützung sowie allen Studenten, die durch Studien- und Diplomarbeiten in erheblichem Maß zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zur Probenherstellung haben die Bayer AG und die BASF AG, sowie die Gevetex Textilglas GmbH, die Interglas Textil GmbH und die Owens Corning Fiberglas GmbH das Versuchsmaterial in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt wofür an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei.

Kassel, im Dezember 1983

Reinhard Spaude

Inhaltsverzeichnis

0 Verwendete Formelzeichen und Einheiten VI

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 3
2.1 Die Komponenten des Verbundwerkstoffs 3
2.1.1 Matrixwerkstoffe 3
2.1.2 Verstärkungswerkstoffe 5
2.2 Das Verformungsverhalten von Verbundwerkstoffen 7
2.2.1 Verformungsverhalten bei zügig aufgebrachter Last 7
2.2.2 Verformungsverhalten bei schwingender Beanspruchung 10
2.3 Theorie der Schädigungsmechanismen von Verbundwerkstoffen in aggressiven Umgebungsmedien 12
2.3.1 Diffusionsprozesse in Polymerwerkstoffen 13
2.3.2 Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien auf Elementarglasfasern 14
2.3.3 Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien auf Duroplaste 17
2.3.4 Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien auf glasfaserverstärkte Duroplaste 21
2.3.4.1 Schädigungen der Grenzflächen Glasfaser-Harz 21
2.3.4.2 Schädigungen des Gesamtverbundes 22
2.4 Zusammenfassende Bewertung 24

3 Untersuchte Werkstoffe und verwendete Umgebungsmedien 25
3.1 Verwendete Werkstoffkomponenten 25
3.1.1 Glasfasermaterial 25
3.1.1.1 Glasfasertypen 25
3.1.1.2 Probenpräparation der Glasfasern 26
3.1.2 Glasfaserverstärkte Duroplaste 27
3.1.2.1 Matrixmaterialien 27
3.1.2.2 Verstärkungsmaterialien für glasfaserverstärkte Duroplaste 28
3.1.2.3 Probenherstellung und Aufbau der Probekörper 28

3.2 Verwendete Umgebungsmedien 30
3.2.1 Destilliertes Wasser 30
3.2.2 Säuren 30

4 Experimentelle Einrichtungen, Versuchsdurchführung und Auswertung 31
4.1 Experimentelle Einrichtungen für mechanische und chemische Beanspruchungen 31
4.1.1 Statische Beanspruchungen 31
4.1.1.1 Faserprüfmaschine für kleine Lasten 31
4.1.1.2 Universalprüfmaschine für Verbundwerkstoffprüfungen 32
4.1.1.3 Spannungsrißprüfungen 33
4.1.2 Dynamische Beanspruchungen 34
4.1.2.1 Servohydraulischer Pulser 35
4.1.2.2 Wechselbiegemaschine 36
4.2 Versuchsdurchführung und Auswertung 38
4.2.1 Thermische Behandlungen der Glasfasern 38
4.2.2 Glasfasern in aggressiven Umgebungsmedien 39
4.2.3 Glasfaserverstärkte Duroplaste in aggressiven Umgebungsmedien 39
4.2.3.1 Statische Beanspruchungen 39
4.2.3.2 Dynamische Beanspruchungen 40
4.3 Schallemissionsmessungen 42
4.3.1 Meßprinzip 42
4.3.2 Versuchseinrichtung 42
4.3.3 Versuchsdurchführung und Auswertung 43
4.4 Mikroskopie der untersuchten Werkstoffe 44
4.4.1 Mikroanalyse an Elementarglasfasern 44
4.4.1.1 Meßprinzip 44
4.4.1.2 Versuchseinrichtung 46
4.4.1.3 Versuchsdurchführung und Auswertung 47
4.4.2 Lichtmikroskopische Beobachtungen 51
4.4.3 Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen 52

5 Versuchsergebnisse und Diskussion 53
5.1 Einfluß der thermischen Behandlungen auf die mechanischen Eigenschaften der Elementarglasfasern 53

5.2 Einfluß aggressiver Umgebungsmedien auf Elementarglasfasern verschiedenen Typs ohne mechanische Beanspruchung 54
5.2.1 Mikroanalyse an Elementarglasfasern 54
5.2.2 Auslaugprozesse in Elementarglasfasern 57
5.2.3 Rißbildung in Elementarglasfasern 64
5.3 Mechanisches Verhalten der Glasfasern nach der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien 68
5.3.1 Festigkeits- und Elastizitätsmodulbetrachtungen 68
5.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 75
5.4 Mechanisches Verhalten der glasfaserverstärkten Duroplaste 75
5.4.1 Statische Beanspruchungen 75
5.4.1.1 Spannungsrißuntersuchungen 75
5.4.1.2 Zugfestigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen nach der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien 78
5.4.1.3 Schallemissionsmessungen an Luft und nach der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien 81
5.4.1.4 Fraktographische Untersuchungen 83
5.4.2 Dynamische Beanspruchungen 85
5.4.2.1 Restfestigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen nach Zugschwellbeanspruchung 85
5.4.2.2 Restfestigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen nach Wechselbiegebeanspruchung 87
5.4.2.3 Einfluß aggressiver Medien auf die Wechselbiegebeanspruchung 89
5.4.2.3.1 Schadenslinien und Wöhlerkurven 89
5.4.2.3.2 Spannungslaufkurven 93
5.4.2.4 Temperaturverhalten der Probekörper bei dynamischer Beanspruchung 96
5.4.2.5 Fraktographische Untersuchungen 98
5.4.2.5.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen 98
5.4.2.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 101
5.5 Vergleichende Bewertung der erzielten Ergebnisse 106

6 Zusammenfassung 110

7 Literaturverzeichnis 112

Die gleiche Rißcharakteristik ist auf der identisch belasteten Probenunterseite zu beobachten. Die schwach konzentrierte Schwefelsäure kann die ungeschützten Glasfasern direkt angreifen. Da sie durch Spannungsrißkorrosion geschädigt werden, können sich die Rißansätze ohne großen Widerstand fortsetzen und durch ihre Vereinigung den Bruch der Probe herbeiführen.

Deutlich ist die Kapillarwirkung der Glasfasern im Mattenlaminat (Bild 5.45c) zu sehen.

Ausgehend vom Bruchufer dringt beiderseitig die Säure in das Harz und breitet sich entlang den Grenzflächen Glasfaser-Harz sowie über den Faserquerschnitt aus.

Das Bruchaussehen weist bei 5%-iger Schwefelsäure und bei 1%-iger Schwefelsäure keine Unterschiede auf, da in beiden Medien der gleiche Schädigungsmechanismus zum Tragen kommt.

5.4.2.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen von Matten- und Gewebelaminaten bestätigen ein medienabhängiges Schädigungsbild.

Die Bilder 5.46, 5.47, 5.48, 5.49 und 5.50 zeigen die Schädigungsmechanismen der untersuchten Proben im mikroskopischen Bereich bei allen angewendeten Belastungsniveaus. Die Anfangsspannungsausschläge liegen dabei zwischen $\sigma_{a(N=1)}=20$ N/mm^2 und $\sigma_{a(N=1)}=60$ N/mm^2. Dadurch ist eine große Spanne der Einwirkungszeit korrosiv schädigender Medien auf das Probenmaterial bedingt.

Im Bild 5.46 ist das Stadium der Schädigung beim Mattenlaminat für den Lastfall $\sigma_{a(N=1)}=60$ N/mm^2 zu sehen. Der vollständige Bruch der Proben tritt bei dieser Belastungshöhe nach etwa $1{,}5\cdot10^4$ Schwingspielen auf. Die Einwirkungszeit des Umgebungsmediums ist somit bei einer Frequenz von 6 Hz recht kurz und beträgt etwa 40 Minuten.

8 Anhang 124
8.1 Statistische Betrachtungen 124
8.2 Meßwerte und Tabellen der Röntgenmikroanalyse 125

0 Verwendete Formelzeichen und Einheiten

Im folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Formelzeichen angegeben. Einzelne, hier nicht aufgeführte Bezeichnungen werden durch den zugehörigen Text definiert (Einheitensystem: Internationales MKS-System).

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension
A	relative Atommasse	--
A_O	Querschnittfläche	mm^2
c	Stoffmengenkonzentration	mol/m^3
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_O	Aktivierungskoeffizient	m^2/s
d_E	Eindringtiefe des PE-Strahls	μm
d_F	Glasfaserdurchmesser	μm
d_K	Kerndurchmesser der Glasfaser	μm
d_S	Manteldicke der Glasfaser	μm
E	Elastizitätsmodul	N/mm^2
E_D	Aktivierungsenergie	J/mol
E_N	Elastizitätsmodul nach N Schwingspielen	N/mm^2
E_O	Tangentenmodul im Nullpunkt	N/mm^2
F	Kraft	N
f	Schwingspielfrequenz	Hz
K_O	Kennwert von unbelasteten Proben	
K_{40-60}	Kennwert von belasteten Proben, Schädigungskriterium $\Delta\sigma_a \hat{=} 10\%$ je Lastfall mit Anfangsspannungsausschlägen zwischen 40 N/mm^2 und 60 N/mm^2	
ΔL	Probenverlängerung	mm
N	Schwingspielzahl	--
n	Stoffmenge	mol
R	Gaskonstante	J/K mol
s	Weg	mm
T	Temperatur	K (^oC)

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension
t	Zeit	s (h)
v	Abzuggeschwindigkeit	m/s
V	Beschleunigungsspannung	kV
V_K	kritische Anregungsspannung	kV
Z	Atomzahl	--
ε	Dehnung	%
ε_b	Randfaserdehnung	%
ε_R	Reißdehnung	%
ψ	Glasgehalt	Gew.-%
ϱ	Dichte	g/cm^3
σ_a	Spannungsausschlag	N/mm^2
σ_{bB}	Biegefestigkeit	N/mm^2
σ_m	Mittelspannung	N/mm^2
σ_o	Oberspannung	N/mm^2
σ_u	Unterspannung	N/mm^2
σ_{zB}	Zugfestigkeit	N/mm^2
σ_{zBN}	Restfestigkeit nach N Schwingspielen	N/mm^2
$\Delta\sigma_a$	Spannungsabfall	N/mm^2

1 Einleitung

Mit der steigenden Anwendung der Polymerwerkstoffe auf dem technischen Sektor hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß auch die Polymerwerkstoffe nicht immer korrosionsbeständig sind, wie man es anfänglich glauben wollte. Die Verwendung dieser Materialien als Konstruktionswerkstoffe verlangt deshalb auch eine Berücksichtigung ihrer Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse, wie Feuchtigkeit, Chemikalien und dergleichen /1/.

Im Vergleich zu metallischen Werkstoffen treten bei Polymerwerkstoffen keine elektrochemischen Prozesse auf, die letztlich bei Metallen die Ursache der Korrosion darstellen. Deshalb erlangen Polymerwerkstoffe für chemikalienbeanspruchte Bauteile eine immer größere Bedeutung. Im chemischen Apparatebau finden wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitig geringem spezifischen Gewicht die glasfaserverstärkten duroplastischen Polymerwerkstoffe eine zunehmende Anwendung.

Glasfaserverstärkte Duroplaste weisen in der Regel eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. Dennoch können auch bei diesen Materialien physikalische und chemische Korrosionsmechanismen auftreten, die zur Alterung des Materials beitragen. Über die Alterung und den Abbau der Polymerwerkstoffe sind schon vielen Arbeiten veröffentlicht worden /2-24/, wobei aber bei glasfaserverstärkten Duroplasten im allgemeinen den in der duroplastischen Matrix eingebetteten Glasfasern weniger Interesse beigemessen wurde als der Matrix und den Grenzflächen Glaserfaser-Matrix selbst.

Die Duroplaste gehören grundsätzlich zu den Polymerwerkstoffen mit guter Alterungsbeständigkeit. Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften ist zwar variabel und wird von der Zusammensetzung der Harzkomponenten und Härtersysteme bestimmt, aber zahlreiche Untersuchungen an Epoxidharzsystemen und ungesättigten Polyesterharzen haben gezeigt, daß sich auch nach längeren Zeiträumen nur geringfügige Änderungen der mechanischen Werkstoffeigenschaften einstellen, wenn diese Materialien aggressiven Umgebungsmedien ausgesetzt sind /1/.

Für den Fall der Glasfaserverstärkung von Duroplasten können sich aber viel ausgeprägtere Abhängigkeiten der mechanischen Eigenschaften bei

Umgebungseinfluß ergeben, da die Glasfaser die tragende Komponente ist und eine Schädigung der Glasfaser im Matrixmaterial durch Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien zu einer erheblichen Reduzierung der Materialeigenschaften führen kann.

Während die physikalischen Eigenschaften organischer Werkstoffe in erster Linie durch den strukturellen Aufbau bestimmt sind, hängt die Chemikalienbeständigkeit auch von der Zusammensetzung der Moleküle ab, d.h. vom chemischen Aufbau des Werkstoffs. Dieses gilt auch für anorganische Werkstoffe, wie Elementarglasfasern.

Glasfasern können bereits ohne äußere mechanische Beanspruchung durch Spannungsrißbildung versagen. Die Ursache für dieses Verhalten ist in den in den Fasern befindlichen Eigenspannungen zu suchen. Hierunter sind Spannungen zu verstehen, die ohne äußere Beanspruchung in der Glasfaser herrschen. Sie beruhen auf dem Herstellungsprozeß der Glasfasern, d.h. auf einer behinderten Deformation, z.B. durch lokale Behinderung der thermischen Kontraktion während der Abkühlung durch schon erstarrte Nachbarschichten und den entsprechenden Komplementärdehnungen umgekehrten Vorzeichens in diesen Nachbarschichten.

Die Beurteilung der Chemikalientauglichkeit einer Polymermatrix allein kann unzureichend sein, wenn man bedenkt, daß ein aggressives Umgebungsmedium in geringen Mengen durch den Polymerwerkstoff hindurchdiffundieren kann, ohne die organische Matrix selbst zu zerstören, aber eine Korrosion des anorganischen Glasfasermaterials hervorrufen kann.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen zu Korrosionsvorgängen und Alterungserscheinungen an verschiedenen Glasfasertypen und glasfaserverstärkten Duroplasten berichtet. Das dabei auftretende Spannungsrißverhalten und veränderte Festigkeits- und Steifigkeitsverhalten der Glasfasern und der glasfaserverstärkten Reaktionsharze wird beschrieben. Neben statischen Kurzzeitversuchen werden dynamische Langzeitversuche durchgeführt, um Aufschluß über das Materialverhalten bei Einwirkung verschiedener aggressiver Umgebungsmedien zu bekommen.

Mit Hilfe einer Mikroanalyse an Elementarglasfasern können chemische Prozesse beschrieben werden, die bei Einwirkung aggressiver Umgebungs-

medien eine Auslaugung von Glasfasern und damit eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften in Glasfasern hervorrufen.

Aufgrund der umfassenden Untersuchungen kann das Korrosions- und Alterungsverhalten verschiedener Glasfasertypen und verschiedener glasfaserverstärkter Duroplaste weitgehend beschrieben werden.

2 Grundlagen

2.1 Die Komponenten des Verbundwerkstoffes

2.1.1 Matrixwerkstoffe

Bei Matrixwerkstoffen für glasfaserverstärkte Polymerwerkstoffe wird zwischen Thermoplasten und Duroplasten unterschieden.

Thermoplaste sind räumlich nicht vernetzte Polymerwerkstoffe. Sie bestehen aus linearen oder schwach verzweigten Makromolekülen, während Duroplaste ihre Eigenschaften den räumlich eng vernetzten Makromolekülen verdanken.

Bei zunehmender Erwärmung werden bei Thermoplasten unterhalb der thermischen Zersetzungstemperatur die intermolekularen physikalischen Bindungskräfte durch verstärkte thermische Molekülbewegungen überwunden, so daß die Thermoplaste den Zustand einer mehr oder weniger hochviskosen Flüssigkeit einnehmen. Bei Abkühlung kehrt sich dieser Vorgang um. Der Vorgang ist reversibel und kann, solange keine chemische Änderung der Makromoleküle auftritt, beliebig oft wiederholt werden /25/.

Bei Duroplasten können sich keine kristallinen Bereiche bilden. Ein Aufschmelzen von Duroplasten ist wegen der chemischen Vernetzung nicht möglich. Mit zunehmender Temperatur versuchen die Moleküle innerhalb des ihnen durch chemische Bindungen vorgegebenen räumlichen Netzwerks einen Zustand größter Entropie zu erreichen, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Dadurch wird, solange noch keine thermische Zersetzung auftritt, der Widerstand gegen Verformung erhöht. Die Bruchdehnung der Duroplaste im entropieelastischen Bereich ist wegen des

engmaschigen Netzwerks wesentlich geringer als bei Thermoplasten, so daß keine größeren Verformungsmöglichkeiten bestehen /25,28/.

Der überwiegende Anteil aller glasfaserverstärkten Polymerwerkstoffe besitzt als Matrixwerkstoffe Duroplaste. Dabei sind die ungesättigten Polyesterharze und die Epoxidharze die wichtigsten Vertreter. Ungesättigte Polyesterharze stehen als Gießharze, Formmassen oder in Prepregs zur Verfügung. Es sind meist Mischkondensate aus mehrwertigen, vornehmlich bifunktionellen, gegebenfalls auch ungesättigten Alkoholen und ungesättigten sowie gesättigten Dicarbonsäuren, die durch Veresterung hergestellt werden. Sie werden in einer polymerisierbaren Vinylverbindung, meist Styrol, gelöst. Die Härtung von ungesättigten Polyesterharzen wird durch Katalysatoren eingeleitet, die die Copolymerisation des ungesättigten Polyesters mit dem monomeren Lösungsmittel bewirken. Dazu werden fast ausschließlich organische Peroxide verwendet.

Man unterscheidet die Kalthärtung und die Heißhärtung. Während bei der Kalthärtung der Zusatz von Peroxiden mit Beschleunigern notwendig ist, die den Zerfall des Peroxides schon bei Raumtemperatur bewirken, ist zur Heißhärtung kein Beschleuniger notwendig. Die Heißhärtung erfolgt oberhalb der Zerfallstemperatur des Härters /26,27/.

Epoxidharze entstehen im allgemeinen durch die Reaktion von Epichlorhydrin mit Bisphenolen. Dabei bilden sich räumlich vernetzte Strukturen. Die Härtung erfolgt ohne eine Abspaltung von Reaktionsnebenprodukten und beruht chemisch auf einer Polyadditionsreaktion, die je nach Wahl des Härters bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen kann. Die Zugabe von Beschleunigern bewirkt eine Verkürzung der Reaktionszeit einiger Harz-Härter Systeme, geschieht aber nur selten.

Da Reaktionsharze erst endgültig durch die Härtung entstehen, werden alle Eigenschaften vom Grad der Aushärtung beeinflußt, sowohl bei kalthärtenden wie auch bei heißhärtenden Systemen. Die Endwerte werden bei der Kalthärtung unter Umständen nur sehr langsam erreicht und bei der Heißhärtung geht die Temperatur als wichtiger Parameter ein. Temperatur und Aushärtegrad können also nicht getrennt voneinander betrachtet werden, sondern wirken wechselseitig auf die mechanischen Eigenschaften

2.1.2 Verstärkungswerkstoffe

Zur Verstärkung von Duroplasten werden heute überwiegend Glasfasern sowie Kohlenstoffasern verwendet, wobei die Glasfaser aufgrund günstiger Herstellungskosten überwiegt.

Glasfasern mit einem Faserdurchmesser von 9 µm bis 24 µm werden heute nach dem Düsenziehverfahren, dem Düsenblasverfahren und dem Stabziehverfahren erzeugt.

Das Düsenziehverfahren, das das modernste und am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von Glasfasern ist, liefert endlose mechanisch gezogene Textilglasfasern. Während des Fadenziehens wird eine Schlichte auf die Elementarglasfaser aufgebracht, wobei jeweils eine bestimmte Anzahl von Endlosfasern zu einem Spinnfaden zusammengefaßt werden und die Schlichte die wenig scheuerfesten Elementarglasfasern vor Oberflächenbeschädigungen schützen soll.

Nach dem Düsenblasverfahren werden Glasstapelfasern hergestellt, die unterschiedliche Längen aufweisen können. Die Glasstapelfaser ist für Polymerwerkstoffverstärkungen weniger gut geeignet als Textilglasfasern, weshalb dieses Verfahren an Bedeutung verloren hat.

Das gleiche gilt für die Methode der Glasfaserherstellung nach dem Stabziehverfahren. Dabei werden als Ausgangsmaterial genau kalibrierte Glasstäbe verwendet, die in einem kontinuierlichen Fabrikationsablauf zu Textilglasfasern, Glasstapelfasern oder Glasfaservliesen verarbeitet werden können /29,30/.

Textilglasfasern werden zu Rovings, Geweben oder Matten verarbeitet. Rovings bestehen aus bis zu 12000 nahezu parallel angeordneten Elementarglasfasern. Die Verstärkung mit parallel liegenden Rovings bringt die höchsten Festigkeitswerte.

Gewebe bestehen aus zwei Rovingsystemen in Kett- und Schußrichtung. Die einzelnen Rovings sind in einer bestimmten Bindungsart, z.B. Leinen, Köper oder Atlas rechtwinklig miteinander verbunden.

Matten sind textile Flächengebilde, die durch zweidimensionale regellose Schichtung von geschnittenen Spinnfäden bestimmter Länge, üblicherweise 50 Millimeter, hergestellt werden. Sie weisen quasiisotrope mechanische Eigenschaften auf.

Glasfasern besitzen wegen ihrer thermischen und mechanischen Vorbehandlung abweichende Eigenschaften vom kompakten Glas. Dieses geht aus Messungen der Dichte und der thermischen Ausdehnung hervor, die an frisch hergestellten, getemperten und kristallisierten Fasern erhalten werden. Daraus kann gefolgert werden, daß eine mechanisch induzierte eingefrorene Anisotropie des Glasfasergerüsts bei der frisch hergestellten Glasfaser vorliegt. Die Ursachen der Anisotropien sind in den rheologischen Bedingungen des Faserziehvorganges und in der aufgrund hoher Herstellungstemperaturen aufgelockerten dynamischen Struktur zu suchen. Infolge des Abkühlvorganges erreichen Glasfasern eine sehr hohe Viskosität, weshalb man auch von einer "unterkühlten Schmelze" spricht. Die Anordnung der Atome entspricht jedoch der einer Schmelze /26,31,32/. Um die im Verarbeitungsbereich geforderten Eigenschaften zu erreichen, werden z.B. die chemischen Anteile von Kalziumoxid und Magnesiumoxid erhöht und Aluminiumoxid eingebracht. Weitere Eigenschaften der Glasfaser, die auf eine hohe Abkühlgeschwindigkeit zurückzuführen sind, sind die Zunahme von spezifischer Festigkeit und Dehnung mit kleiner werdendem Glasfaserdurchmesser.

Ferner können sich infolge der extremen Bedingungen beim Herstellungsprozeß von Glasfasern Eigenspannungen ausbilden, die zum Teil auf Wärmespannungen zurückzuführen sind.

Einige ebene Eigenspannungsfelder als Wärmespannungsproblem wurden an Glasscheiben modelliert und einer mathematischen Behandlung unterworfen /33/. Die erhaltenen Ergebnisse konnten mit Erfolg zur Deutung des mechanischen Verhaltens fester amorpher und kristalliner Werkstoffe herangezogen werden. Hierbei sei auf Untersuchungen zum Bruchvorgang bzw. zur Rißausbreitung in vorgegebenen Glasproben hingewiesen /34/.

Weitere Untersuchungen an Gläsern und Glasstäben haben ergeben, daß das Vorhandensein von Eigenspannungsfeldern in Gläsern und Glasstäben sowohl zur Festigkeitsminderung als auch zur Festigkeitserhöhung beitragen kann. Wichtige Aussagen lassen sich unter Berücksichtigung geeigne-

ter Kriterien bereits aus den berechneten Eigenspannungsfeldern selbst gewinnen /35,36/. Um Spannungen im Glas nachzuweisen, wendet man häufig die Methode der optischen Doppelbrechung an. Dieses Verfahren ist wegen des beschränkten Auflösungsvermögens nur bis zu einem minimalen Durchmesser von 900 µm anwendbar. Da der übliche Glasfaserdurchmesser weit darunter liegt, ist dieses Verfahren ungeeignet. Nach /37/ wurde aus der Rißbildung von Natrium-bedampften Glasfasern qualitative Rückschlüsse auf die Eigenspannungen gezogen.

Im Gegensatz zu den überwiegend aus der Praxis der Glasfaserherstellung und Glasfaserverarbeitung kommenden Aussagen über das Vorhandensein von Eigenspannungen in Glasfasern, wird in /38/ die Existenz von Eigenspannungen in Glasfasern bestritten. Hiernach sollen sich aufgrund der schnellen Abkühlung und der dadurch geringen Temperaturdifferenz zwischen Faserachse und Fasermantel keine Eigenspannungen ausbilden können.

Für die Verstärkung von Polymerwerkstoffen wird im allgemeinen ein alkalifreies Aluminium-Bor-Silikat Glas, das sogenannte E-Glas, verwendet, dessen Bezeichnung von der ursprünglichen Anwendung im elektrotechnischen Sektor stammt.

Wegen der Alkaliempfindlichkeit der ungesättigten Polyesterharze bietet sich die E-Glasfaser gut als Verstärkungsmaterial für Reaktionsharze an.

2.2 Das Verformungsverhalten von Verbundwerkstoffen

2.2.1 Verformungsverhalten bei zügig aufgebrachter Last

Die bei zügig aufgebrachter Last im Kurzzeitversuch gewonnenen Spannungs-Dehnungs Diagramme ermöglichen zwar keine verbindlichen Aussagen über Langzeitversuche, sie geben aber Einblick in das Materialverhalten mit zunehmender Belastung und erlauben bei gleichen Versuchsbedingungen einen Vergleich verschiedener Materialien. Der Vorteil der Kurzzeitversuche ist in einem geringen Aufwand gegenüber Langzeitversuchen zu sehen.

Die Zugfestigkeit der Glasfasern beträgt je nach Faserdurchmesser und Typ etwa 2000 bis 2500 N/mm^2 und mehr, ihre Bruchdehnung 2 bis 3%. Die ausgehärteten Harze haben je nach Harzart sehr verschiedene Festigkeiten und Dehnungen. Für ungesättigte Polyesterharze dürfte als Richtwert etwa 60 N/mm^2 bei 6 bis 7% Dehnung anzusetzen sein, während Epoxidharze höhere Festigkeiten bis zu 100 N/mm^2 aufweisen. Die Kombination von anorganischen Glasfasern und organischen Harzsystemen stellt also ein sehr heterogenes System dar.

Wie aus Bild 2.1 hervorgeht, hat die geringe Bruchdehnung der Glasfasern zur Folge, daß Zugkräfte vornehmlich vom Glas aufgenommen werden.

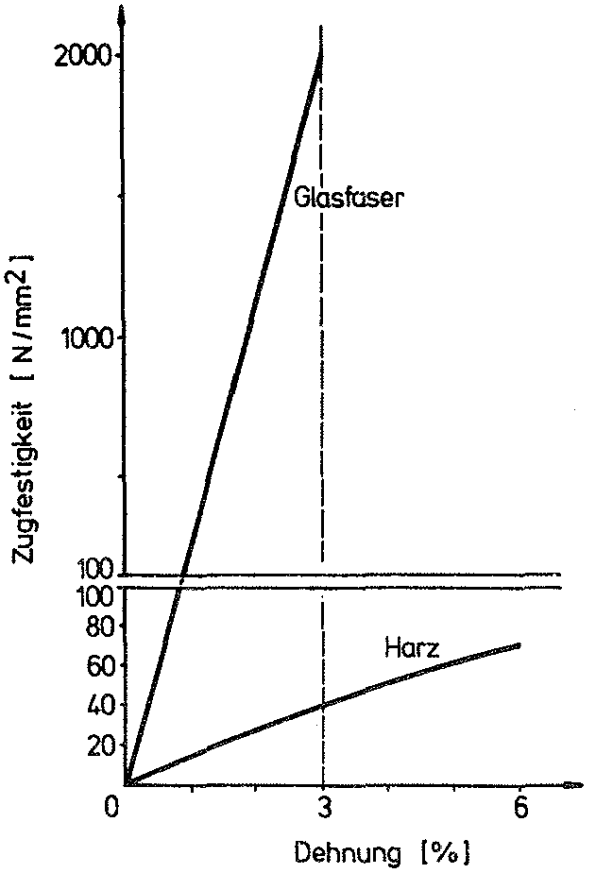


Bild 2.1 Einfluß der Bruchdehnung auf die Zugfestigkeit von glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffen /29/

Trotz der geringen Dehnung der Glasfasern wurde in /39/ an gewebeverstärkten ungesättigten Polyesterharzen die verhältnismäßig große Bruchdehnung von 6 bis 7%, und zwar nahezu unabhängig von der Bruchdehnung des reinen Harzes gefunden. Dieses ist auf eine beim Beginn der Zugbelastung eintretende Reckung aufgrund des Abbaus der Fadenwelligkeit der

eingelagerten Glasfasern und deren Bindungsart im Gewebe zurückzuführen. Die Zugfestigkeit steigt mit zunehmendem Glasgehalt zunächst an, nimmt aber nach Überschreiten eines von der Verstärkungsart abhängigen optimalen Glasgehaltes wieder ab (Bild 2.2).Der Glasgehalt ist folglich ein wesentlicher Parameter für die Festigkeit und den Elastizitätsmodul. Für Mattenlaminate werden optimale Fasergehalte bei 50 Gew.-%, für Gewebelaminate bei 70 Gew.-% und für Rovingverstärkung bei 85 Gew.-% erreicht. Voraussetzung für eine Übertragung der Zugkräfte vom Harz auf die Glasfasern ist eine gute Haftung des Harzes an der Glasfaser.

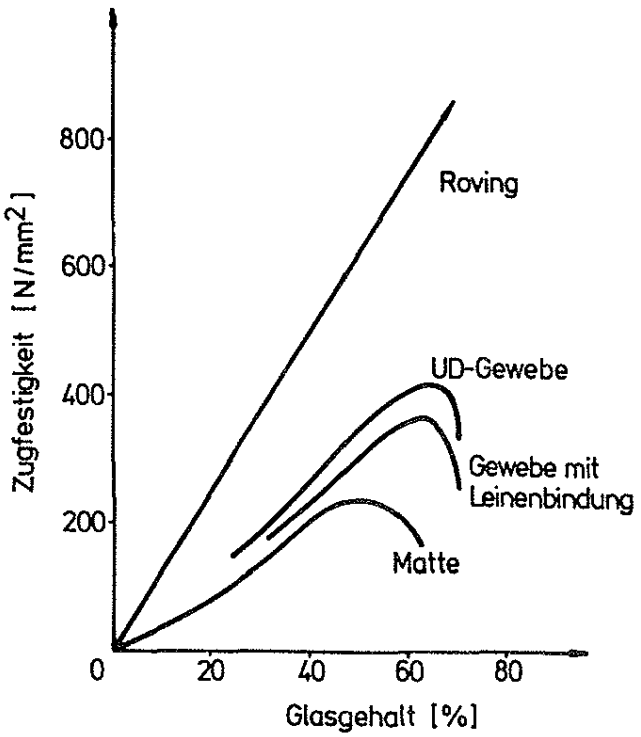


Bild 2.2 Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Glasgehalt für verschiedene Verstärkungsarten /29/

Die Fülle der Einflüsse, die bei zügig aufgebrachter Last erfaßt werden können, reicht vom Einfluß des Glasgehalts, den Auswirkungen unterschiedlicher Verstärkungsarten, dem Einfluß von Probenform und Einspannung bis zum Einfluß der Probendicke und der Kerbwirkungen /40-43/.

Bild 2.3 zeigt die Zugfestigkeit einiger glasfaserverstärkter Polymerwerkstoffe in Abhängigkeit vom Harz und dem Verstärkungstyp. Sie sind als Richtwerte anzusehen.

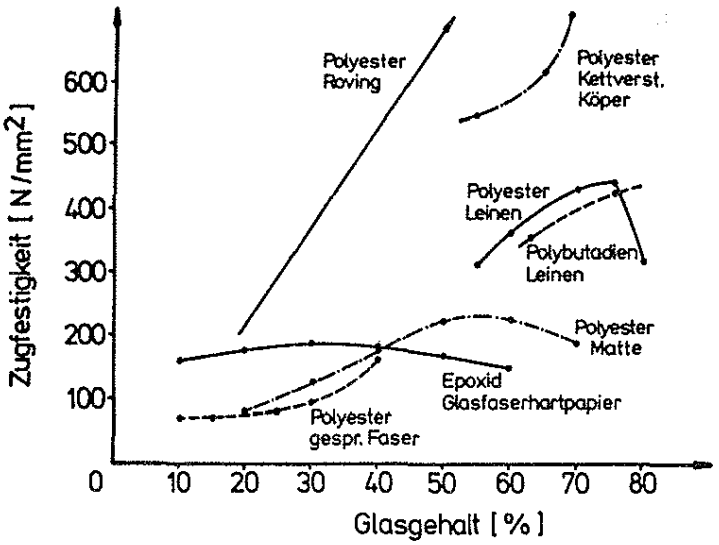


Bild 2.3 Zugfestigkeit verschiedener Harz und Verstärkungskombinationen /30/

Matten weisen infolge ihrer makroskopisch quasi-isotropen Festigkeitseigenschaften in allen Richtungen der Ebene gleich hohe Festigkeiten auf.

Bei Geweben wirkt sich die Webart mitentscheidend auf die Festigkeit aus. Die niedrigsten Festigkeitswerte werden bei Leinengeweben, bei denen die Kettfäden gleiche Eigenschaften wie die Schußfäden besitzen, gemessen. Bei stark gerichteten UD-Gewebe verteilen sich die Festigkeitswerte im Verhältnis Kette zu Schuß. Weitere Einflüsse auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten von glasfaserverstärkten Harzen sind u.a. in /44-46/ zusammengefaßt.

2.2.2 Verformungsverhalten bei schwingender Beanspruchung

Bei dynamischen Beanspruchungen sind zwei Fälle interessant, der Wechselbiegeversuch, bei dem die Dehnung im Biegebereich zwischen zwei gleich großen positiven und negativen Werten wechselt und der Schwellversuch, bei dem die Spannung zwischen zwei Grenzwerten an- und abschwillt. Der Schwellversuch kann im Zug-, Druck- oder Wechselbereich durchgeführt werden.

Bei glasfaserverstärkten Harzen wird den Epoxidharz-Laminaten ein besseres Verhalten zugeschrieben als den Polyesterharz-Laminaten /47/.

Der Grund hierfür wird in der größeren Erwärmung von Polyesterharzen gegenüber Epoxidharzen während des Versuchs gesehen, denn während das Dämpfungsminimum von UP-Harzen unterhalb von 20°C liegt, liegt es bei EP-Harzen oberhalb von 20°C.

In der Literatur werden für Polyesterharz-Gewebelaminate Wechselbiegefestigkeiten zwischen 18% und 28% der Kurzzeitbiegefestigkeit (bezogen auf $5 \cdot 10^6$ bis 10^7 Lastwechsel) angegeben, für Epoxidharz-Gewebelaminate solche zwischen 20% und 32%. Bild 2.4 gibt einen Überblick über das Dauerschwingverhalten verschiedener glasfaserverstärkter Harze /48/.

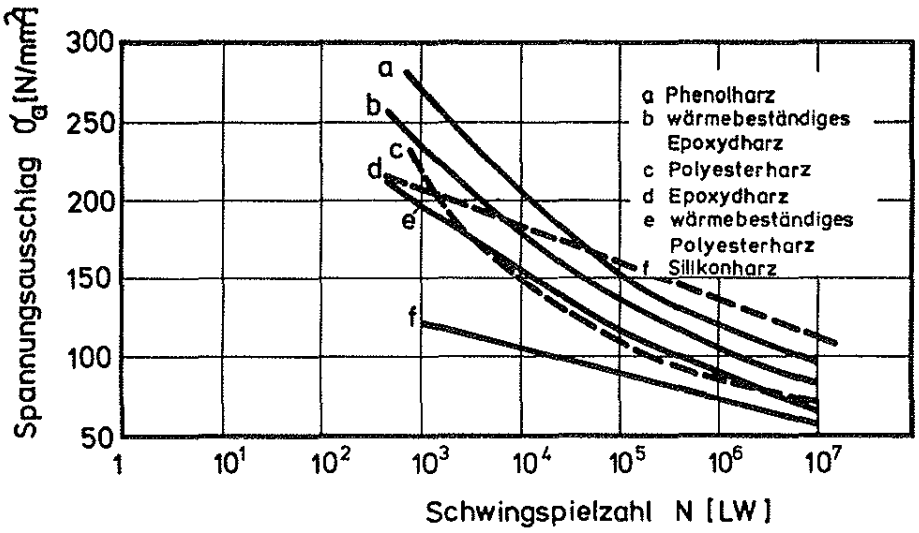


Bild 2.4 Dauerschwingverhalten verschiedener glasfaserverstärkter Harze /48/

Bei glasfaserverstärkten Harzen läßt sich nicht, wie bei Stählen, ein Dauerfestigkeitsbereich festlegen. Während bei Stählen die Wöhlerkurve mit steigender Lastspielzahl ein asymptotisches Annähern an einen Grenzwert, die Dauerfestigkeit, zeigt, ist dieses Verhalten bei glasfaserverstärkten Harzen nicht zu beobachten. Die ertragene Spannungsamplitude sinkt stetig (Bild 2.4). Man kann in diesen Fällen nur von einer Zeitfestigkeit sprechen, wobei im allgemeinen eine Grenzschwingspielzahl von 10^7 Schwingspielen zugrunde gelegt wird.

Viele Autoren beschreiben die Problematik der Restfestigkeiten, Rißbildung und Eigenerwärmung dynamisch beanspruchter Bauteile /47-56/, wobei aber oftmals die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar sind, da Probenformen, Prüffrequenz, Beanspruchungsart, Zahl der Lastspiele, Prüf- und Probentemperatur nicht übereinstimmen und nach unterschiedlichsten Gesichtspunkten ausgewählt werden /52/. Besonders kritisch ist die gleichzeitige chemische Einwirkung bei der dynamischen Beanspruchung von glasfaserverstärkten Harzen zu beurteilen. Es gibt zwar einige Arbeiten, die die chemische Komponente mitberücksichtigen /2,12,21/, aber kaum auf die dabei auftretenden Schädigungsmechanismen im Mikrobereich eingehen.

2.3 Theorie der Schädigungsmechanismen von Verbundwerkstoffen in aggressiven Umgebungsmedien

Die Beständigkeit von Polymerwerkstoffen gegen die Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien ist von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Polymerwerkstoffs bzw. glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffs abhängig sowie von der Zusammensetzung des einwirkenden Mediums und von den Einwirkbedingungen.

Entscheidend für die Chemikalienbeständigkeit glasfaserverstärkter Polymerwerkstoffe ist ihr Aufbau und ihre Verarbeitung. Während die Diffusion aggressiver Medien (z.B. Wasser, Säuren, Laugen) in Harzen langsamer verläuft, dringen diese Medien entlang den Glasfasern sehr rasch vor. Bei gleichzeitiger Einwirkung einer chemischen und einer mechanischen Komponente können in der Polymermatrix Risse entstehen, so daß sich dadurch die Diffusion der aggressiven Medien an die Glasfaser stark beschleunigt.

Die Verschlechterung der Eigenschaften der Polymerwerkstoffe bei Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien ist in einem starken Maß von der Möglichkeit der Diffusion des Mediums ins Polymermaterial abhängig. In den meisten Fällen ist die Geschwindigkeit bis zum Versagen eines Materials von der Diffusionsgeschwindigkeit des betreffenden aggressiven Umgebungsmediums im Polymer abhängig.

2.3.1 Diffusionsprozesse in Polymerwerkstoffen

Der Mechanismus der Diffusion von niedermolekularen Stoffen in Polymerwerkstoffe wird in /66-67/ eingehend behandelt. Der Transport der niedermolekularen Stoffe durch Polymerwerkstoffe beruht danach hauptsächlich auf aktivierter Diffusion. Er kann jedoch auch über submikroskopische Kapillaren erfolgen, die im Polymerwerkstoff als Mikroporen vorhanden sind.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Konzentrationsgefälle zwischen Probenoberfläche und einem beliebiegen Punkt x im Innern der Probe nach dem sogenannten Fick´schen Gesetz:

$$(dn/dt) = -D \cdot A_0 \cdot (dc/dx)$$

d.h., die in der Zeit dt durch den Probenquerschnitt A_0 an den Ort x wandernde Substanzmenge dn ist dem Konzentrationsgefälle -(dc/dx) proportional. Die Proportionalitätszahl ist der Diffusionskoeffizient D. Er ist sowohl vom Material als auch von der Konzentration abhängig, aber hauptsächlich von der Temperatur.

$$D = D_0 \cdot \exp\,(E_D/RT)$$

Die Beschreibung der Diffusionsvorgänge ist relativ umfangreich und wird für verschiedene Materialien in /5-16,22,57,68,69/ ausführlich beschrieben. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden die Diffusionsgesetze jedoch nicht angewendet, da hier das Korrosionsverhalten des Verstärkungsmaterials sowie des Verbundwerkstoffs im Vordergrund steht und dabei den mikrostrukturellen Schädigungsmechanismen Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Dieses ist außerordentlich wichtig, wenn man bedenkt, daß auch trotz geschlossener Reinharzschichten in vielen Fällen nicht verhindert werden kann, daß bestimmte niedermolekulare Verbindungen oder zumindest Teile von ihnen an die tragende Komponente gelangen /70/.

2.3.2 Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien auf Elementarglasfasern

In den meisten Arbeiten, die sich mit der Problematik der glasfaserverstärkten Polymerwerkstoffe beschäftigen, werden Faserprodukte aus E-Glas untersucht (vgl. Tabelle A1). Durch bestimmte Glaszusammensetzungen können die chemischen und rheologischen Eigenschaften der Glasfaser beeinflußt werden. Oxide die zur Netzwerkbildung beitragen, sind neben Siliziumoxid auch Aluminiumoxid und Boroxid. Aluminiumoxid erhöht die Glasübergangstemperatur und den Elastizitätsmodul, das Boroxid soll die chemische Beständigkeit erhöhen.

Das die Glasfasern schon durch das Umgebungsmedium Wasser angegriffen werden, ist seit vielen Jahren bekannt /71/. Dabei wird ein Herauslösen von Alkaliionen vermutet, wodurch das an der Glasoberfläche zurückbleibende Kieselsäuregerüst einen verminderten tragenden Querschnitt hat /72/. In noch älteren Arbeiten wird berichtet, daß der Angriffsmechanismus von Säuren und Laugen grundsätzlich verschieden ist /73,74/.

Durch Säuren wird Glas vorwiegend ausgelaugt, d.h. es werden Kationen des Glases gegen H^+-Ionen der Säure ausgetauscht. Die auf dem Glas hinterbliebene Kieselsäureschicht hemmt immer mehr den weiteren Kationenaustausch und schließlich kommt es fast zum Stillstand. Durch Laugen wird das Glas vorwiegend abgeätzt, d.h. gleichmäßig und vollständig abgetragen.

Bei der Behandlung alkalireicher Glasseiden mit 12%-iger Flußsäure wird eine zeitabhängige Abnahme des Faserdurchmessers beobachtet /75/, bis schließlich die Fasern ohne Rückstand aufgelöst sind. Dagegen wird bei Elementarglasfasern alkaliarmer Glasseiden zwar ebenfalls eine Abnahme des Faserdurchmessers beobachtet, jedoch bleibt hierbei ein grießlicher Rückstand übrig. Je nach Vorbehandlung der Glasfaser und Faserdicke beträgt die Lösezeit bei 23°C bis zu 400 Sekunden. Die in /75/ beschriebene Scheinlumenbildung wird später auch bei der Behandlung der E-Glasfaser mit Schwefelsäure beobachtet /76/ und wenig später etwas genauer untersucht /77/. Nach einer Behandlung der E-Glasfaser mit Schwefelsäure und Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen tritt eine Scheinlumenbildung ein. Die zuerst als eine

Mantelzone erkennbare selektiv ausgelaugte Schicht ist recht dünn und vergrößert sich mit steigender Einwirkungszeit der Säuren.

Zur gleichen Zeit wird auch in /78/ nach der Behandlung der E-Gläser mit verdünnter Salzsäure die Bildung von Mantel und Kern beobachtet. Es gibt aber keinen echten Kern innerhalb einer Glasfaser, da sich sein Durchmesser laufend verändert und wenn die Behandlung der Glasfaser mit dem Elektrolyten ausreichend lang durchgeführt wird, dann werden die Glasfasern im gesamten Querschnitt ausgelaugt.

Von mehreren Autoren wird zwar behauptet, daß die chemische Zusammensetzung der Glasfaseroberfläche anders als das Innere der Faser ist. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich dieses auf einen Bereich von ca. 0,01 µm bezieht.

So wird auch in /82,83/ anhand von Festigkeitsuntersuchungen unterschiedlich behandelter Glasfasern behauptet, daß die Außenschicht der Glasfaser im Bereich von 0,01 µm anders aufgebaut sein muß. Später hat Wiedemann die Auslaugbarkeit verschiedener Glasfasern untersucht und anhand der zeitlichen Änderung der Zusammensetzung des Umgebungsmediums auf die Struktur der Glasfaser und ihrer Oberfläche geschlossen /58, 59,76,77,100/. Etwa in der gleichen Zeit haben auch Donnet et.al. die Oberflächeneigenschaften der Glasfasern untersucht und festgestellt, daß die Außenschicht der Glasfaser mit Bor, Kalzium und Aluminium angereichert sei /60,85/. Zugleich an A-Glasfasern durchgeführte Ätz- und Festigkeitsuntersuchungen haben ergeben, daß in den Außenzonen der Glasfaser folgende Schichten von außen nach innen mit kontinuierlichen Übergängen vorhanden sein müssen: SiO_2-arme Schicht, SiO_2-reiche Schicht und Faserkern mit durchschnittlichem SiO_2-Gehalt /86/.

Die Anwendbarkeit des Lösevorganges zur Bestimmung der Zusammensetzung der Glasfaseroberfläche wird aber in /87/ beanstandet. Das Auslaugen von Glasfasern in sauren Medien kann durch eine totale Lösung der Außenschicht oder eine selektive Lösung einzelner Glasbestandteile erfolgen.

In jüngerer Zeit wird die Glasfaserstruktur mittels moderner Technik analysiert /81,87,88/. Anhand der mit Augerspektroskopie durchgeführten

Untersuchungen wird dann behauptet, daß die Oberfläche der Glasfaser relativ arm an Magnesium und Bor ist, dagegen reich an Fluor, Aluminium und Silizium und das die Anreicherung der Glasfaseroberfläche mit Kalzium eine bessere Korrosionsbeständigkeit in sauren und neutralen Medien ergibt /89/.

Die hier aufgeführten Vorstellungen über die Änderung der Glasfaserzusammensetzung betreffen immer nur die Außenschicht, deren Dicke weitgehend unter 1 µm liegt.

Bei der Behandlung der Glasfasern mit Mineralsäure handelt es sich überwiegend um selektive Lösungsvorgänge, bei denen insbesondere netzwerkwandelnde Kationen durch Diffusion die Struktureinheit verlassen /59/. Ein Aufbrechen der Hauptnetzwerkbildner soll nur in beschränktem Ausmaß eintreten. Dagegen werden aber auch bestimmte Glasbildner, wie z.B. Boroxid herausgelöst. Dadurch wird das tragende Netzwerk an verschiedenen Stellen, wo diese Atome vorhanden sind, gespalten. Wie schon angedeutet, wird von verschiedenen Autoren gezeigt, daß nach der Behandlung der Glasfaser mit verdünnter Säure neben Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium auch Bor und Aluminium aus den Glasfasern herausgelöst werden können /59,60,76,79-81/.

Nach der Behandlung mit verdünnten Säuren können an Elementarglasfasern vielfache Rißbildungen festgestellt werden. Diese Rißbildungen sind auf das Zusammenwirken von Eigenspannungen in Glasfasern und chemischen Angriffen auf die Glasfaser zurückzuführen. Schon Donnet hat 1970 Bilder der mit verdünnter Salzsäure behandelten Glasfaser veröffentlicht /62/. Wenig später findet man in /76-78/ eine ausführliche Beschreibung. Weitere Arbeiten zeigen verschiedene Brucherscheinungsformen an Glasfasern, auch im Verbund, nach der Behandlung mit korrosiven Medien /19, 21,70,79,80,91,97/.

Um die Entstehung spiralförmiger Risse an den mit Säure behandelten Glasfasern zu erklären, hat vor allem Wiedemann umfangreiche Untersuchungen durchgeführt /76,77/. Anhand der infolge einer Thermobehandlung eintretenden Eigenschaftsänderungen der Glasfaser sowie der Ätzversuche stellt er ein Modell auf, bei dem angenommen wird, daß durch die unterschiedliche Kontraktion der Oberflächenzonen sowie des Faser-

inneren in den Glasfasern eine wendelartige SiO_2 Struktur vorliegen soll. In jedem Fall aber ist die Auslaugung und Rißbildung in Elementarglasfasern mit einem erheblichen Festigkeitsverlust verbunden /91/.

2.3.3 Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien auf Duroplaste

Grundsätzlich ist die Beständigkeit der Polymerwerkstoffe gegen die Einwirkung unterschiedlicher aggressiver Umgebungsmedien von der chemischen Zusammensetzung, der Struktur, Vernetzungsdichte sowie den Füllstoffzusätzen und deren Zusammensetzung, einerseits und von dem Korrosionsmedium und den Einwirkungsbedingungen andererseits abhängig. Die Korrosionsmedien werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Schädigungswirkungen zwei Gruppen zugeordnet:
a) physikalisch aktive Medien b) chemisch aktive Medien
Physikalisch aktive Medien sind nicht im Stande, mit den Polymerwerkstoffen zu reagieren. Sie verursachen Quellungen bis hin zu Auflösungen und reversible Veränderungen der Eigenschaften der Polymere. Ihr Wirkungsmechanismus beruht auf der Zerstörung der intermolekularen Bindungen. Dadurch steigt die Beweglichkeit der Makromoleküle und damit die Elastizität, während Festigkeit und Härte abnehmen.

Die Beständigkeit der Polymerwerkstoffe gegen physikalisch aktive Medien kann anhand der Polaritäten beider Partner annähernd beurteilt werden. Ebenso kann die Größe der Polarität eines Polymerwerkstoffs und des einwirkenden Mediums beurteilt werden. Ein Maß dafür ist der Löslichkeitsparameter /93/. Chemisch aktive Medien reagieren mit dem Polymerwerkstoff und verändern dessen Eigenschaften irreversibel. Dadurch bedingt ist eine sehr starke Beeinträchtigung der Gebrauchseigenschaften des Polymers. Hochmolekulare Verbindungen können besonders von hydrolytisch wirkenden Medien leicht abgebaut werden. So können auch Polyester von Säuren und Basen hydrolysiert werden /1/. Die Schwachstelle des Polyesterharzes ist die Estergruppe. Aufgrund ihrer Anwesenheit im Makromolekül läßt sich ableiten, daß die glasfaserverstärkten Polyesterharze besonders bei der Einwirkung von alkalisch reagierenden Stoffen zu Spaltung durch Hydrolyse neigen werden. Andererseits ergibt sich aus dem polaren Charakter der Estergruppe eine sehr gute Beständigkeit gegen unpolare Kohlenwasserstoffe.

Der aromatische Kern im Makromolekül des Polyesterharzes erhöht die Beständigkeit gegen Wasser. Noch besser sind dabei Harze, die in ihrem Makromolekül Bisphenol oder Derivate enthalten.

Die Beständigkeit der Polyesterharze gegenüber Säuren ist wesentlich besser als gegen alkalisch reagierende Medien, die den Verbundwerkstoff hydrolisieren können und damit seine mechanischen Eigenschaften ausgeprägt verändern.

Ausgehärtete Epoxidharze gehören zu den Polymerwerkstoffen mit guter Chemikalienbeständigkeit. Ihre Widerstandsfähigkeit ist abhängig von der Art des Härters sowie von der Menge und der Art der Füllstoffe oder anderer Beimengungen.

Säuren können im Epoxidharzsystem eindiffundieren, wobei Reaktionen zwischen Harz und Säure ablaufen können. Dadurch können die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Harzzusammensetzung und den Umgebungsmedien stark beeinflußt werden.

Schwefelsäure dringt verhältnismäßig leicht in Epoxidharze. Die Eindringtiefe ist linear abhängig von der Quadratwurzel der Einwirkzeit der Säure und ist in Bild 2.5 dargestellt /1/.

Die Eindringgeschwindigkeit wird von einer Reihe von Faktoren beeinflußt, z.B. der Säurekonzentration, der Temperatur und der Härtermenge. Im Bild 2.6 ist als Beispiel die Konzentrationsabhängigkeit der Eindringgeschwindigkeit von Schwefelsäure in ein Epoxidharz dargestellt /1/.

Neben der Säurekonzentration, die nicht immer direkt proportional der Schädigungswirkung sein muß, hat auch die Temperatur einen großen Einfluß. Dabei verstärkt sich mit zunehmender Temperatur die Wirkung des Mediums.

Die Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften der Polymerwerkstoffe durch physikalisch oder chemisch aktive Medien ist sehr eng mit der Menge des in das Polymer eindiffundierenden Mediums verbunden. Kann dieses nicht in das Material eindringen, so bleibt der Kontakt bzw. die

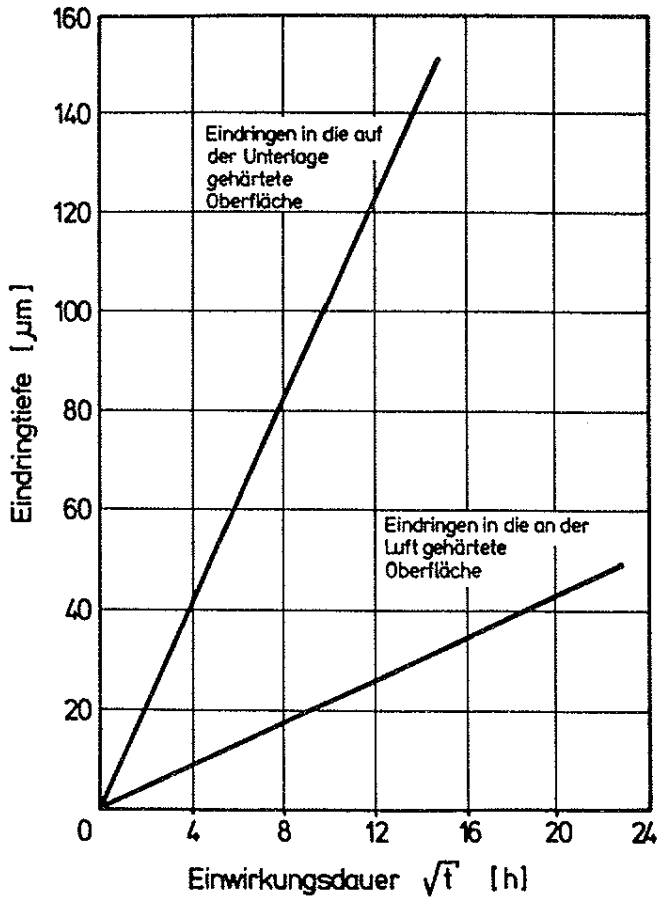


Bild 2.5 Zeitabhängigkeit des Eindringens von Schwefelsäure in Epoxidharze /1/

Reaktion mit dem Polymer auf die Oberfläche beschränkt und seine Eigenschaften werden nicht wesentlich beeinflußt. In den meisten Fällen ist aber die Diffusionsgeschwindigkeit, die mittelbar mit der Temperatur zusammenhängt, der Faktor, der die Kinetik des Abbaus polymerer Werkstoffe bei der Einwirkung eines aggressiven Mediums bestimmt. Der Transport von niedermolekularen Stoffen durch das Polymer beruht hauptsächlich auf aktivierter Diffusion /1/.

Die aktivierte Diffusion ist durch die thermische Bewegung der Makromolekülsegmente bedingt und ein freies Volumen im Polymer, das aufgrund der thermischen Bewegung von Polymerkettensegmenten ständig entstehen und verschwinden kann. Für den Transport im Polymer ist ausreichend Energie erforderlich, um die durch van der Waals Kräfte miteinander verbundenen Polymerketten so weit voneinander zu entfernen, daß das eindiffundierende Molekül des korrosiven Mediums hindurchwandern und

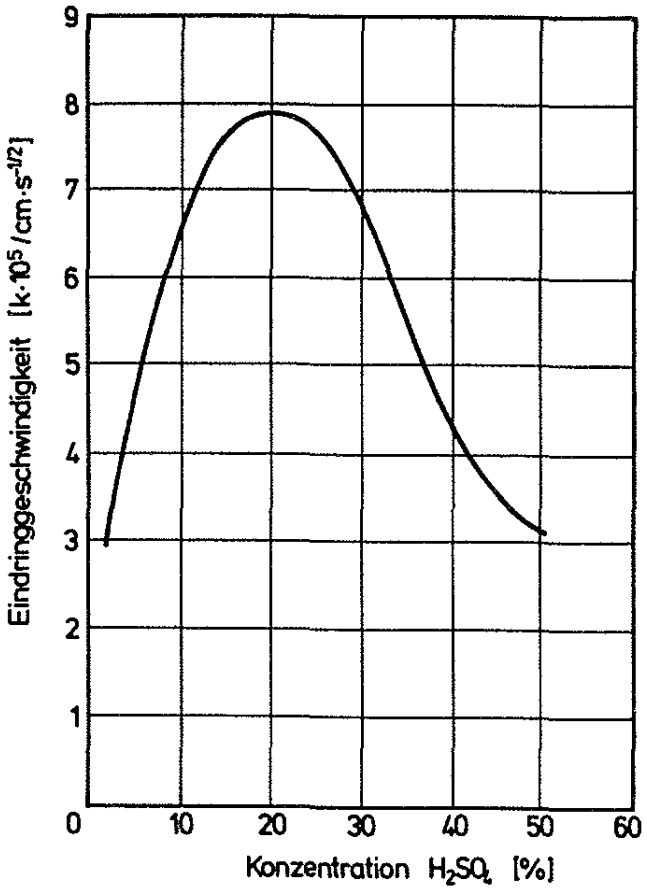


Bild 2.6 Konzentrationsabhängigkeit der Eindringgeschwindigkeit von Schwefelsäure in Epoxidharze /1/

sich ein neues freies Volumen bilden kann. Die zur Diffusion erforderliche Energie steigt mit zunehmender Unbeweglichkeit der Makromoleküle. Die Unbeweglichkeit der Makromoleküle wird durch Anwesenheit von Gruppen, die die Kohäsionsenergie zwischen den Ketten erhöhen oder durch die Vernetzung der Makromoleküle erreicht.

Somit ist der Diffusionskoeffizient hauptsächlich von der Polymerstruktur, der Temperatur, der Molekülgröße und der Aktivität der eindiffundierenden Substanz abhängig.

Die zur Diffusion erforderliche Energie braucht nicht nur durch Temperatursteigerung und größere Wärmezufuhr vergrößert werden, sondern kann auch durch dynamische Beanspruchungen, die Bewegungen innerhalb der Makromoleküle des Polymer erzeugen, vergrößert werden und so durch die innere Wärmeentwicklung die Diffusion des Mediums begünstigen /1/.

2.3.4 Einfluß aggressiver Umgebungsmedien auf glasfaserverstärkte Duroplaste

2.3.4.1 Schädigungen der Grenzfläche Glasfaser-Harz

Der Grenzfläche Glasfaser-Harz bzw. Glasfaser, Haftmittel-Harz kommt bezüglich der Medienbeständigkeit große Bedeutung zu und das Problem der Haftung zwischen Glasfaser und Harz wird auch in vielen Arbeiten diskutiert /22,96,100/.

Gelangt trotz medienresistenter Matrix durch eine schadhafte Stelle oder Risse, auch Mikrorisse im Laminat, aggressives Umgebungsmedium an die Glasfaser, so ist das Fortschreiten des Mediums entlang der Grenzfläche ungleich größer als das langsame Eindiffundieren durch die intakte Matrix.

Dieser Vorgang ist dem Kapillareffekt der Glasfaser, der auch im Laminat zu einem gewissen Grad erhalten bleibt, zuzuschreiben. Durch ein Abschwinden des Harzes während der Aushärtung kann die Kapillarwirkung noch gesteigert werden.

Da die wenigsten Harze eine chemische Affinität zum Glas haben und auch kaum dazu neigen, physikalische Bindungen auszubilden, ist man bestrebt, durch Verwendung von Haftvermittlern, die sowohl mit dem Glas als auch mit der Harzoberfläche Bindungen eingehen können, hier eine Brücke zu schaffen. Dabei ist die Aufgabe zu erfüllen, einerseits die große Glasoberfläche gegen physikalische Einwirkungen, chemische Angriffe und Feuchtigkeitseinwirkungen bei Lagerung zu schützen, andererseits die große Oberfläche der Glasfaser so mit dem Harz zu verbinden, daß eine möglichst vollständige Kraftübertragung erreicht wird.

Wesentlich zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit tragen Silanhaftmittel bei, die unter Ausbildung von Silanolgruppen Wasserstoffbrückenbindungen zur Glasoberfläche herstellen und durch funktionelle Gruppen in der Lage sind, chemische Doppelbindungen (Copolymerisation mit Styrol) mit dem Harz einzugehen. Andere Überlegungen tendieren zu der Vorstellung, daß sich Hydroxylgruppen nicht nur im Inneren des Glases, sondern auch an der Glasoberfläche befinden und somit eine chemische

Bindung des Haftmittels ermöglichen /29/.

Da Schlichten meist in wässriger Phase aufgebracht werden, ist damit zu rechnen, daß die Glasfaser von einem Wasserfilm überzogen wird, den es vollständig zu entfernen selbst im Vakuum und bei hoher Temperatur nicht gelingt. Zudem kann nachträgliche Feuchtigkeitsaufnahme nicht unterbunden werden. Man ist daher bestrebt, diesen nicht ausschließbaren Wasseranteil möglichst gleichmäßig zu verteilen. Es gibt auch die Meinung, daß das Silanhaftmittel nicht direkt mit der Glasfaseroberfläche reagiert, sondern über diese Wasserschicht an das Glas gebunden ist /116/. Durch die wasserabstoßende Wirkung der gebildeten Siloxane bleibt der Wasserfilm als "Hülle" erhalten, die ein elastisches Bindeglied zwischen Glas und Matrix bildet und sich dadurch vorteilhaft auf den Abbau von Spannungen auswirken kann.

Auf der anderen Seite bietet diese atomare Bindung der Grenzfläche Glasfaser-Haftmittel, die auf einer dünnen Wasserschicht aufgebaut ist, einen guten Angriffspunkt für einen hydrolytischen Abbau, bei dem die Wasserstoffbrückenbindungen durch dissoziierte Protonen (H^+-Ionen) des Korrosionsmediums aufgespalten werden.

Die Aggressivität einer Säure ist durch ihr Dissoziationsverhalten gekennzeichnet. Hohe Konzentrationen bedingen nicht unbedingt auch eine große Hydrolysewirkung. Je nach Dissoziationsgrad wird das Optimum durch Wasserzusatz erreicht, der gleichzeitig die Viskosität des Korrosionsmediums verringert.

2.3.4.2 Schädigungen des Gesamtverbundes

Neben den Beständigkeiten der einzelnen Komponenten des Verbundes gegen unterschiedliche Angriffe ist die Chemikalienbeständigkeit der glasfaserverstärkten Harze in entscheidendem Maße von ihrem Aufbau und ihrer Verarbeitung abhängig.

Da aus dem Verbund herausragende oder im Harz ungenügend eingebettete Glasfasern den Transport des Mediums begünstigen und somit die Laminatzerstörung fördern, ist auf eine sorgfältige Verarbeitung zu achten.

Glatte Oberflächen werden dabei durch Glasvliese erzielt. Eine ausreichend dicke Schutzschicht (Gel-coat) aus chemikalienbeständigem Harz bedeckt die äußere Lage des Laminats. Ebenso wichtig wie die Medienbeständigkeit ist die vollständige gute Bindung zwischen Harz und Faser.

Gute Eigenschaften weisen aus Polyvinylester hergestellte Laminate auf, deren Medienbeständigkeit in /98,99/ diskutiert wird.

In der Regel kann die Chemikalienbeständigkeit durch Nachtempern verbessert werden, eine Unterhärtung verschlechtert sie dagegen /30,95/.

Zu schnelle Härtung kann innere Spannungen hervorrufen, die sich in Form der Spannungsrißkorrosion äußern /94/. Bei Polyesterharzen besitzt der Styrolgehalt, der bei der Herabsetzung der Viskosität durch Styrolzusatz zum Harz verändert wird und die Säurezahl des Esters eine große Bedeutung. Ein hoher Styrolgehalt verbessert die Säurebeständigkeit. Jedoch führt überschüssiges Styrol zu einer starken Polymerisationsschwindung und als Folge zu inneren Spannungen, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Die inneren Spannungen verursachen das Ablösen des Harzes von der Faser und lassen so feine Kapillare an den Fasergrenzflächen entstehen, in die das Medium leicht eindringen kann. Das zeigt, daß somit auch Art und Ansatzverhältnis von Katalysator, Härter und Beschleuniger, die für die Reaktionstemperatur verantwortlich sind, einen Einfluß auf Ablösungen haben.

Der wesentlich größere Wärmeausdehnungskoeffizient des Harzes gegenüber dem der Glasfaser führt beim Abkühlen zu Zugspannungen im Harz und Druckspannungen in der Verstärkungsfaser, die sich nach der Größe ihrer Elastizitätsmoduln und der Ausdehnungskoeffizienten proportional einstellen. Diese undefinierten Eigenspannungen sind vom absoluten Glasgehalt sowie Art und Orientierung der Fasern des Verbundes abhängig und um so größer, je höher die Differenz der Harz-Glasfaser Anteile im Laminat ist.

Bei mehreren Füllstoffen im Matrixmaterial ist die volumenbezogene Reaktionswärme geringer, wodurch dann auch die thermischen Eigenspannungen geringer sind.

2.4 Zusammenfassende Bewertung

Es bestehen trotz zahlreicher Untersuchungen noch sehr viele Unklarheiten über den Ablauf von grundlegenden Vorgängen bei der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien auf glasfaserverstärkte Polymerwerkstoffe.

Es können an diesen Werkstoffen bei der Einwirkung aggressiver Medien gewisse Korrosionserscheinungen eintreten. Üblicherweise soll die Polymermatrix die Glasfaser vor dem Einfluß der korrosiven Medien schützen. Die aggressiven Medien können jedoch mit Hilfe der Diffusion in die Polymermatrix eindringen /5,17,18,69/ und Korrosionsvorgänge an Glasfasern hervorrufen. Die Ermittlung der Chemikalienresistenz glasfaserverstärkter Polymerwerkstoffe wird bisher vielfach anhand von Einlagerungsversuchen im Medium vorgenommen, wobei aber dem Verstärkungsmaterial weniger Aufmerksamkeit beigemessen wird /5,12,23,68,69/. Dieses ist aber bei der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften unerläßlich, denn bei der Behandlung von Glasfasern mit aggressiven Umgebungsmedien können die Glasfasern ausgelaugt werden, was schließlich zu einer erheblichen Eigenschaftsverminderung der Faser und zum Bruch des Verbundes führen kann.

In den bisherigen Arbeiten liegen aber nur unzureichende Erkenntnisse über chemische Vorgänge in Glasfasern während des Auslaugprozesses vor, sie widersprechen sich auch teilweise /71-79/.

Über das dynamische Verhalten glasfaserverstärkter Duroplaste bei gleichzeitiger Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien wird in der Literatur kaum berichtet.

Um Schäden in der Anwendung, zum Beispiel durch Spannungsrißbildung oder durch Versagen bei dynamischer Beanspruchung zu vermeiden, ist die Kenntnis des Materialverhaltens in korrosiver Umgebung, sowohl der einzelnen Komponenten als auch des Gesamtverbundes, erforderlich. Insgesamt fehlt eine Analyse, die sich neben den mechanischen Werkstoffeigenschaften auch verstärkt mit den mikrostrukturellen Parametern des Verstärkungsmaterials befaßt.

3 Untersuchte Werkstoffe und verwendete Umgebungsmedien

3.1 Verwendete Werkstoffkomponenten

3.1.1 Glasfasermaterial

3.1.1.1 Glasfasertypen

In der Tabelle 3.1 sind die untersuchten Glasfasertypen mit Richtwerten für die chemische Zusammensetzung und kennzeichnenden Daten zusammengestellt /32/.

	Glasfasertypen					
	E-Glas	modifiziertes E-Glas	C-Glas	R-Glas	D-Glas	E-CR-Glas
Richtwerte in % SiO_2	54,3	keine Angaben des Herstellers[2]	65,0	60,0	74,0	<0,1[2]
Al_2O_3	14,5		} 4,0	25,0	-	
Fe_2O_3	0,5			0,3	0,2	
B_2O_3	7,5		5,0	-	22,5	
CaO	17,5		14,0	9,0	0,5	
MgO	4,5		3,0	6,0	0,2	
BaO	-		1,0	-	-	
TiO_2	0,1		-	0,2	-	
K_2O	} 0,8		8,0	0,1	1,5	
Na_2O			0,5	0,4	1,3	
Dichte [g/cm³]	2,54		2,49	2,50	2,16	
Zugfestigkeit [N/mm²]	2300[1]		3400	3400[1]	2460	
Dielektrizitätskonstante bei 10^6 Hz	6,1		6,8	-	4,0	
E-Modul [N/mm²]	73 000[1]		70 000	87 000[1]	55 000	

[1] Gevetex Texilglas GmbH
[2] Owens Corning Fiberglas

Glasfaserdurchmesser und Abziehgeschwindigkeiten während des Herstellungsprozesses

Typ	d_F	v_{ab}
E-Glas	14,5 µm	--
E-Glas	17,6 µm	--
E-Glas	14,0 µm	21,6 m/s
E-Glas	13,1 µm	47,0 m/s
E-Glas	9,8 µm	66,7 m/s
E-Glas	10,5 µm	--
E-Glas	23,0 µm	--
R-Glas	14,5 µm	--
C-Glas	10,0 µm	--
D-Glas	10,0 µm	--
ECR-Glas	25,6 µm	--

Tabelle 3.1 Untersuchte Glasfasertypen mit Richtwerten für die chemische Zusammensetzung und kennzeichnenden Daten

Die in der Literatur angegebenen Richtwerte für die chemische Zusammensetzung und die mechanischen Eigenschaften verschiedener Glasfasertypen weichen oft voneinander ab und stimmen auch oft nicht mit 100% überein /32,58-64/.

Das E-Glas ist ein alkaliarmes Glas, dessen Bezeichnung von der ursprünglichen Anwendung im elektrotechnischen Sektor stammt. Es handelt sich um ein Kalzium-Alumo-Borosilikatglas. Nach VDE 0334 Teil 1/9.72 ist für elektrische Zwecke nur eine Glasfaser mit weniger als 0,8% Alkalioxidanteil zugelassen.

Ebenso wie das E-Glas findet das modifizierte E-Glas gleiche Verwendung, wobei es sich aber durch geringfügige Modifikationen in der chemischen Zusammensetzung sowie durch höhere Festigkeiten gegenüber dem E-Glas auszeichnet. Über die chemische Zusammensetzung gibt es für modifiziertes E-Glas in der Literatur keine Angaben.

Das C-Glas ist ein alkalihaltiges Glas mit erhöhter Chemikalienresistenz, woher es auch seine Bezeichnung erhalten hat. Es enthält neben Alkalioxiden Borsäure. Die Borsäure bewirkt eine Anhebung der hydrolytischen Beständigkeit.

Das R-Glas ist ein alkaliarmes Glas für hohe mechanische Beanspruchungen auch bei erhöhter Temperatur.

Das D-Glas ist ein alkalihaltiges Glas mit erhöhter Chemikalienresistenz und hoher dielektrischer Permeabilität, d.h. geringer Dielektrizitätszahl.

Die neueren ECR-Gläser zeichnen sich durch einen Boroxidgehalt $<0,1\%$ aus, jedoch gibt es bisher kaum veröffentlichte Arbeiten. Sie werden jedoch für den praktischen Gebrauch angeboten /65/.

3.1.1.2 Probenpräparation

Für alle Glasfaseruntersuchungen werden einzelne Elementarglasfasern präpariert.

Für Korrosionsuntersuchungen und lichtmikroskopische Beobachtungen werden die Elementarglasfasern auf planparallelen Objektträgern fixiert und für mechanische Beanspruchungen auf speziellen Rahmenträgern aufgeklebt.

Bild 3.1 zeigt den Rahmenträger mit einer präparierten Glasfaser. Die Präparation ungeschädigter und geschädigter Glasfasern erfolgt in gleicher Weise und erfordert besonders bei den geschädigten Glasfasern äußerstes Feingefühl.

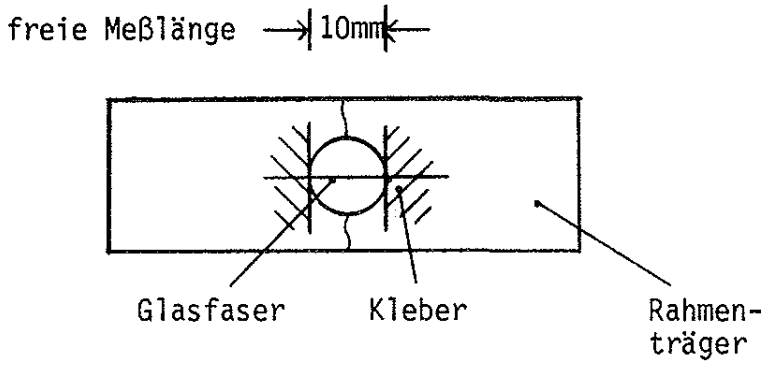


Bild 3.1 Rahmenträger mit aufgeklebter Glasfaser (schematisch)

3.1.2 Glasfaserverstärkte Harze

3.1.2.1 Matrixmaterialien

In der Tabelle 3.2 sind die für die glasfaserverstärkten Duroplaste verwendeten Matrixmaterialien sowie Härter und Beschleuniger zusammengestellt.

Material	Symbol	Bezeichnung	Eigenschaften	Hersteller
Polyester-harze	UP 1	Palatal P6	hochviskos hochreaktiv	BASF - AG Ludwigshafen
	UP 2	Palatal P57-52	mittelviskos hochreaktiv	
	UP 3	Palatal KR 55-54	niedrigviskos mittelreaktiv	
	UP 4	Palatal A 410	hochviskos mittelreaktiv	
Härter	H 1	Interox MEKP-NA1	normal aktiver Kalthärter	Peroxid Chemie Höllriegelskreuth
	H 2	Interox MEKP-HA1	hoch aktiver Kalthärter	
Beschleuniger	B 1	COB-1	Cobaltoctoat 1 Gew.-% Co	
Epoxidharz	EP 1	Lekutherm X 256	hochreaktiv hochviskos	Bayer AG Leverkusen
Härter	H 3	Härter T3	niedrig viskoses Polyamin	

Tabelle 3.2 Verwendete Matrixmaterialien, Härter und Beschleuniger

3.1.2.2 Verstärkungsmaterialien für glasfaserverstärkte Duroplaste

Die verwendeten Verstärkungsmaterialien sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

Material	Symbol	Bezeichnung	Bemerkungen	Hersteller
Textilglas-matten	TGM 1	M 113-10tex-450g/m²	Schlichte, Film-bildner + Silan	Gevetex-Textilglas GmbH, Herzogenrath
	TGM 2	M 123-11 tex-450g/m²		
Gewebe	RG 1	92 155 - 580 g/m²	Roving gewebe Volanfinish I 550	Interglas-Textil GmbH, Ulm
	RG 2	92 162 - 530 g/m²	UD Gewebe Volanfinish I 550	
	GF 1	92 130 - 390 g/m²	Glasfilamentgewebe Volanfinish I 550	

Tabelle 3.3 Verwendete Verstärkungsmaterialien für glasfaserverstärkte Duroplaste

3.1.2.3 Probenherstellung und Aufbau der Laminate

Alle Laminate sind sowohl im Handauflegeverfahren zwischen geschliffenen Glasplatten bzw. Stahlplatten nahezu luftblasenfrei als auch im Preßverfahren gefertigt worden. Um etwaige durch die Mattenherstellung bedingte Faserausrichtungen weitgehend auszuschließen, werden bei der Mattenlaminatfertigung immer die einzelnen Lagen in der Verstärkungsebene jeweils um 90° zueinander gedreht.

Bei den Gewebelaminaten werden die Gewebelagen symmetrisch zur Mittelebene des Laminats angeordnet. Gleiches gilt für die Mischlaminate, wobei hier darauf geachtet wird, daß die äußeren Lagen jeweils aus einer Textilglasmatte bestehen.

Für die Polyesterharze wird folgender Harzansatz benutzt:

100 Gew.-Teile	2 Gew.-Teile	0,2 Gew.-Teile
UP-Harz	Härter	Beschleuniger

Für die Epoxidharze wird folgender Harzansatz benutzt:

100 Gew.-Teile	25 Gew.-Teile
EP-Harz	Härter

Die Laminate mit einer ungesättigten Polyesterharzmatrix werden nach 24 Stunden aus den Platten entformt und anschließend 24 Stunden bei

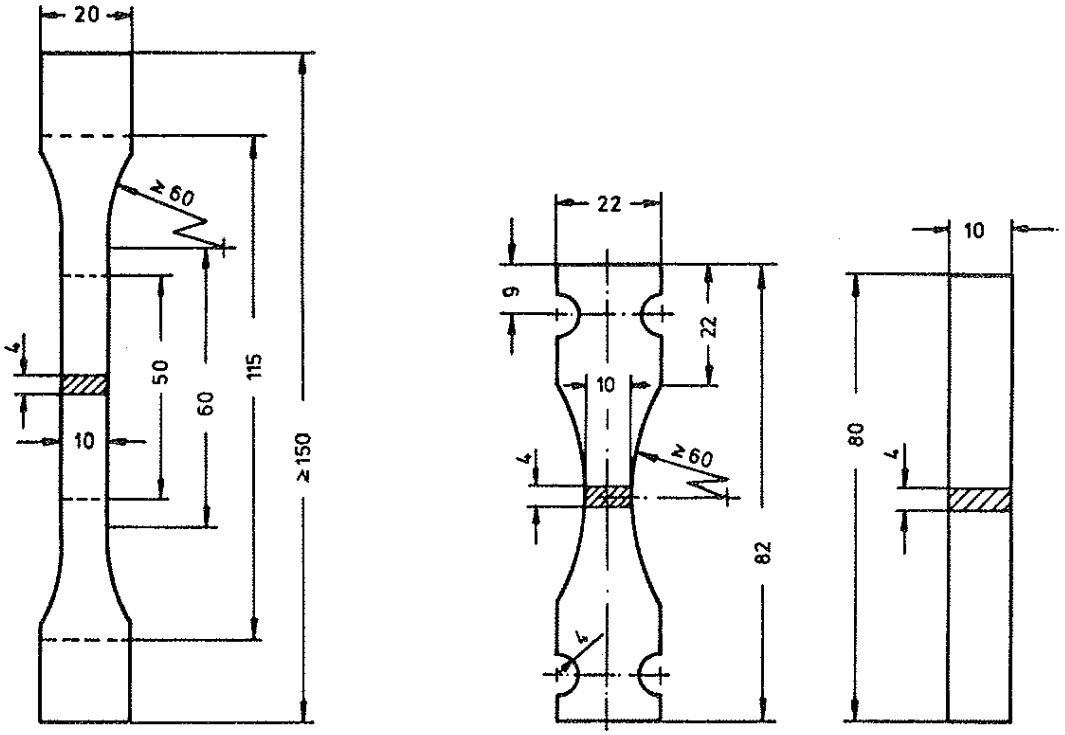
80°C nachgehärtet. Der Aushärtegrad, der hierbei mittels Reststyrolanalyse bestimmt wird, liegt bei 99,9%.

Die Laminate mit einer Epoxidharzmatrix werden ebenfalls nach 24 Stunden aus den Platten entformt und anschließend 10 Stunden bei 80°C nachgehärtet.

Aus den Laminaten werden mit einer Diamanttrennscheibe Probekörper in Anlehnung an die DIN-Normen für die einzelnen Prüfungen gesägt und zum Teil auch gefräßt.

DIN 53455: Zugbeanspruchung
DIN 53452: Biegebeanspruchung
DIN 53449: Spannungsrißverhalten
DIN 53100: Sinusförmig schwingende Beanspruchung im Zugschwellbereich
DIN 53442: Dauerschwingversuch im Biegebereich

Im Bild 3.2 sind die für die jeweiligen Prüfungen verwendeten Probekörper dargestellt.



Zugversuch DIN 53455 Spannungsrißprüfung DIN 53449 Zugschwellversuch DIN 53100	Wechselbiege – versuch DIN 53442	Biegeversuch DIN 53452

Bild 3.2 Verwendete Probekörper und Abmessungen

Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die untersuchten glasfaserverstärkten Duroplaste sowie das Versuchsprogramm.

		Verstärkungsmaterial	Harz	Härter	Beschleuniger	φ [%]	σ_{zB} [N/mm²]	E-Modul [N/mm²]	Versuchsprogramm
Mattenlaminate	M 1	M 113 - 10 tex - 450 g/m²	Palatal A 410	Interox MEKP-HA1	COB-1	25	79	7 250	Schallemission
	M 2	M123 - 11 tex - 450 g/m²	Palatal P6	Interox MEKP-NA	COB-1	28	85	7 500	Spannungsrißprüfung
	M 3	M123 - 11 tex - 450 g/m²	Lekutherm X256	T3	-	28	88	7 400	Spannungsrißprüfung
	M 4	M113 - 10 tex - 450 g/m²	Palatal P 57-52	Interox MEKP-NA1	COB-1	25	85	7 200	Zugschwellversuch
	M 5	M113 - 10 tex - 450 g/m²	Palatal KR 5564	Interox MEKP NA1	COB-1	27	86	7 450	Wechselbiegeversuch
Gewebelaminate	G 1	92 155 - 580 g/m²	Palatal P6	Interox MEKP NA1	COB-1	45	175	14 600	Spannungsrißprüfung
	G 2	92 155 - 580 g/m²	Lekutherm X 256	T3	-	42	190	11 400	Spannungsrißprüfung
	G 3	92 162 - 530 g/m²	Palatal P 57-52	Interox MEKP NA1	COB-1	45	180	12 000	Zugschwellversuch
	G 4	92 130 - 390 g/m²	Palatal KR 55-54	Interox MEKP NA1	COB-1	50	216	14 450	Wechselbiegeversuch
Misch-laminate	MG1	M123 - 11 tex - 450 g/m² 92 155 - 580 g/m²	Palatal P6	Interox MEKP NA1	COB-1	40	120	11 400	Spannungsrißprüfung
	MG2	M123 - 11 tex - 450 g/m² 92 155 - 580 g/m²	Lekutherm X 256	T3	-	36	180	11 100	Spannungsrißprüfung

Tabelle 3.4 Untersuchte glasfaserverstärkte Duroplaste und Versuchsprogramm

3.2 Verwendete Umgebungsmedien

3.2.1 Destilliertes Wasser

In einfach-destilliertem Wasser werden nur an einzelnen Elementarglasfasern Untersuchungen durchgeführt.

3.2.2 Säuren

Zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Glasfasern und glasfaserverstärkten Duroplasten werden Salzsäure und Schwefelsäure mit 1%-iger bis 5%-iger Konzentration verwendet.

4 Experimentelle Einrichtungen Versuchsdurchführung und Auswertung

4.1 Experimentelle Einrichtungen für mechanische und chemische Beanspruchungen

4.1.1 Statische Beanspruchungen

4.1.1.1 Faserprüfmaschine für kleine Lasten

Die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Elementarglasfasern werden an einer speziellen Faserprüfmaschine gemessen. Bild 4.1 zeigt schematisch den Aufbau dieser Prüfmaschine. Es handelt sich um das Modell Instron 1026. Diese elektronische Zugprüfmaschine zeichnet sich durch

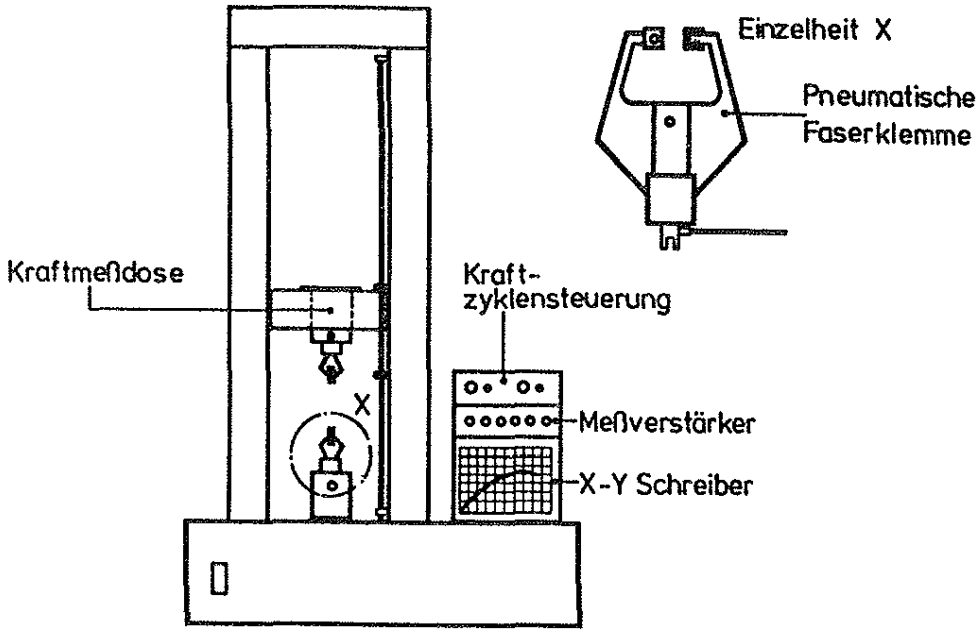


Bild 4.1 Aufbau der Faserprüfmaschine (schematisch)

druckluftgesteuerte pneumatische Faserklemmen sowie durch eine Kraftmeßdose für sehr kleine Kräfte, unterhalb von 1 N, aus. Damit ist es möglich einzelne Elementarglasfasern mit einem mittleren Faserdurchmesser zwischen 9 µm und 24 µm zu prüfen. Die maximale Belastbarkeit der Prüfmaschine liegt bei 5000 N. Die Einrichtung zur Diagrammaufzeichnung erlaubt die Wiedergabe des Verlaufs der Kraftänderung in Abhängigkeit von der Probenverlängerung, sowie in Abhängigkeit von der Zeit. Das bewegliche Querjoch der Prüfmaschine wird durch einen

Synchronmotor angetrieben und erlaubt konstante Abzuggeschwindigkeiten zwischen 50 mm/min und 500 mm/min, wobei sich die Geschwindigkeiten 10-fach, bzw. 100-fach untersetzen lassen. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt für alle Versuche 5 mm/min. Die Einspannlänge (freie Meßlänge) der Glasfasern beträgt 10 mm. Die Verlängerung der Probe wird über den Traversenweg gemessen, wodurch sich dann der Elastizitätsmodul bestimmen läßt.

4.1.1.2 Universalprüfmaschine für Verbundwerkstoffprüfungen

Zug- und Biegeversuche werden an einer elektronischen Universalprüfmaschine durchgeführt. Die Prüfmaschine vom Typ Zwick 1474 ist zusätzlich mit einer Temperierkammer ausgerüstet. Als Probenfassungen für Zugversuche werden Keilspannköpfe verwendet. Sie wirken selbsthemmend durch Kerbwirkung und erzeugen eine Anfangsklemmkraft durch vorgespannte Federn. Der obere Einspannkopf ist mit dem elektronischen Kraftmeßsystem

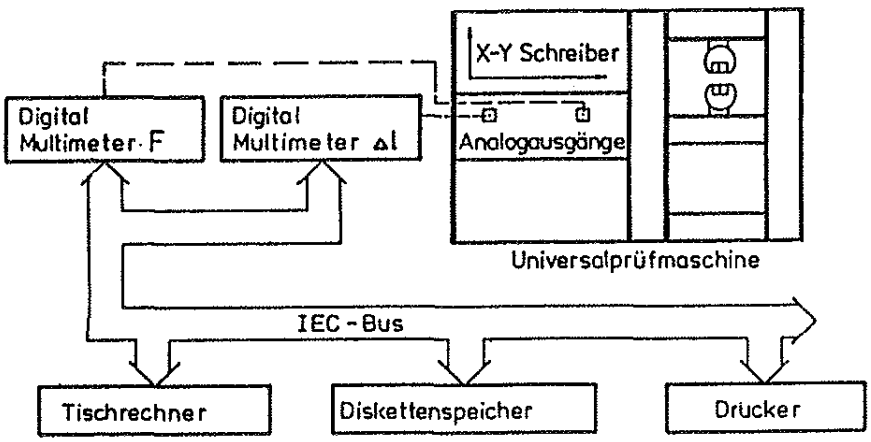


Bild 4.2 Blockschaltbild der Universalprüfmaschine mit Auswerteeinheiten

das ein zur Kraft proportionales elektrisches Spannungssignal liefert und von einem Kraft-Weg Schreiber registriert wird, verbunden. Der untere Einspannkopf ist mit dem Querjoch verbunden, das über einen mechanischen Spindelantrieb mit konstanter Geschwindigkeit auf und ab bewegt

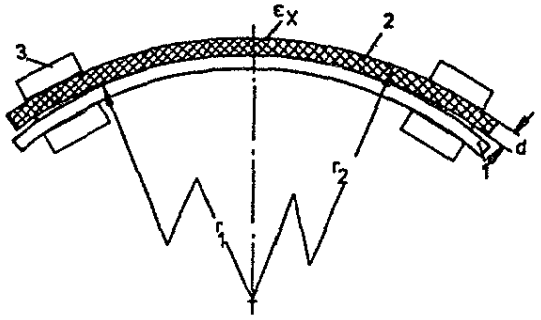
werden kann. Für die Biegeversuche wird ein Dreipunktbiegegehänge in die Universalprüfmaschine eingebaut. Die Messung der Probenverlängerung beim Zugversuch und der Probendurchbiegung beim Biegeversuch erfolgt über ein induktives Dehnmeßgerät an den Probekörpern. Die Meßwerte werden über einen Analog-Digital Wandler einem Tischrechner zugeführt und während des Versuchs auf einer Diskette gespeichert (Bild 4.2).

4.1.1.3 Spannungsrißprüfung

Die Untersuchungen zum Spannungsrißverhalten dienen dazu, den Einfluß von chemischen Umgebungsmedien auf Polymerwerkstoffe zu erkunden.

Das Spannungsrißverhalten der glasfaserverstärkten Duroplaste wird anhand des Biegestreifenverfahrens unter zeitlich konstanter Dehnung beurteilt. Das Verfahren eignet sich vorzugsweise zur Prüfung von Polymerwerkstoffen mit wenig zeitabhängigen Kriechmoduln.

Durch die Verwendung von Biegeschablonen mit unterschiedlichem Krümmungsradius werden bei konstanter Probendicke unterschiedliche Randfaserdehnungen an der Probenaußenschicht erzielt. Es sind Randfaserdehnungen zwischen 0,36% und 0,79% möglich.



1 Schablone
2 Probekörper
3 Klemmen
r_1 Krümmungsradius der Schablone
r_2 Krümmungsradius der Probe

Bild 4.3 Biegeschablone mit aufgespannter Probe (schematisch)

Bild 4.3 zeigt eine verwendete Biegeschablone mit aufgespanntem Probekörper für Spannungsrißuntersuchungen.

Die Schablonen müssen aus gegenüber dem aggressiven Prüfmedium resistentem Material sein. Dazu dient ein nichtrostender V4A-Stahl. Zum Aufspannen der Probekörper auf die Biegeschablonen nach Bild 4.3 werden Klammern, die ebenfalls aus V4A-Stahl gefertigt sind, verwendet. Die Maße der Klammern sind so gewählt, daß ein vollständiges Anliegen des Probekörperlängenbereichs zwischen den Klammern an die Schablone gewährleistet ist. Die Lagerung der aufgespannten Probekörper erfolgt in genügend dicht verschließbaren Glasgefäßen. Als Prüfmedium werden eine 1%-ige und eine 5%-ige Schwefelsäure verwendet.

4.1.2 Dynamische Beanspruchungen

Das Verhalten von Werkstoffen bei schwingender Beanspruchung wird in Dauerschwingversuchen untersucht. Dabei unterscheidet man die in Bild 4.4 angegebenen Beanspruchungsfälle.

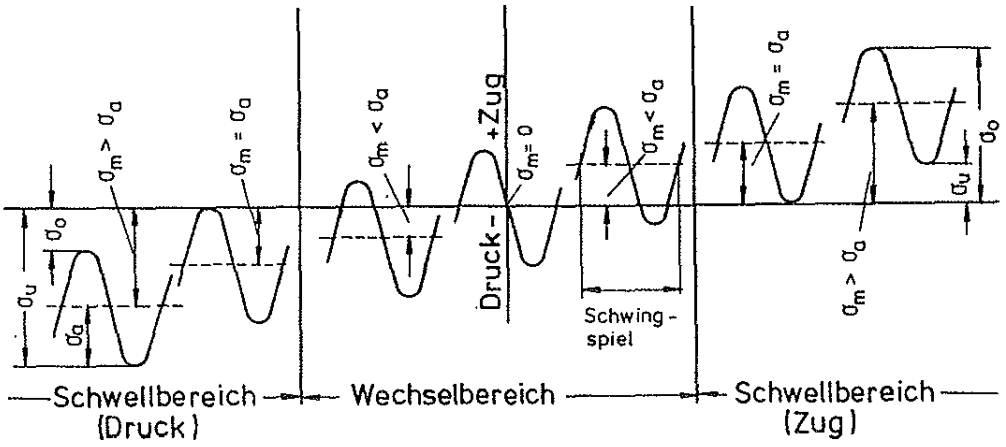


Bild 4.4 Bereiche der Dauerschwingbeanspruchung

Den Probekörpern wird ein sinusförmiger Beanspruchungsverlauf aufgezwungen. Dabei kann mann zwischen drei Beanspruchungsarten unterscheiden /56/, je nachdem, ob die aufgezwungene und zeitlich konstant gehaltene Beanspruchung eine Kraft oder eine Verformung ist, oder ob der Probekörper mit einer bestimmmten gleichbleibenden Arbeit beaufschlagt wird.

4.1.2.1 Servohydraulischer Pulser

Für die Durchführung von Dauerschwingversuchen im Zugschwellbereich eignen sich Maschinen mit einer elektrohydraulischen Folgeregelung. Die elektronische Ausrüstung gestattet, alle Regulierungen des Versuchsablaufs vollautomatisch vorzunehmen.

Die Schwingversuche im Zugschwellbereich werden an einem servohydraulischen Pulser der Fa.Schenck vorgenommen. Der Aufbau eines Hydropuls-Kanals für Kraftregelung ist im Bild 4.5 dargestellt.

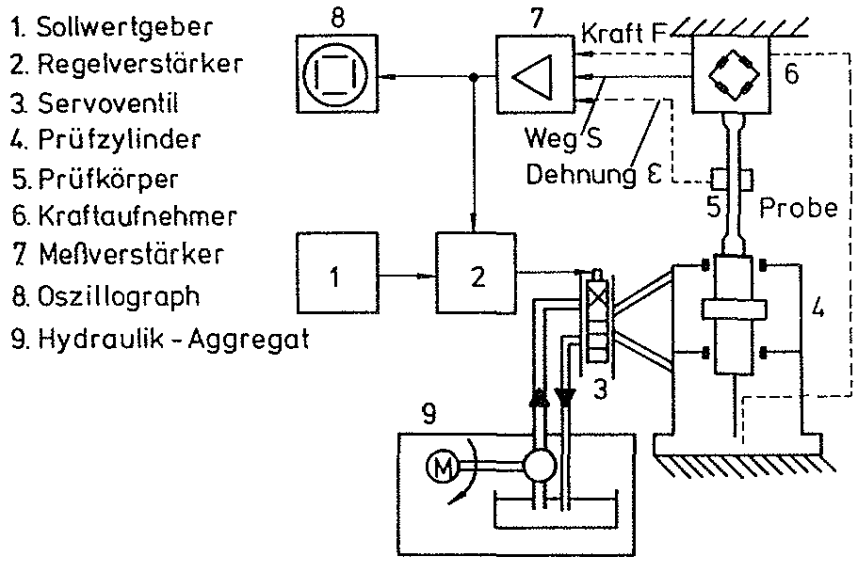


Bild 4.5 Schema zum servohydraulischen Pulser

Durch das elektrohydraulische Servoventil 3 wird das von einem Hydraulik-Aggregat 9 erzeugte Drucköl dem doppelt wirkenden Prüfzylinder 4 zugeführt, der den Prüfkörper 5 beansprucht. Die Prüfkraft wird von einem Meßsystem, bestehend aus Kraftaufnehmer 6 und Meßverstärker 7 in eine elektrische Spannung umgeformt, die der Prüfkraft proportional ist und beispielsweise mit einem Oszilloskop 8 sichtbar gemacht werden kann. Die Meßgröße (Istwert) wird im Regelverstärker 2 mit der vom Sollwertgeber 1 kommenden Führungsgröße (Sollwert) verglichen. Die Differenz zwischen Istwert und Sollwert wird verstärkt und dem Servoventil 3 als Stellsignal zugeführt.

Sollwertvorgabe 1, Regelverstärker 2, Servoventil 3, Zylinder 4, Prüfkörper 5, Kraftaufnehmer 6 und Meßverstärker 7 bilden einen geschlossenen Regelkreis. Die Nennkraft des Zylinders beträgt maximal 40 kN.

4.1.2.2 Wechselbiegemaschine

Die Dauerschwingversuche im Wechselbereich werden mit einer Kleinlast-Wechselbiegemaschine Typ 1023 der Fa. Schenck durchgeführt. Im Bild 4.6 ist das Funktionsprinzip der Prüfmaschine schematisch dargestellt.

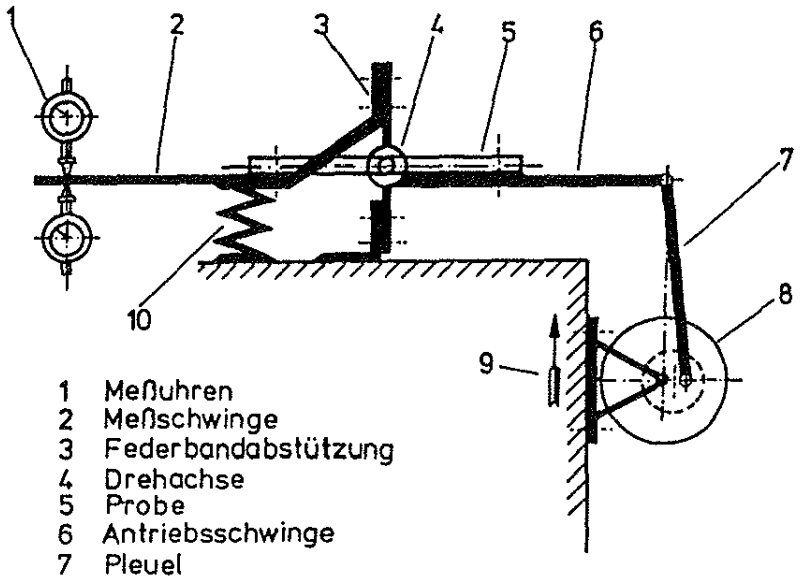


Bild 4.6 Funktionsprinzip der Kleinlast-Wechselbiegemaschine

Es besteht die Möglichkeit, die Motordrehzahl der Maschine stufenlos zu verändern und somit unterschiedliche, niedrige Schwingspielfrequenzen zwischen 5 Hz und 25 Hz einzustellen. Frequenz und Schwingspielzahl sind jederzeit ablesbar.

Durch einen Exzenter 8 erfolgt bei stehender Maschine die Einstellung der Verformungsamplitude. Mit Hilfe eines Pleuels 7 erfolgt die Übertragung des Exzenterhubs auf die Antriebsschwinge 6. Diese dreht sich um eine senkrecht zur Probenachse liegende, auf Höhe der neutralen Faser der Probe befindlichen Achse. Die Probe 5 wird so einjustiert, daß die neutrale Faser des Probekörpers stets in der Drehachse 4 der Antriebsschwinge 6 liegt. Unter der Meßschwinge 2 befindet sich eine Zug-Druck Meßfeder. Diese setzt der Durchbiegung des Probekörpers einen definierten Widerstand entgegen. Zur Messung der aus dem Biegemoment resultierenden Biegekraft wird der Federweg von dem Hebelarm der Meßschwinge vergrößert angezeigt. Oberhalb und unterhalb des Hebelarmendes befinden sich zwei Feinmeßuhren 1, die durch Abtasten die vertikale Wegänderung im Zug- und Druckbereich ermitteln.

Für dynamische Prüfungen bei gleichzeitiger Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien erfolgt das Einspannen der Proben innerhalb einer kleinen Wanne (Bild 4.7). Diese kann mit verschiedenen korrosiven Medien ge-

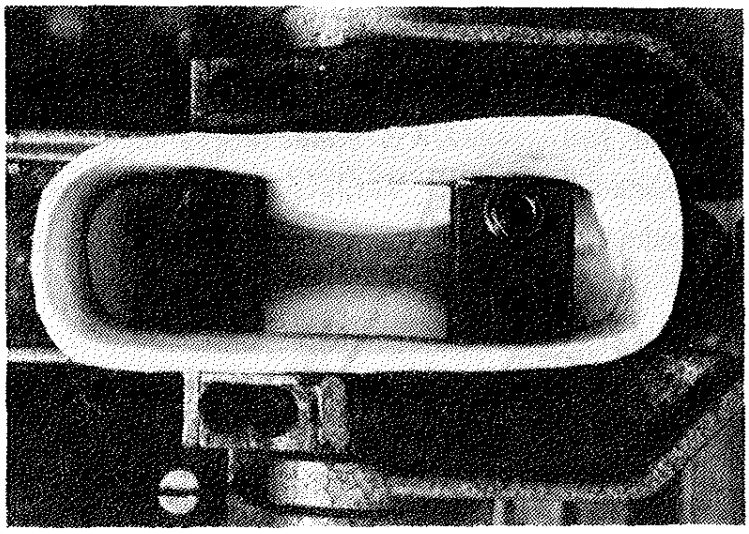


Bild 4.7 Position der Wanne mit eingespanntem Probekörper zur Aufnahme korrosiver Medien

gefüllt werden, so daß ein allseitiges Umspülen der Probe während des Versuchs gesichert ist. Die Wanne besteht aus Silikonkautschuk. Dieses Material zeichnet sich durch Elastizität und Säurebeständigkeit aus, so daß weder ein Anteil des eingestellten Biegemoments auf die Wanne über-

tragen wird, noch chemische Reaktionen zwischen Medium und Wannenmaterial stattfinden. Im Bereich der vier Einspannschrauben sind im Wannenboden Metallplätchen eingelassen, die nach Fixierung der Proben eine mögliche Federwirkung durch die gummielastische Beschaffenheit des Silikonkautschuks zwischen Probekörper und Aufspannplatte verhindern. Die Montage der Platte hat somit keinen Einfluß auf die Prüfbedingungen.

4.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

4.2.1 Thermische Behandlungen der Glasfasern

Eine thermische Vorbehandlung an Glasfasern soll den Einfluß der Temperung auf das Niveau der Festigkeiten und Elastizitätsmoduln erfassen. Dazu werden Glasfasern in einem Ofen stetig bis auf Temperaturen zwischen 450°C und 700°C erwärmt. Die erreichte Temperatur wird 1 Stunde lang beibehalten. Schließlich erfolgt eine langsame Abkühlung über mehrere Stunden (Bild 4.8).

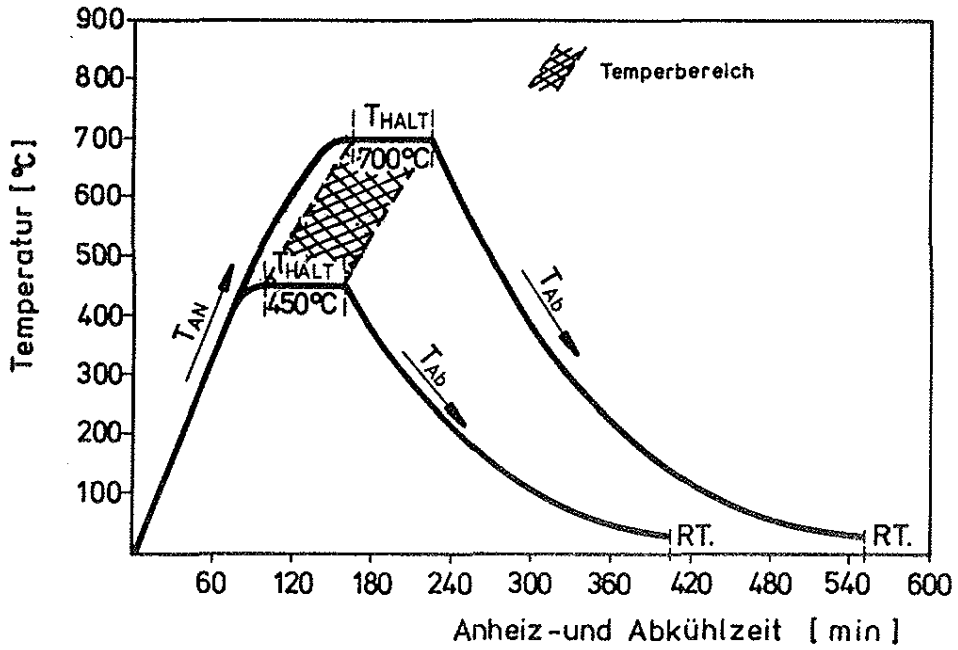


Bild 4.8 Anheiz- und Abkühlkurven

4.2.2 Glasfasern in aggressiven Umgebungsmedien

Die für die Korrosionsuntersuchungen verwendeten Glasfasern haben Nenndurchmesser zwischen 9 µm und 24 µm. Auftretende Schwankungen in den o.g. Parametern während des Herstellungsprozesses machen eine statistische Durchmesserbestimmung erforderlich. Dazu wird der längenbetonte mittlere Faserdurchmesser unter einem Durchlichtmikroskop bestimmt. Es werden jeweils die mittleren Faserdurchmesser angegeben.

Da zusätzlich ein Einfluß der Schlichte auf die Auslaugung und Rißbildung in Elementarglasfasern zu erwarten ist, wird an einigen Glasfasern die Schlichte extrahiert. Dazu werden die Glasfasern mit einem Lösungsmittel abgewaschen. Der Lösungsprozeß erfolgt in einem Acetonbad und dauert 48 Stunden bei Raumtemperatur.

Anschließend werden die Glasfasern aggressiven Medien ausgesetzt.

Die Lagerung in aggressiven Medien erstreckt sich bis zu 300 Stunden und erfolgt in Salzsäure, Schwefelsäure und destilliertem Wasser.

Zu erwartende Änderungen der mechanischen Eigenschaften der Elementarglasfasern werden durch Zugversuche ermittelt, bei denen Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Behandlungszeit und der Temperung der einzelnen Glasfasertypen ermittelt werden.

4.2.3 Glasfaserverstärkte Duroplaste in aggressiven Umgebungsmedien

4.2.3.1 Statische Beanspruchungen

Für Spannungsrißuntersuchungen werden die auf den Biegeschablonen aufgespannten Probekörper 24 Stunden in 1%-iger und 5%-iger Schwefelsäure gelagert. Es werden Matten-, Gewebe- und Mischlaminate geprüft.

Beurteilungskriterien für das Spannungsrißverhalten von glasfaserverstärkten Duroplasten sind die Rißkonfiguration, die spezifische Rißlänge, d.h. die Summe der Einzelrißlänge pro Flächeneinheit und die Anzahl der Risse.

Zusätzlich wird die noch ertragbare Restzugfestigkeit sowie die Änderung des Elastizitätsmoduls der Proben durch die Spannungsrißbildung im Vergleich zu den Proben ohne Medieneinfluß untersucht.

Weitere Einlagerungsversuche an Mattenlaminaten dienen zur Ermittlung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Probenmaterials von der Säurekonzentration, der Einlagerungszeit und der Temperatur.

4.2.3.2 Dynamische Beanspruchungen

Sämtliche Versuche im Zugschwellbereich werden bei Normklima 23/50 durchgeführt, nachdem das Probenmaterial zuvor zwischen 3 Wochen und 9 Wochen in 5%-iger Salzsäure bzw. 5%-iger Schwefelsäure lagerte.

Zur Beurteilung werden der Elastizitätsmodulabfall, Restfestigkeiten, Rißdichte und das Bruchverhalten korrosiv geschädigter Proben in Abhängigkeit vom Laminataufbau, dem Umgebungsmedium und der Einlagerungsdauer im Vergleich untereinander und zu ungeschädigten Proben herangezogen.

Für jedes der zu untersuchenden Laminate werden Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul aus dem Kurzzeitzugversuch ermittelt. Anhand dieser Werte werden die Belastungshöhen für die Zugschwellbeanspruchungen festgelegt. Die Oberspannung wird für das UD-Gewebelaminat mit $0{,}3 \cdot \sigma_{zB}$ festgelegt und für das Mattenlaminat mit $0{,}5 \cdot \sigma_{zB}$. Die Unterspannung wird in beiden Fällen zu Null gewählt. Damit ergibt sich, daß die Mittelspannung σ_m, die während des dynamischen Versuchs als Vorspannung wirkt, der Amplitude σ_a entspricht (vgl. Bild 4.4). Mit Rücksicht auf die bei schwingender Beanspruchung entstehende Eigenerwärmung der Proben wird eine Prüffrequenz von 10 Hz eingehalten und die Probekörper werden mit Kühlluft angeblasen.

Von jedem Laminattyp werden Probekörper mit konstanter Spannungsamplitude bis zu $5 \cdot 10^5$ Schwingspielen (UD-Gewebelaminat) bzw. $1 \cdot 10^5$ Schwingspielen (Mattenlaminat) belastet. Es werden nach dem ersten Schwingspiel und nach jeweils N Schwingspielen das Spannungs-Dehnungs Diagramm

aufgenommen und daraus die verschiedenen Elastizitätsmoduln, gegeben durch die Tangente im Nullpunkt, sowie die Restbruchfestigkeiten ermittelt. Ferner wird die Rißdichte in der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Lastspielzahl bestimmt.

Aus dem E-Modulverhältnis E_N/E_0, dem Spannungsverhältnis σ_{zBN}/σ_{zB} in Abhängigkeit von der Lagerungszeit und der Rißdichte kann man auf das Ausmaß der Schädigung, die der Probekörper erfährt, schließen.

Die Dauerschwingversuche im Wechselbiegebereich finden ohne Vorspannung statt ($\sigma_m=0$). Die maximalen Biegespannungen entsprechen somit den Spannungsausschlägen. Versuchsparameter stellen Belastungshöhe, Umgebungsmedium und Probenwerkstoff dar.

Die Belastungshöhe im Wechselbiegeversuch wird anhand der im statischen Biegeversuch ermittelten Biegefestigkeit für Matten- und Gewebelaminate festgelegt. Sie soll etwa ein Drittel der Biegefestigkeit betragen. Die Untersuchungen werden bei wechselndem Probenmaterial und Umgebungsmedium in sechs Laststufen, d.h. mit bis zu sechs unterschiedlichen Anfangsspannungsausschlägen vorgenommen.

Da ein eindeutiger Versagenspunkt bei glasfaserverstärkten Polymerwerkstoffen nicht immer feststellbar ist, wird als erstes Schädigungskriterium ein 10%-iger Spannungsabfall bezogen auf den Anfangsspannungsausschlag der verschiedenen Lastfälle gewählt und in Abhängigkeit von der Schwingspielzahl registriert.

An den Proben im korrosiven Umgebungsmedium wird der Dauerschwingversuch bis zum Bruch, der das zweite Schädigungskriterium darstellt, fortgesetzt und die Bruchschwingspielzahl registriert.

Ausgewertet werden Spannungslaufkurven, Wöhlerkurven, Schadenslinien und das Temperaturverhalten der Proben während dynamischer Beanspruchung.

4.3 Schallemissionsmessungen

4.3.1 Meßprinzip

Die Schallemission ist der Schall der von Werkstoffen bei Belastung abgegeben wird. Sie wird durch plötzliche Freisetzung von Energie aus einer örtlich definierten Quelle in einem Stoff erzeugt.

Bei der Mikrorißbildung in belasteten glasfaserverstärkten Polymerwerkstoffen wird die elastisch gespeicherte Deformationsenergie zur Bildung von Bruchflächen, für plastische Verformungen in der Bruchzone und zur Anregung elastischer Schallwellen verbraucht.

Elastische Schallwellen breiten sich in einem Werkstoff und entlang seiner Oberfläche aus, bis sie infolge der inneren Reibung vollständig gedämpft sind. Ein an der Probenoberfläche angebrachter Schallemissionwandler setzt die Schallwellen in ein elektrisches Signal um.

4.3.2 Versuchseinrichtung

Im Bild 4.9 ist ein Blockschaltbild der verwendeten Anlage zur Messung der Schallemission dargestellt. Es handelt sich um ein Gerät der Firma Brüel & Kjaer.

Die Meßeinrichtung besteht aus einem piezoelektrischen Schallemissionsaufnehmer, einem Vorverstärker, einem Breitbandverstärker, einem Impulsanalysator sowie 3 X-Y Schreibern. Die Schreiber zeichnen die Spannungs-Dehnungs Diagramme, die Schallemmissions-Dehnungs Diagramme und die Impulssummen-Dehnungs Diagramme auf.

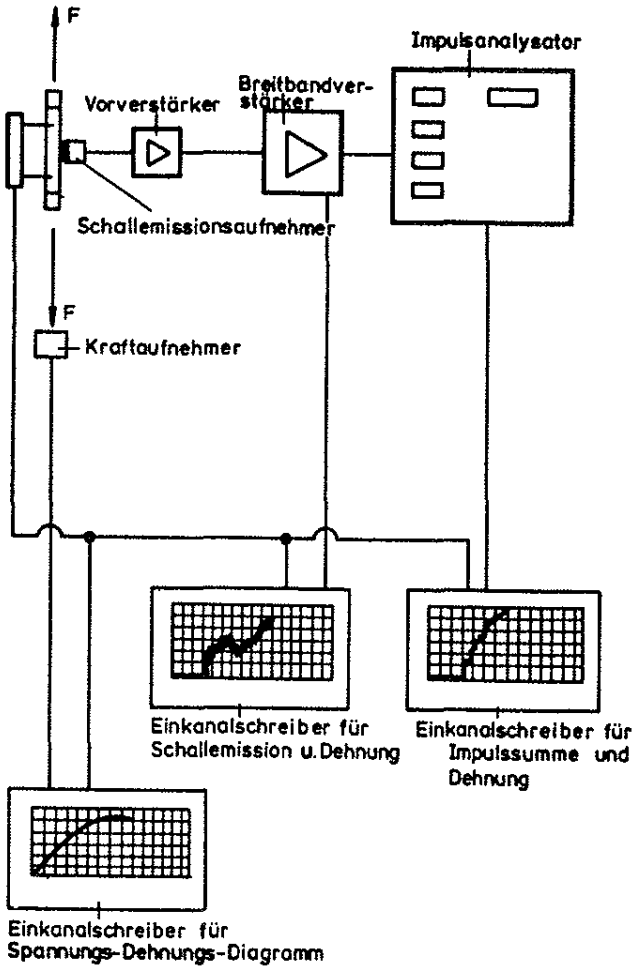


Bild 4.9 Blockschaltbild zur Schallemissionsmessung

4.3.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Ankopplung des Schallemissionsaufnehmers an den Probekörper erfolgt über ein Silikonfett. Dabei wird der Aufnehmer über Klemmen fest mit dem Probekörper verbunden, so daß er die Schwingungen der Probenoberfläche exakt mitmacht und bezüglich der Richtungsselektivität optimale Bedingungen erreicht werden.
Um zu einer eindeutigen Zuordnung der Schallemissionssignale zu gelangen, ist die auf die Probe einwirkende Kraft und die Probenverlängerung mit aufzuzeichnen.

Im allgemeinen treten Matrixrisse schon im Anfangsstadium der Belastung auf, sie erzeugen Ereignisse mit kleiner Amplitude bei hoher Eigenfrequenz. Die Erhöhung der Belastung im Zugversuch führt zu noch stärkerer

Matrixschädigung und zur Schichtentrennung. Hierbei treten zwar weniger Ereignisse auf, jedoch sind ihre Amplituden meist größer. Vor dem Versagen des Materials werden durch Faserrisse Ereignisse mit sehr großer Amplitude und hoher Frequenz hervorgerufen.

Ausgewertet werden die Schallintensitäten und die Impulssummenkurven, die Aufschluß über das unterschiedliche Schädigungsverhalten der Probekörper in Luftumgebung und in korrosiver Umgebung geben sollen.

4.4 Mikroskopie der untersuchten Werkstoffe

4.4.1 Mikroanalyse an Elementarglasfasern

4.4.1.1 Meßprinzip

Bei Abrastern einer Probe durch den Primärstrahl (PE) in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kommt es neben der Emission von Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RE), die zur Bilderzeugung verwendet werden können (Bild 4.10), auch zu anderen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie. Es werden z.B. Röntgenquanten und Augerelektronen emittiert.

Durch die energiereichen Primärelektronen (10 keV bis 20 keV) werden Elektronen aus inneren Schalen, z.B. K-, L- oder M-Schale, aus dem Atom herausgeschlagen. Die freien inneren Schalen werden sofort durch Elektronen aus den äußeren Bahnen aufgefüllt. Die dabei freigesetzte Energie wird als Röntgenquant emittiert (Bild 4.11). Springt ein angeregtes Elektron von der zweiten, der L-Schale, auf einen freien Platz der ersten Schale, der K-Schale, so entsteht die sog. K_α-Linie. Springt das Elektron von der dritten, der M-Schale auf die erste Schale, dann entsteht die sog. K_β-Linie, usw. Die Röntgenstrahlung besteht aus dem kontinuierlichen Bremsspektrum und dem elementespezifischen Linienspektrum, welches zur Elementeidentifizierung sowie zur Konzentrationsbestimmung herangezogen wird.

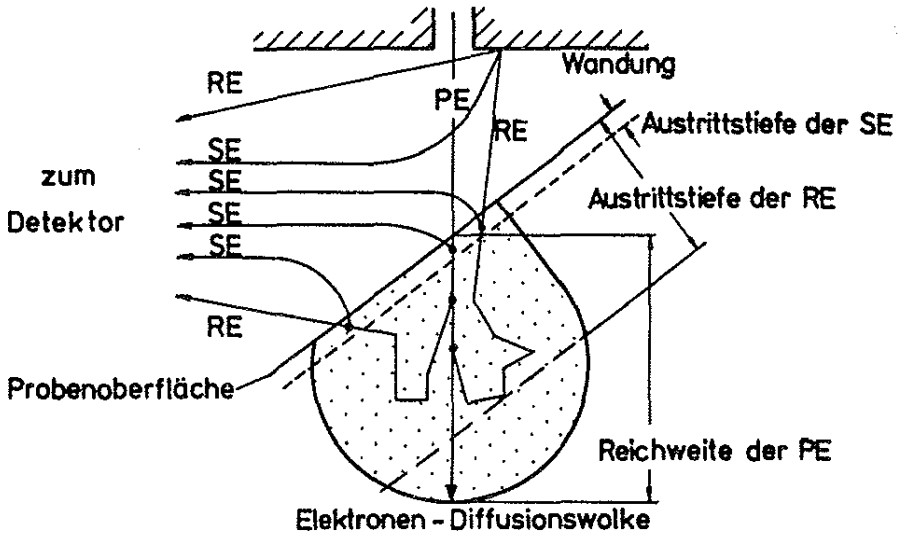


Bild 4.10 Schematische Darstellung der Probenanregung mit einem Primärelektronenstrahl (PE), (SE-Sekundärelektronen, RE - Rückstreuelektronen)

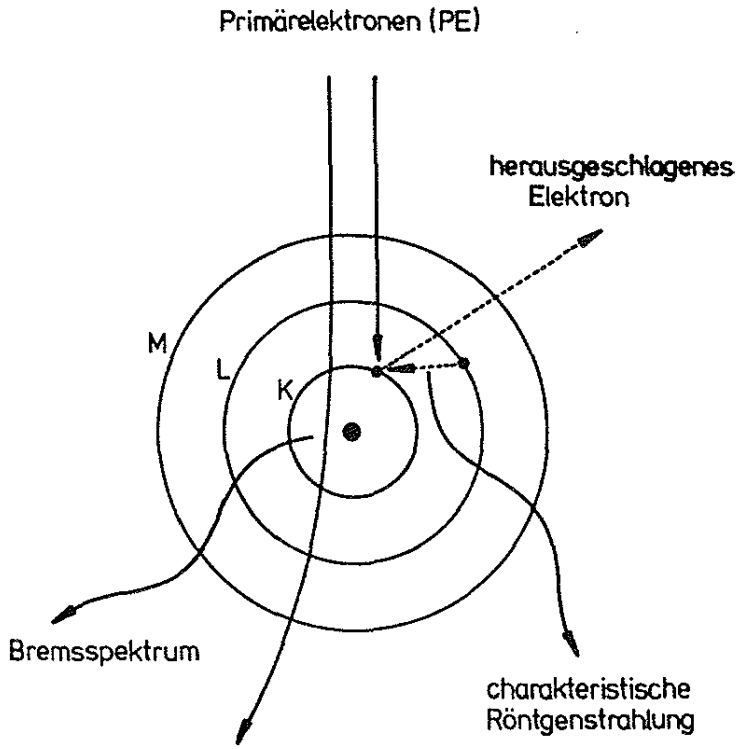
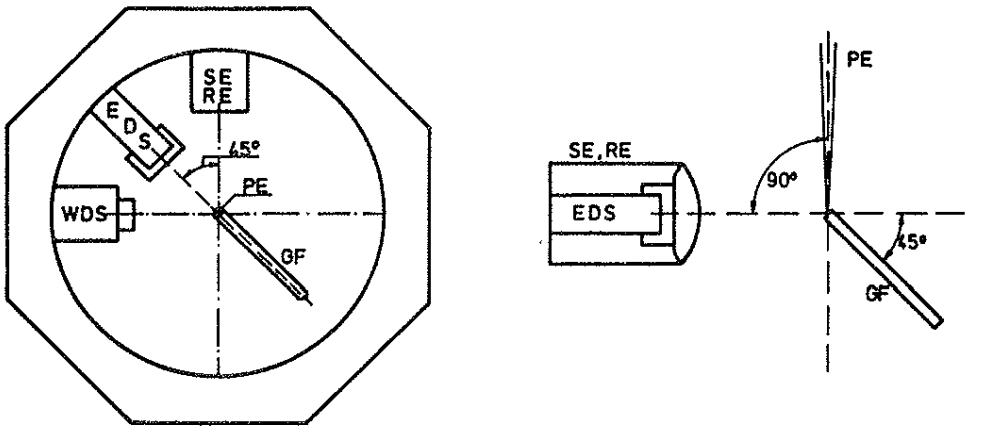


Bild 4.11 Erzeugung der Röntgenstrahlung

4.4.1.2 Versuchseinrichtung

Für die Röntgenmikroanalyse an Elementarglasfasern steht ein Rasterelektronenmikroskop, Typ S4-10, der Fa. Cambridge zur Verfügung. Es ist mit einem Kristallspektrometer vom Typ WDX-2A der Fa. Microspec ausgerüstet, daß horizontal angeordnet ist, sowie einem Röntgendetektor, EDAX 9100/60 und einem 5-Achsen gesteuerten Makrotisch der Fa. H.Raith Die Anordnung der Detektoren ist in Bild 4.12 schematisch dargestellt.



Draufsicht

Seitenansicht längs der EDS-Achse

EDS - energiedispersives Spektrometer
WDS- wellenlängendispersives Kristallspektrometer
SE,RE - Sekundär-und Rückstreuelektronendetektor
GF - Glasfaser

Bild 4.12 Schematische Darstellung der Detektorenanordnung im Rasterelektronenmikroskop

Der Winkel zwischen den Primärelektronen und den Rückstreuelektronen--Detektoren, den Sekundärelektronen-Detektoren sowie den Röntgen-Detektoren beträgt 90°. Der energiedispersive Röntgen-Detektor ist zum Sekundärelektronen-Detektor in einem Winkel von 45° angebracht. Der Kippwinkel der Probe beträgt 45°, der Take-Off Winkel liegt über 35°. Der Sondenstrom liegt bei allen Messungen unterhalb 10^{-8} A, meistens unterhalb 10^{-10} A, bei 10 kV oder 20 kV Beschleunigungsspannung. Der Sondendurchmesser liegt zwischen 15 nm und 20 nm.

4.4.1.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Messungen an Glasfasern werden unter Beobachtung des Signals durchgeführt. Treten jedoch Schwankungen im Probenstrom, bzw. in der Anzahl der Röntgenquanten von Silizium K_α von mehr als 5% auf, so werden die Messungen abgebrochen und neue Messungen an anderen Orten der Probe durchgeführt. So können gleichbleibende elektrische Bedingungen einerseits und zeitlich in der Zusammensetzung stabile Proben andererseits während der Messung vorausgesetzt werden.

Die aus einer Probe infolge Elektronenbestrahlung emittierten Röntgenquanten sind durch unterschiedliche Energien charakterisiert. In Bild 4.13 wird die Abhängigkeit der Energie der emittierten Röntgenquanten von der Ordnungszahl (Atomzahl) aufgetragen.

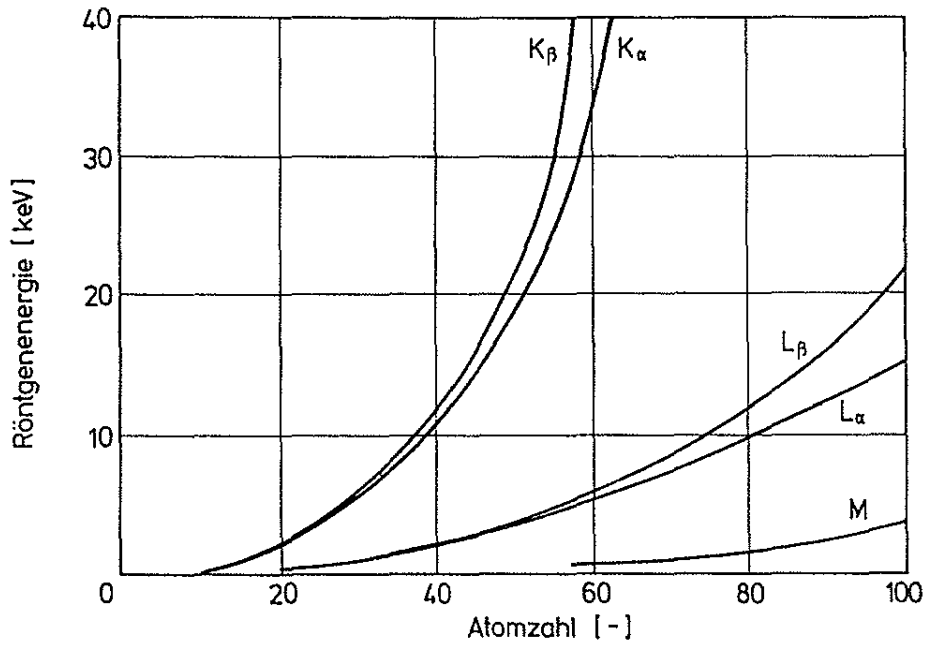


Bild 4.13 Abhängigkeit der Röntgenstrahlenergie von der Ordnungszahl (Atomzahl) der Elemente

Die charakteristische Röntgenemission wird dabei durch die Schalenbezeichnung, aus welcher die innere Schale aufgefüllt wird, identifiziert.

Wie aus Bild 4.13 zu ersehen ist, steigt die Energie der Röntgenquanten mit steigender Atomzahl stark an, wobei für die leichteren Elemente, bis Atomzahl $Z < 40$, also für alle wichtigen Bestandteile der Glasfa-

ser (vgl. Tabelle 3.1), die K-Linien charakteristisch sind. Vergleicht man die Frequenzen der K-Linien der verschiedenen Elemente, so zeigt sich, daß sie bis auf geringe Abweichungen durch das Moseleysche Gesetz dargestellt werden können, das eine quadratische Abhängigkeit der Röntgenstrahlenergie von der Atomzahl der Elemente beschreibt.

Die von einer Probe emittierten Röntgenquanten können mit einem energiedispersiven (EDX, EDS) oder wellenlängendispersiven (WDX, WDS) Detektor registriert und verarbeitet werden. Bei der energiedispersiven Röntgenanalyse wird das gesamte Spektrum simultan in einem Vielkanalanalysator gespeichert und gleichzeitig auf dem Bildschirm dargestellt. Für einen wellenlängendispersiven Detektor wird ein um mindestens zwei Größenordnungen höherer Sondenstrom als für die Analyse mit einem energiedispersiven Detektor benötigt. Die Nachweisbarkeit von Elementen ist von der Atomzahl abhängig /113,114/.

Leichte Elemente mit Atomzahlen unter 9 (Fluor) können nicht analysiert werden, da ihre Strahlung vom Beryllium-Fenster des Detektors absorbiert wird. Dagegen lassen sich mit einem Kristallspektrometer (WDS) alle Elemente mit Atomzahlen oberhalb 5 (Bor) nachweisen, wenn die Probe die notwendigen Randbedingungen zuläßt.

Da fast alle Glasfasersorten Bor enthalten, ist es von Vorteil, wenn für die Untersuchungen der Glasfaserzusammensetzung beide Detektoren eingesetzt werden.

Neben den Spektrallinien enthält das Röntgenspektrum auch noch das Bremsspektrum, den Untergrund. Zur Bestimmung der Konzentration der Elemente sollte der Untergrund angepaßt werden und vom Gesamtspektrum abgezogen werden. Dieses geschieht manuell, da man dadurch bessere Analysewerte erhält als beim maschinellen Verfahren. Der Untergrundabzug, bei dem die Absorptionskanten der unterschiedlichen Elemente Stützpunkte bilden, führt schon zu qualitativ vergleichbaren Intensitäten der Röntgenstrahlung unterschiedlicher Elemente /108/.

Eine Normierung ergibt eine halbquantitative Aussage, in der schon die Stöchiometrie sowie der Oxidationsgrad der einzelnen Elemente mitberücksichtigt werden.

Die Röntgenortsauflösung, d.h.die minimale Objektgröße, bei der noch eine korrekte Analyse sicher ist, ist durch das zur Röntgenemission angeregte Probenvolumen begrenzt. Zwar werden die Proben nur mit einem engeren Elektronenbündel (15 nm bis 50 nm) und einer Winkelaufweitung von nur wenigen Grad bestrahlt, doch wird die Größe des angeregten Probenvolumens durch die Eindringtiefe der Elektronen und die in der Probe stattfindende radiale Elektronenstreuung (Fleckverbreiterung) bestimmt (Bild 4.14).

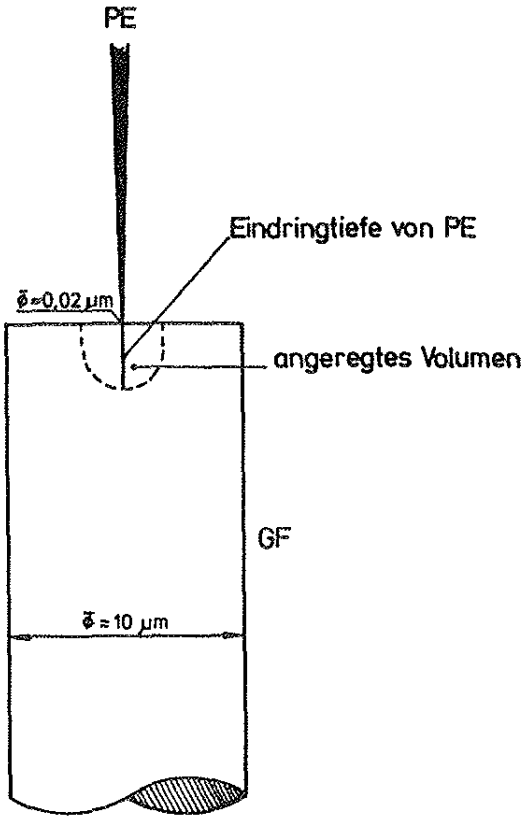


Bild 4.14 Schematische Darstellung eines mit dem Elektronenstrahl angeregten Probenvolumens

Die effektive Eindringtiefe d_E ist abhängig von der Beschleunigungsspannung V, der mittleren Atomzahl Z der Probe, der mittleren relativen Atommasse A der Probe, der Dichte ρ der Probe und der kritischen Anregungsspannung V_K und wird nach der folgenden Formel berechnet /112/:

$$d_E = 0{,}033\ (V^{1{,}7} - V_K^{1{,}7})\ A/(\rho \cdot Z)$$

Es handelt sich hierbei um eine Zahlenwertgleichung bei der die Beschleunigungsspannung V und die Anregungsspannung V_K in Kilovolt eingesetzt werden müssen. Die relative Atommasse A und die Atomzahl Z sind dimensionslos und die Dichte ρ hat die Dimension g/cm^3.

Bild 4.15 zeigt die effektiven Eindringtiefen der Primärelektronen für einige Elemente in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung /110/. Daraus wird deutlich, daß durch eine niedrige Beschleunigungsspannung die Röntgenortsauflösung verbessert wird.

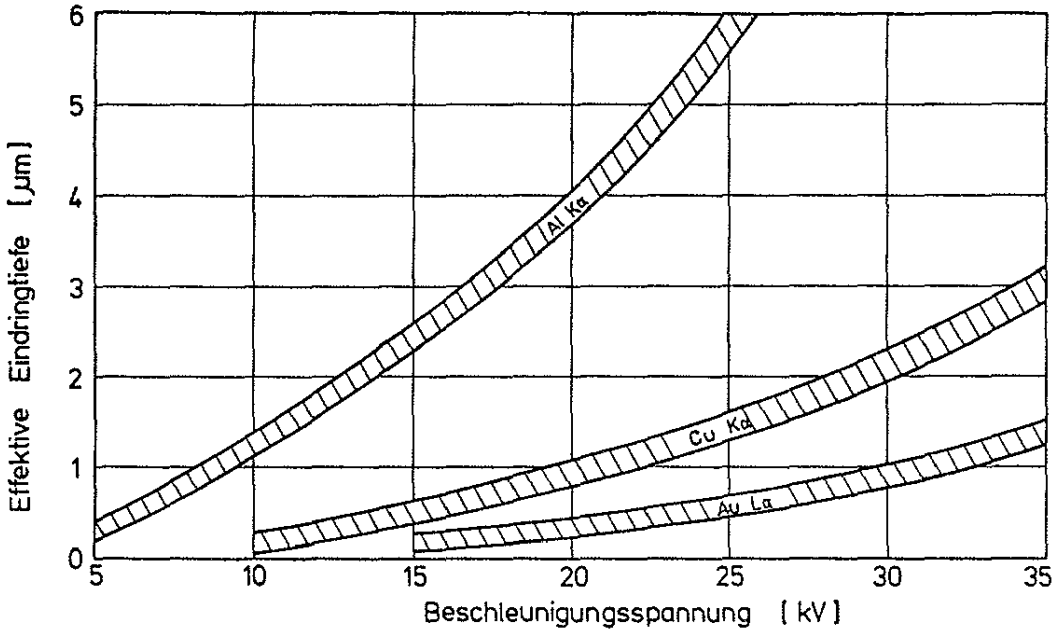


Bild 4.15 Effektive Eindringtiefe, in der gerade noch die charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt wird, in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung

Die Eindringtiefe bei der Untersuchung der Glasfasern beträgt etwa 3 µm bis 4 µm.

Bei der Auswertung der Messungen werden Elementespektren von ungeschädigten Glasfasern, die in Luftumgebung lagern und von korrodierten Glasfasern, die in 5%-iger Schwefelsäure lagern, verglichen. Um sicherzustellen, daß die Messungen richtig sind werden Schlichteeinflüsse und Topographieefekte mitberücksichtigt, denn je nach Anordnung der Probe zum Detektor können verschiedene Intensitäten gemessen werden /111/. Es werden deshalb an verschiedenen Stellen der Glasfaser Messungen vorgenommen (Bild 4.16). Die Ergebnisse werden zu Beginn des Kapitels 5.2.1 diskutiert.

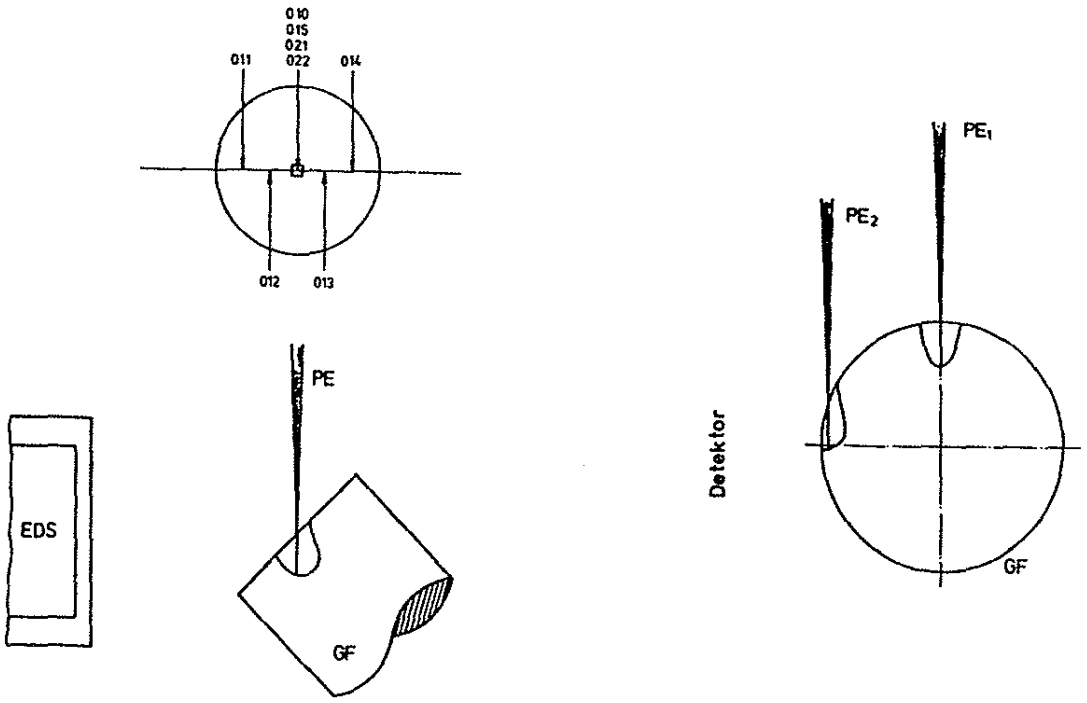


Bild 4.16 Anordung des Primärelektronenstrahls und der Meßpunkte im Glasfasermantel, Glasfaserkern und über den Glasfaserquerschnitt

4.4.2 Lichtmikroskopische Beobachtungen

Zur mikroskopischen Beobachtung des Auslaug- und Korrosionsvorganges an einzelnen Elementarglasfasern werden die Proben zwischen speziellen planparallelen Objektträgern präpariert. Die Untersuchungen der präparierten Glasfasern erfolgen an einem Polarisationsmikroskop, SM-Lux-Pol der Fa. Leitz, Wetzlar. Dieses Mikroskop ist zusätzlich mit einem Heiztisch ausgerüstet. Dadurch kann der Auslaugprozeß der Glasfasern auch bei höheren Temperaturen beobachtet werden (Bild 4.17).

Zur Untersuchung von Probenoberflächen glasfaserverstärkter Duroplaste wird ein Photomakroskop der Fa. Wild, Herbrugg, verwendet.

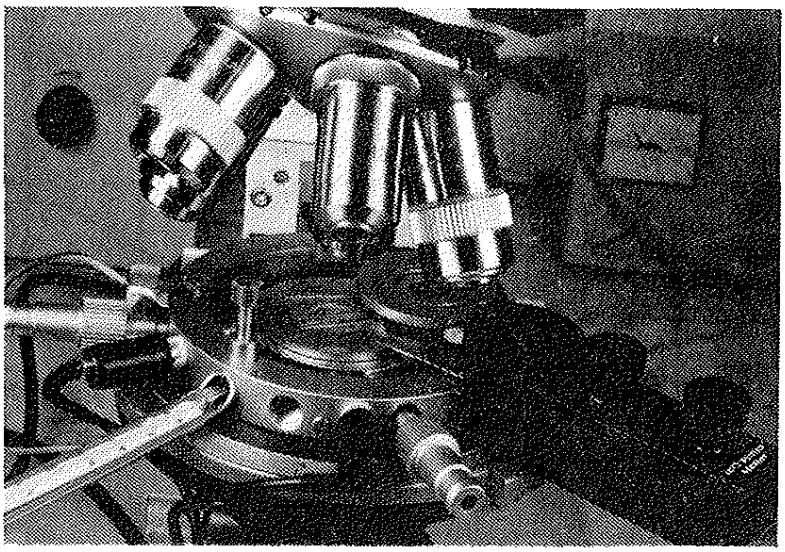


Bild 4.17 Lichtmikroskop mit aufgespanntem Heiztisch und präparierten Glasfasern für Korrosionsuntersuchungen

4.4.3 Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können Rißbildungen in Elementarglasfasern sichtbar gemacht werden. Ebenso werden Bruchflächenuntersuchungen glasfaserverstärkter Duroplaste im Rasterelektronenmikroskop vorgenommen, um Aufschluß über die mikrostrukturellen Schädigungsparameter zu erhalten. Diese Untersuchungen werden an einem Raster elektronenmikroskop, Typ Mk IIa, der Fa. Cambridge durchgeführt.

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

5.1 Einfluß der thermischen Behandlungen auf die mechanischen Eigenschaften der Elementarglasfasern

Eine thermische Vorbehandlung der Glasfasern entsprechend Bild 4.8 bewirkt eine starke Änderung der mechanischen Eigenschaften.

Im Bild 5.1 sind die ermittelten Zugfestigkeitswerte und Elastizitätsmoduln von E-, C-, R- und ECR-Glasfasern in Abhängigkeit von der Tempertemperatur aufgetragen. Eine Temperung hat einen starken Einfluß auf das Niveau der Zugfestigkeitswerte.

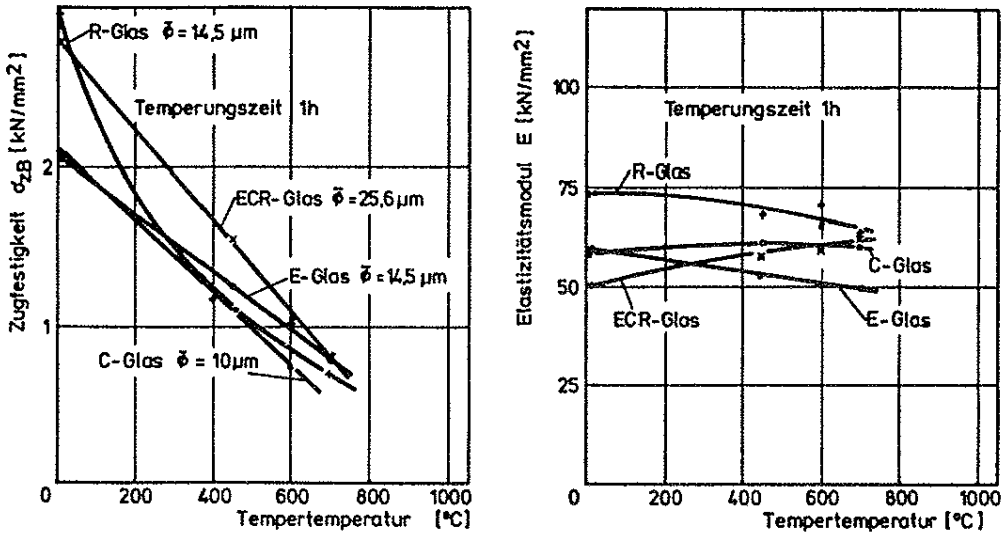


Bild 5.1 Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Die Ursache dafür kann neben dem Abbau von thermischen Eigenspannungen in der mit steigender Temperatur beschleunigten Zunahme von Oberflächenbeschädigungen und Mikrorissen in der Glasfaserhülle gesehen werden. Durch die eintretenden Oberflächenbeschädigungen läßt sich dann der Festigkeitsabfall an Glasfasern erklären. Zahlreiche Festigkeitsmessungen an Glasfasern belegen dieses /83/. Dabei wurde immer wieder gefunden, daß handelsübliche Glasfasern keine einfache Festigkeitsverteilung zeigen, sondern daß man verschiedene Festigkeitsmaxima feststellt. Sehr sorgfältig hergestellte Fasern weisen hohe Festigkeiten über 2000 N/mm^2 auf. Getemperte Glasfasern haben als Folge von Ober-

flächenfehlern nur noch geringe Festigkeitswerte, die unter 1000 N/mm^2 liegen. Weitere Ursachen der Herabsetzung der Festigkeit von Glasfasern nach der Temperung können in einem Ionenaustausch, bzw. einer Verdampfung von Alkaliionen im Fasermantel gesehen werden, wodurch die Struktur der Oberflächenschicht verändert werden kann.

Weniger ausgeprägt ist die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Tempertemperatur. Der Elastizitätsmodul zeigt im Rahmen einer etwa 15%-igen Streuung keinen nennenswerten Abfall. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß die maximale Tempertemperatur in einem Bereich um den Glasübergangspunkt des Materials liegt und dadurch keine wesentlichen Strukturveränderungen im Inneren der Glasfaser vollzogen werden.

5.2 Einfluß aggressiver Umgebungsmedien auf Elementarglasfasern verschiedenen Typs ohne mechanische Beanspruchung

5.2.1 Mikroanalyse an Elementarglasfasern

Bei unterschiedlicher Bestrahlung der Glasfaser (vgl. Bild 4.16) ergeben sich Unterschiede in der Analyse der Glasfaserzusammensetzung. Im Bild 5.2 sind zwei Röntgenspektren einer E-Glasfaser bei unterschiedlicher Anordnung des Primärelektronenstrahls vergleichend dargestellt.

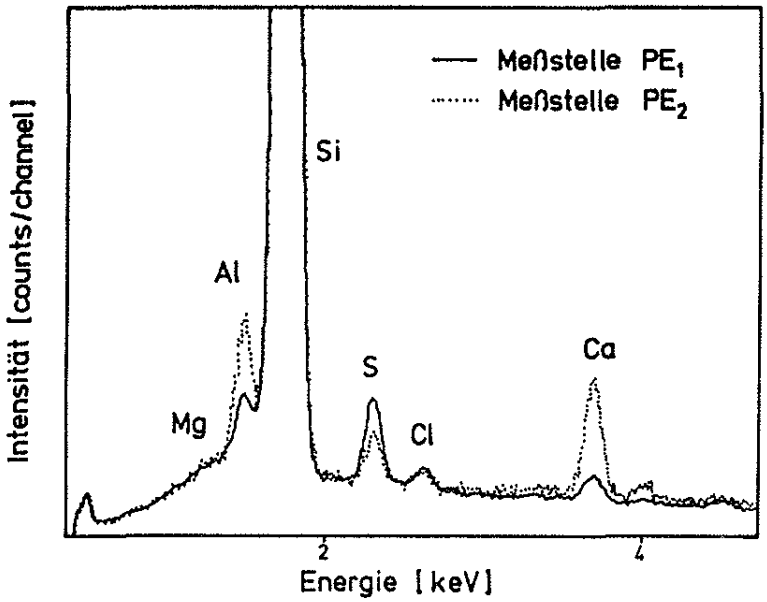


Bild 5.2 Röntgenspektren einer E-Glasfaser bei unterschiedlicher Anordnung des Primärelektronenstrahls (d_F=14,5 µm)

Sie unterscheiden sich besonders in der Konzentration von Kalzium und Silizium. Diese Unterschiede resultieren daraus, daß in der Position PE_1 die emittierten Röntgenquanten zum Teil durch die Probe selbst abgeschirmt werden. Die höher energetischen Kalziumquanten werden auf dem gleichen Weg innerhalb der Glasfaser weniger abgeschwächt als die Siliziumquanten. So werden durch die Position PE_2, die dem Detektor zugewandte Anordnung, die realen Konzentrationsverhältnisse der Elemente in der Probe wiedergegeben.

Durch rückgestreute Elektronen kann an verschiedenen Stellen der Probenkammer (Probenhalterung, Blende, Detektorteile) unerwünschte zusätzliche Röntgenstrahlung ausgelöst werden, die eine Aussage über den Gehalt von Spurenelementen in der Glasfaser verfälschen kann. Bei partiell vergoldeten Objekten tritt Gold-Störstrahlung auf /109/. Wenn Glasfasern untersucht werden, soll in jedem Fall der Mikroanalyse die Goldsputterung vermieden werden. Durch die Störstrahlung kann es zu einer zusätzlichen Anregung oder Absorption anderer Elemente kommen. Deswegen soll eine möglichst dünne Kohlenstoffschicht aufgebracht werden, die bezüglich der anderen Elemente keine Absorption ausübt, da die Absorptionskante des Kohlenstoffs von den anderen Elementen weit genug entfernt liegt.

Den Absorbtionseffekt beobachtet man auch, wenn die Schlichte von der

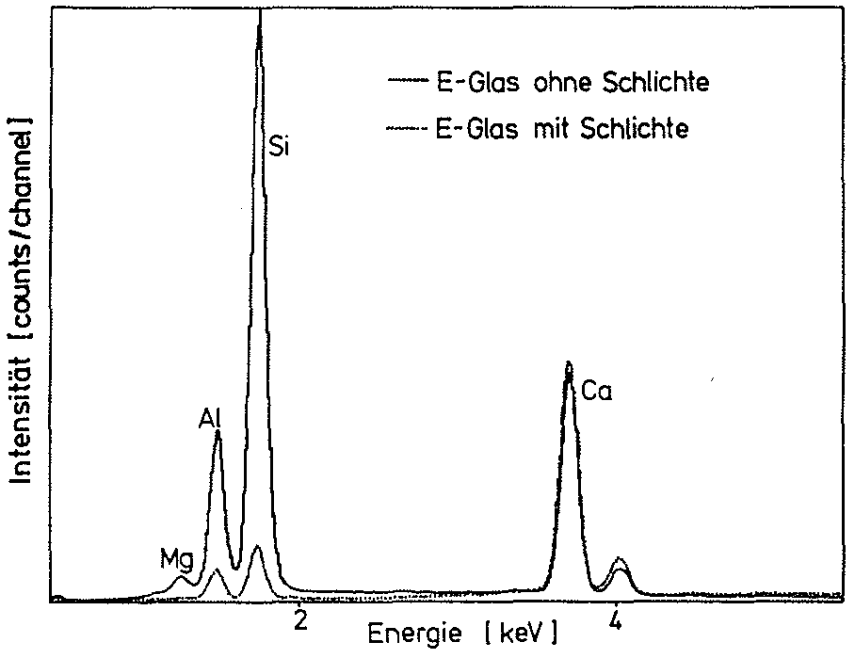


Bild 5.3 Einfluß der Schlichte auf gemessene Röntgenstrahlintensitäten

Glasfaseroberfläche entfernt wird. Im Bild 5.3 ist der Einfluß der Schlichte auf die gemessenen Röntgenstrahlintensitäten vergleichend dargestellt. Es fällt auf, daß die Schlichte für die Röntgenquanten wie ein Absorber wirkt.

Im Spektrum der Glasfaser ohne Schlichte ist der Silizium-Peak bei 1,74 keV der dominierende Peak, wohingegen beim Spektrum der Faser, deren Schlichte nicht entfernt ist, der Kalzium-Peak bei 3,75 keV dominiert. Außerdem nimmt das Bremsspektrum bei der Glasfaser mit Schlichte von ca. 4,4 keV zu niedrigeren Energien hin abrupt ab, da Röntgenquanten niedrigerer Energien mehr von der Schlichte absorbiert werden als Röntgenquanten höherer Energien.

Das bedeutet, daß die energieniedrigere Strahlung von Silizium von der Schlichte absorbiert wird, was jedoch nicht ohne weiteres heißt, daß die Konzentration von Silizium kleiner ist. Die Größe dieses Effektes ist von der Schlichtendicke abhängig.

Bild 5.4 zeigt den Einfluß der Schlichtendicke auf die Röntgenspektren einer E-Glasfaser. Obwohl es sich um die gleiche Glasfaser handelt,

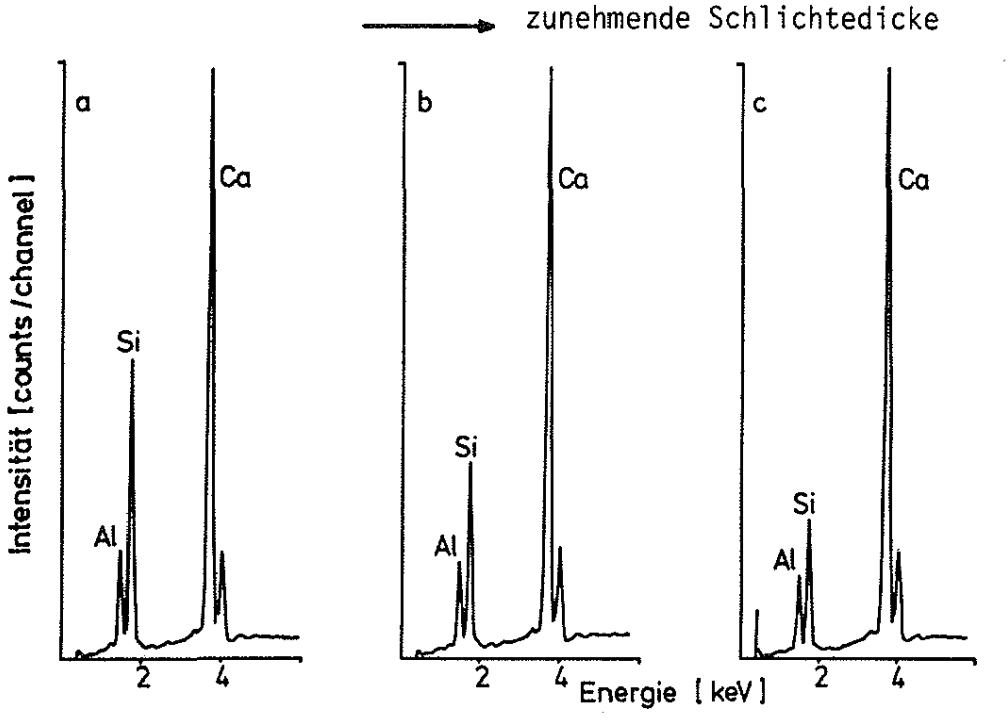


Bild 5.4 Röntgenspektren entlang einer Glasfaser mit unterschiedlicher Schlichtedicke (E-Glasfaser, d_F=14,5 µm)

zeigen alle drei Spektren entsprechend der Dicke der Schlichte unterschiedlich große Silizium-Peaks. Dieses läßt den Schluß zu, daß der Schlichteauftrag auf einer Elementarglasfaser Schwankungen unterlegen ist.

5.2.2 Auslaugprozesse in Elementarglasfasern

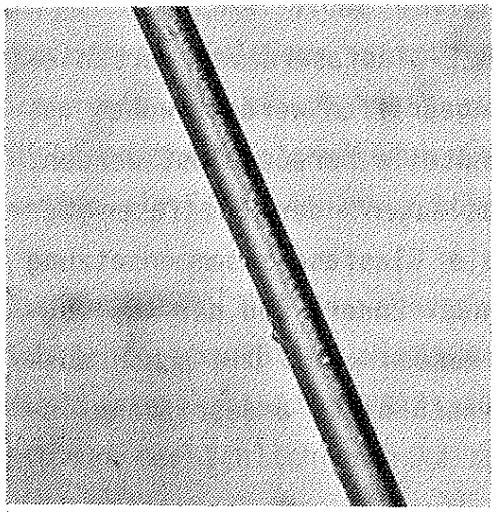
In mehreren Arbeiten wird nachgewiesen, daß E-Glasfasern von verschiedenen leicht diffundierenden Elektrolyten angegriffen werden, wobei aus dem Glas erhebliche Mengen chemischer Bestandteile herausgelöst werden. Dieser Vorgang wird oft auch als "das Auslaugen" der Glasfaser bezeichnet. Infolge dieses Prozesses wird die Glasfaserzusammensetzung verändert, wodurch sich auch der Brechungsindex ändert und der Auslaugprozeß unter dem Lichtmikroskop beobachtet werden kann. Die schon ausgelaugte Schicht wird als "Mantel" und der noch nicht angegriffene innere Teil als "Kern" bezeichnet /37/.

Bild 5.5 zeigt den Auslaugprozeß an einer E-Glasfaser, die mit einer 1%-igen Schwefelsäure bei 80°C behandelt wird, unter dem Lichtmikroskop.

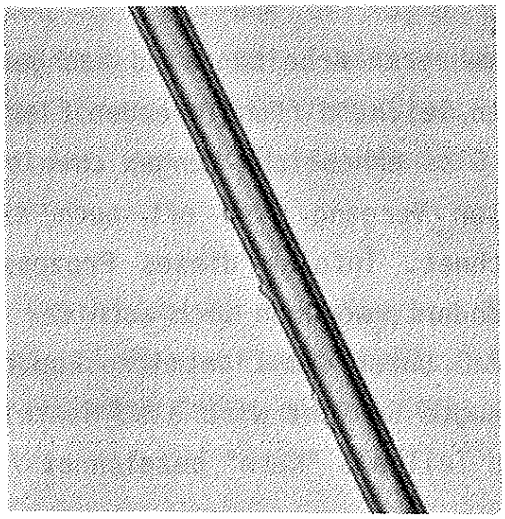
Als Maß des fortschreitenden Auslaugens wird die Manteldicke angenommen. Im Bild 5.6 ist die zeitliche Veränderung der Diffusionszone (ausgelaugte Mantelschicht) für unterschiedliche Schwefelsäurekonzentrationen aufgetragen. Die Glasfaser wird in Abhängigkeit vom Ausgangsdurchmesser und den Versuchsbedingungen vollständig ausgelaugt. Mit steigender Säurekonzentration werden die Glasfasern schneller ausgelaugt. Dieses läßt sich auch mit früheren Beobachtungen vergleichen, bei denen festgestellt wurde, daß die größten Gewichtsverluste nach der Behandlung der Glasfasern mit einer 5%-igen bis 10%-igen Schwefelsäure auftreten. Höhere und niedrigere Konzentrationen sind weniger gefährlich /86/.

Glasfasern die mit einer unterschiedlichen Abzuggeschwindigkeit aus der gleichen Düse abgezogen werden, werden auch unterschiedlich schnell ausgelaugt. In Bild 5.7 sind die entsprechenden Meßwerte aufgetragen. Langsam abgezogene Glasfasern (v=21,6 m/s) korrodieren wesentlich

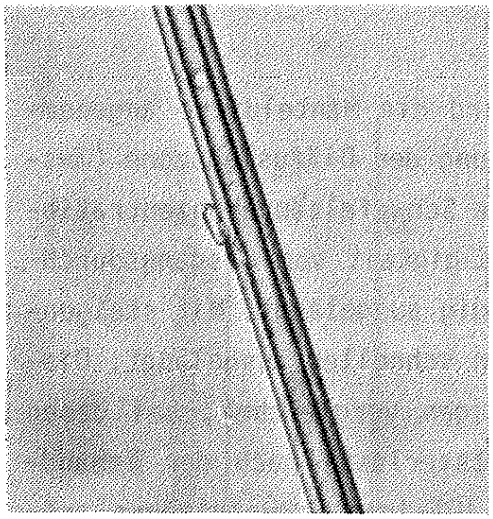
langsamer als schnell abgezogene Glasfasern (v=66,7 m/s). Anhand der durchgeführten Versuche kann eine Korrelation zwischen dem zeitlichen Ablauf des Korrosionsvorganges bei Raumtemperatur (23°C) und bei 80°C aufgestellt werden (Bild 5.8). So entspricht 1 Stunde der Säurebehandlung bei 80°C ca. 45 Stunden der entsprechenden Behandlung bei Raumtemperatur.



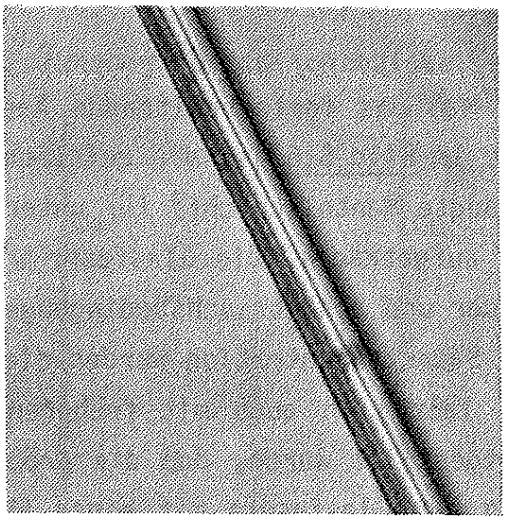
a) Ausgangszustand



b) 15 Minuten



c) 30 Minuten



d) 60 Minuten

⟵ 10 µm

Bild 5.5 E-Glasfaser während des Auslaugprozesses in 1%-iger Schwefelsäure bei 80°C (lichtmikroskopische Aufnahme)

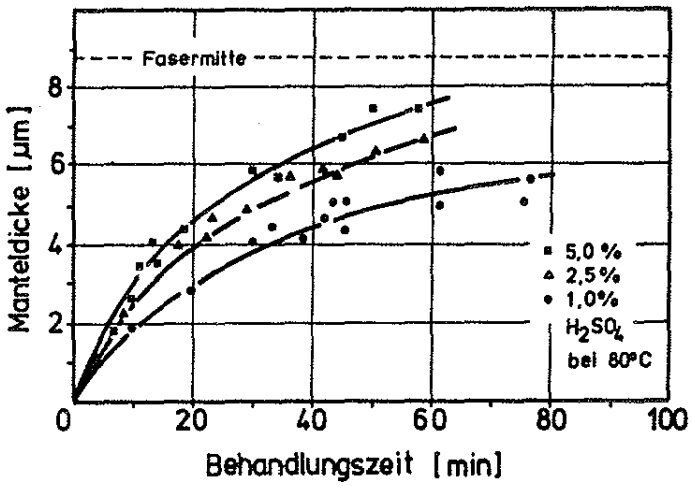


Bild 5.6 Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf den zeitlichen Ablauf des Auslaugprozesses bei E-Glasfasern

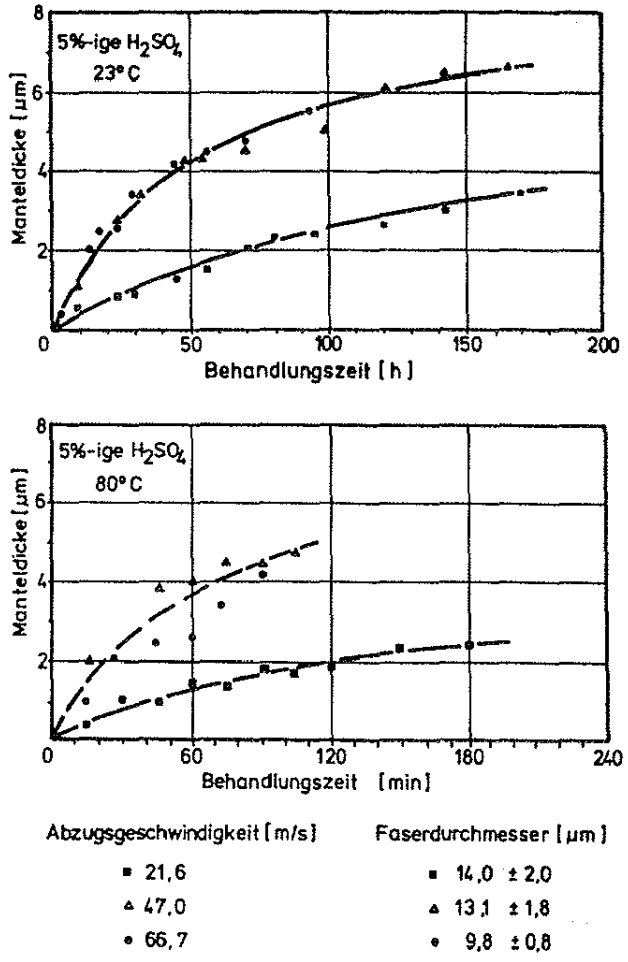


Bild 5.7 Veränderung der Manteldicke für unterschiedlich schnell abgezogene E-Glasfasern

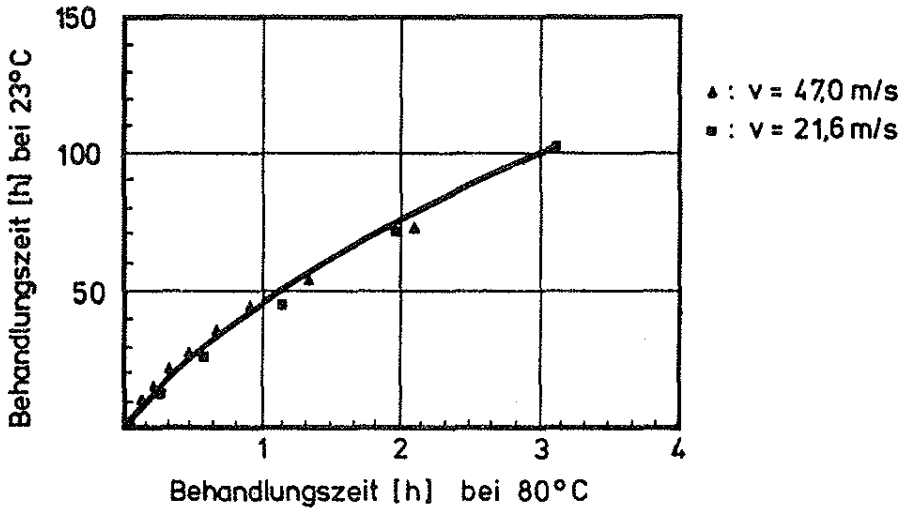


Bild 5.8 Korrelation zwischen dem zeitlichen Ablauf des Korrosionsvorganges bei 23°C und 80°C (E-Glasfaser in 5%-iger Schwefelsäure)

Für Glasfaserlaminate ist bekannt, daß eine 24-stündige Kochzeit etwa einer einjährigen Einlagerung in kaltem Wasser entsprechen soll /101/. Dabei wird auch erwähnt, daß Kochversuche kein Ersatz für langzeitige Bewitterungsversuche sind. Sie geben aber Auskunft über die Gebrauchsfähigkeit von Werkstoffen, die längere Zeit in Wasser beansprucht werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß E-Glasfasern unterschiedlich schnell ausgelaugt werden. Dabei wird die Randzone immer schneller ausgelaugt als das Innere. Außerdem ist die Auslauggeschwindigkeit von der Abzuggeschwindigkeit der Glasfaser während des Herstellungsprozesses abhängig. Diese Unterschiede können nicht auf eine ungleichmäßige chemische Zusammensetzung der Glasfaser über den Faserquerschnitt zurückgeführt werden, was durch Mikroanalysen bestätigt wird.

Die Ursachen sind den spezifischen Herstellbedingungen der Glasfaser zuzuschreiben. Durch die Abzugkräfte und die radial veränderlichen Viskositäten sowie einem hohen Temperaturgradienten entstehen radial veränderliche Strömungsgeschwindigkeiten im Glasfaden beim Austritt aus der Düse. Dadurch verliert die Glasschmelze ihren isotropen Charakter. Einzelne Schichten gleiten aneinander vorbei und an den "Gleitebenen" werden die Bindungen aufgerissen (Bild 5.9). Dieses geschieht in vermehrter Zahl an den Außenschichten, wodurch die Glasfaserstruktur

nach außen hin offener wird /86/.

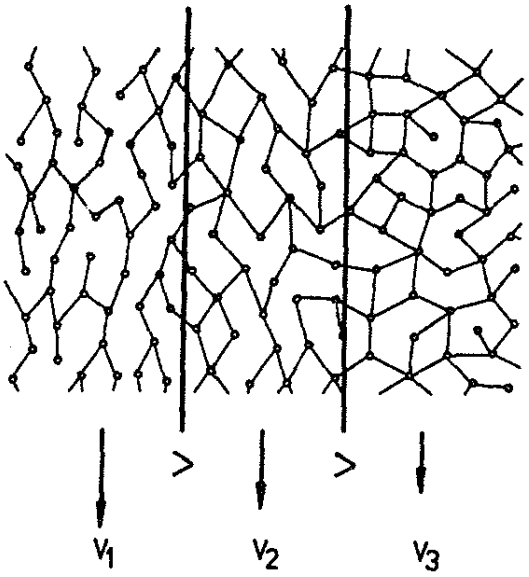


Bild 5.9 Randliches Scherspannungsfeld in einer Glasfaser aufgrund eines Geschwindigkeitsunterschiedes des Glasstroms /86/

Bei schnell abgezogenen Glasfasern treten die beschriebenen Effekte in stärkerem Maße auf als bei langsam abzogenen Glasfasern. Infolgedessen verläuft der Auslaugprozeß bei den schnell abgezogenen Glasfasern auch wesentlich schneller.

Durch die Anwendung der Röntgenmikroanalyse kann gezeigt werden, daß während der Behandlung der E-Glasfasern mit 5%-iger Schwefelsäure neben Alkaliionen auch Kalzium, Magnesium und Aluminium aus der Faser herausgelöst werden. Die Bilder 5.10 und 5.11 zeigen die gemessenen Röntgen-

Relativer Elementgehalt bezogen auf Silizium (E/Si)	Kern	Mantel	
		20 Min., 80°C	60 Min., 95°C
Magnesium/Silizium	0,036	0,005 (13,9%)	0,002 (5,5%)
Aluminium/Silizium	0,267	0,041 (15,4%)	0,011 (4,1%)
Kalzium/Silizium	0,414	0,088 (21,3%)	0,005 (1,2%)

Tabelle 5.1 Veränderung der Zusammensetzung einer E-Glasfaser nach der Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure

spektren einer E-Glasfaser im Mantel und im Kern bei verschiedenen Versuchsbedingungen. Je nach den Versuchsbedingungen enthält der ausgelaugte Mantel unterschiedliche Bestandteile an Magnesium, Aluminium und Kalzium (Tabelle 5.1), obwohl unter dem Lichtmikroskop keine Unterschiede sichtbar sind.

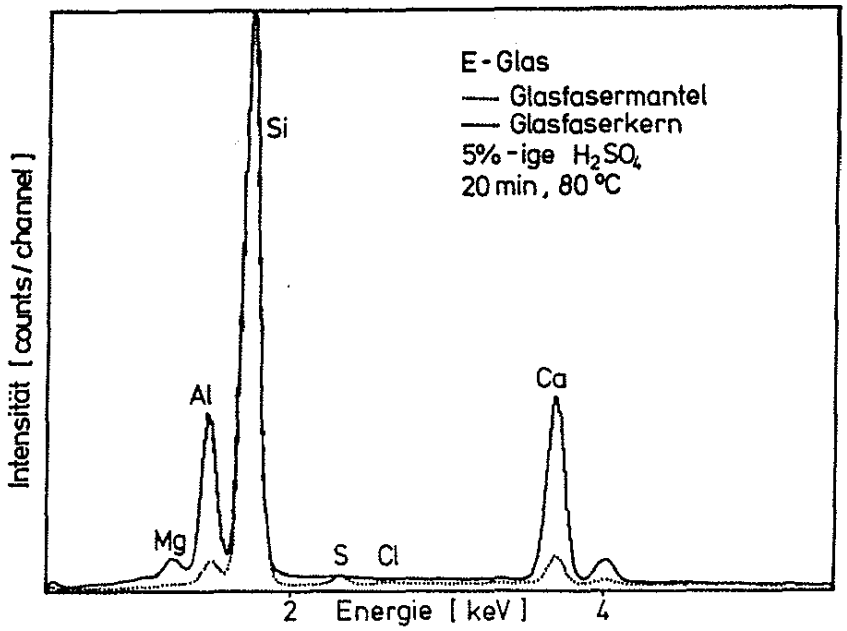


Bild 5.10 Röntgenspektren einer E-Glasfaser im Mantel und im Kern nach Einwirkung von Schwefelsäure (d_F=17,6 µm d_K=7 µm)

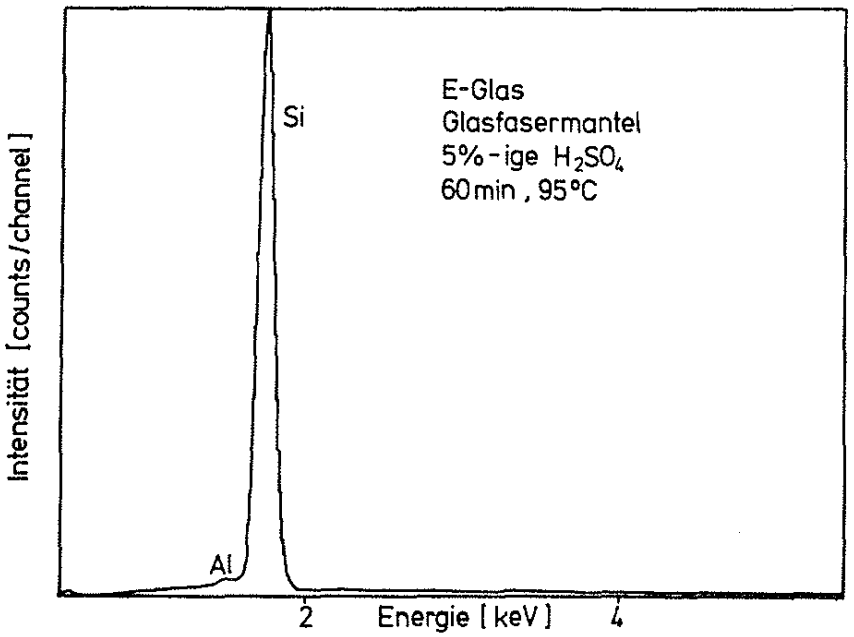


Bild 5.11 Röntgenspektrum einer E-Glasfaser im Mantel nach Einwirkung von Schwefelsäure (d_F=17,6 µm d_K=1,2 µm)

Nach 20 Minuten Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure bei 80°C ist der Anteil von Magnesium, Aluminium und Kalzium in der Glasfaser schon beträchtlich gesunken, nach 1 Stunde bei 95°C beträgt er nur noch wenige Prozente. Der Glasfasermantel ist vorwiegend nur noch aus einem Siliziumgerüst aufgebaut, der Anteil aller anderen Elemente ist gering. Die Gehaltsbestimmung der Elemente unter 1 Gew.-% ist zu unsicher, um Genaueres über ihre Konzentrationsänderung angeben zu können. Die Sruktur des ausgelaugten Mantels kann aber sehr unterschiedlich sein und ist nicht nur von den Versuchsbedingungen selbst abhängig, sondern auch von der zuvor beschriebenen Herstellungsbedingungen.

Beim Behandeln der Glasfaser mit verdünnten Säuren unterliegen sie einer bestimmten Quellung (Bild 5.12). Mit steigender Behandlungszeit

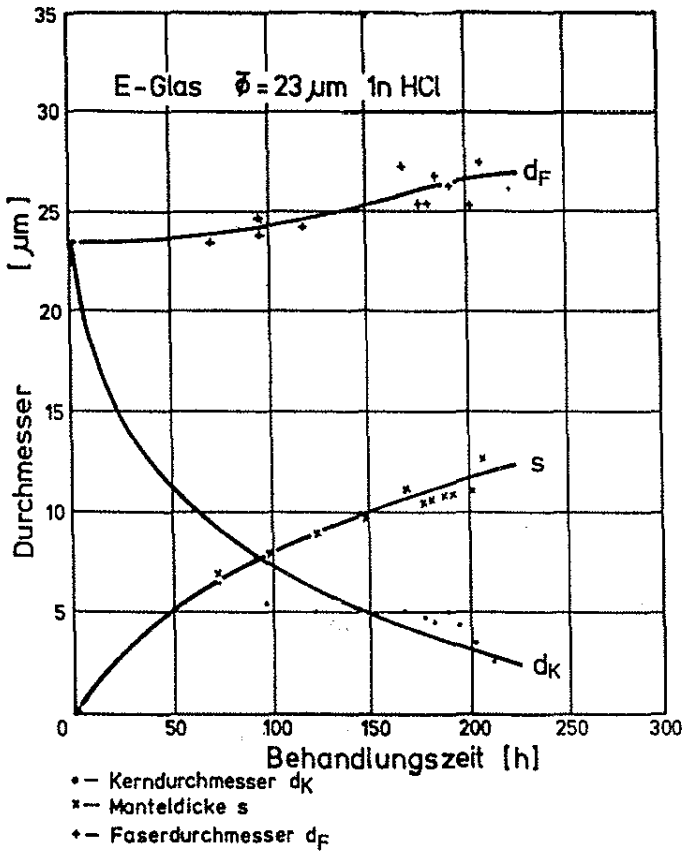


Bild 5.12 Faserdurchmesser d_F, Kerndurchmesser d_K und Manteldicke s in Abhängigkeit von der Behandlungszeit

wird der Glasfaserdurchmesser etwas vergrößert. Bei einer Glasfaser mit d_F = 23 µm steigt der Durchmesser bis auf 27 µm an. Diese Erscheinung kann auch bei dünnen Glasfasern festgestellt werden aber nur in sehr

geringerem Ausmaß. Wenn es in dem längsgestreckten Netzwerk infolge der Säurebehandlung zur Spaltung mehrerer Bindungen kommt, dann zieht sich die gesamte Struktur etwas zusammen, und es kommt zur Entspannung des Gesamtsystems. Voraussetzung dafür ist eine genügend lange Säurebehandlung. Infolgedessen kommt es zu einer Aufweitung des Faserdurchmessers und zwangsweise zu einer Faserlängenkontraktion. Diese Faserlängenkontraktion hat schon Wiedemann /76/ gemessen. Für Glasfasern mit einem Durchmesser bis zu 12 µm soll sie 5,5% betragen.

5.2.3 Rißbildung in Elementarglasfasern

Nach der Behandlung der Glasfasern mit schwach konzentrierten Säuren und anschließendem Trocknen können verschiedenartige Rißerscheinungen im Fasermantel auftreten. Die Rißstrukturen sind von den Behandlungsbedingungen, der Säurekonzentration, der Behandlungszeit und der Behandlungstemperatur abhängig und bilden sich überwiegend axial- und spiralförmig aus.

Die Bilder 5.13 und 5.14 zeigen als Beispiel zwei verschiedene Rißstrukturen in E-Glasfasern. Dieses sind die am häufigsten beobachteten Rißstrukturen.

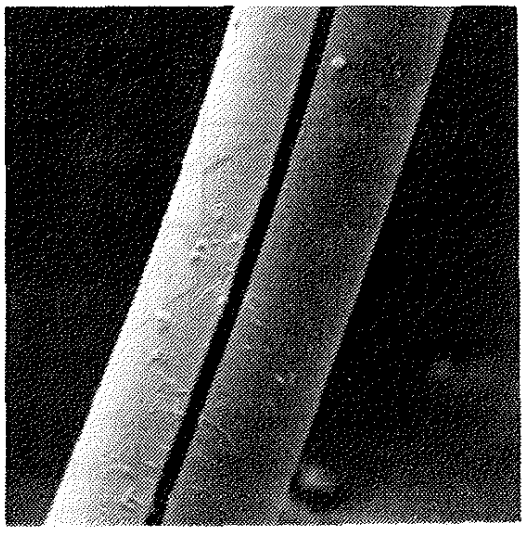


Bild 5.13 Glasfaser mit axialförmiger Rißbildung nach der Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure

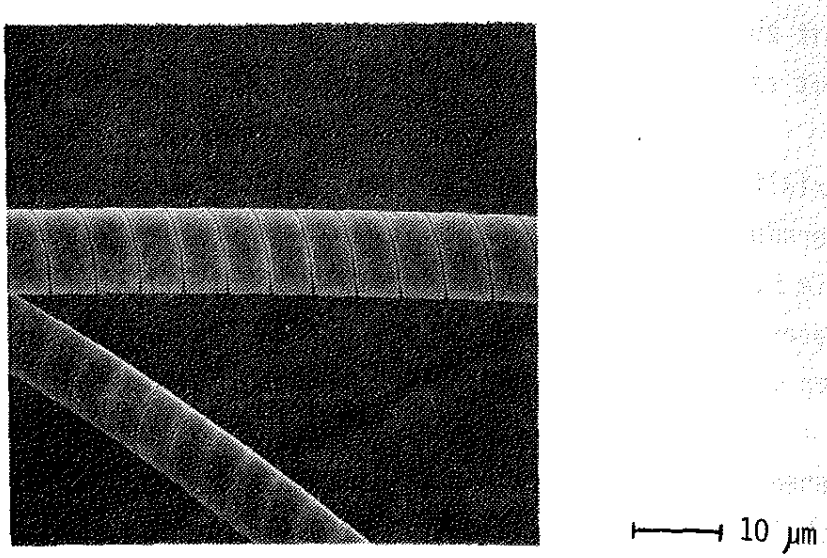


Bild 5.14 Glasfaser mit spiralförmiger Rißbildung nach der Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure

Der Anteil der Glasfasern mit einer spiralförmigen Rißbildung nimmt mit längerer Behandlungszeit zu und erreicht nach ca. 45 Stunden ein Maximum (Bild 5.15). Bei etwa 40% aller unter dem Mikroskop beobachteten Glasfasern haben sich im Fasermantel spiralförmige Risse ausgebildet. Die meisten spiralförmigen Risse werden dann beobachtet, wenn der Kerndurchmesser etwa ein Drittel des Faserdurchmessers beträgt. Der Auslaugprozeß der Glasfasern befindet sich dabei in einem fortgeschrittenen Stadium.

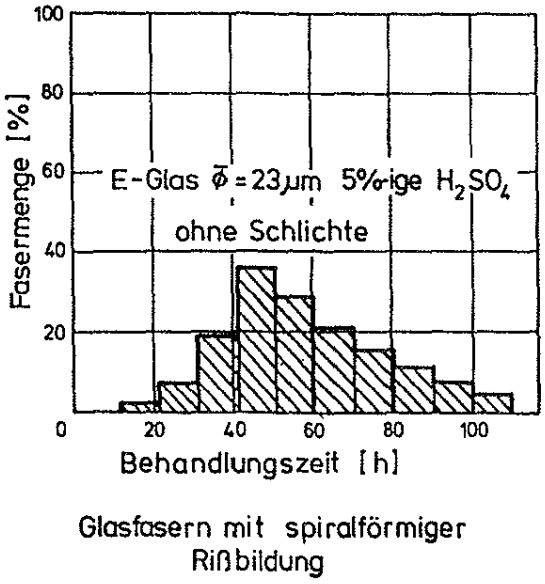


Bild 5.15 Histogrammartige Darstellung der mit spiralförmigen Rissen behafteten Glasfasern, Medientemperatur T=23°C

Während der Anteil der mit spiralförmigen Rissen behafteten Glasfasern mit zunehmender Behandlungszeit abnimmt, können anschließend Glasfasern mit axialförmig verlaufender Rißstruktur beobachtet werden.

Axialförmig verlaufende Risse entstehen überwiegend dann, wenn der Kerndurchmesser kleiner als ein Drittel des Faserdurchmessers ist, und die Faser nahezu vollständig ausgelaugt ist. Danach zerfallen die Glasfasern. Diese Erscheinung erklärt die beobachtete Häufigkeitsverteilung der mit spiralförmigen Rissen behafteten Glasfasern.

Neben der Behandlungszeit und der Temperatur hat auch die Abzuggeschwindigkeit der Glasfaser beim Herstellungsprozeß einen Einfluß auf die Rißbildung.

Entgegen den Erwartungen bilden sich die meisten spiralförmigen Risse in Glasfasern aus, die mit einer mittleren Abzuggeschwindigkeit von 47,0 m/s abgezogen werden. Bei geringerer (v=21,6 m/s) und bei größerer (v=66,7 m/s) Abzuggeschwindigkeit werden wesentlich niedrigere Anteile der spiralförmigen Rißbildung beobachtet. Bild 5.16 zeigt den Auslaugprozeß und die spiralförmige Rißbildung in Glasfasern in Abhängigkeit von der Abzuggeschwindigkeit und der Behandlungszeit. Der Neigungswinkel der Spiralen liegt überwiegend zwischen 8^{o} und 15^{o}.

Für dünne Glasfasern zwischen 3 µm und 10 µm werden wesentlich größere Steigungswinkel beobachtet /77/. Die Bildung einiger spiralförmiger Risse verläuft mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Die Rißfortpflanzung kann unter einem Lichtmikroskop mit Xenon-Beleuchtung ziemlich genau abgeschätzt werden. Sie liegt zwischen 10^{-6} m/s und 10^{-4} m/s. Durch das Verfilmen dieses Prozesses kann sie genau gemessen werden /92/.

Die Geschwindigkeit der Rißfortpflanzung liegt also in einem Bereich, der auch für verschiedene Gläser gemessen wurde /106/.

Die Rißfortpflanzung ist oft kein kontinuierlicher Vorgang, sondern verläuft je nach Anzahl der Fehlstellen im Glasfasermantel ruckartig oder kommt an bereits vorhandenen Kerben oder Rissen zum Stillstand.

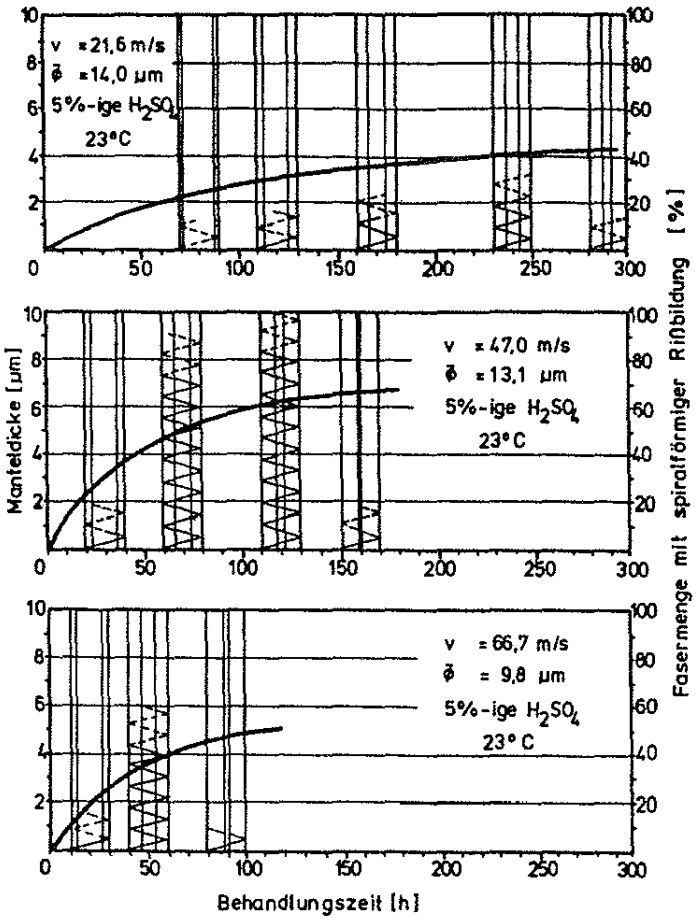


Bild 5.16 Auslaugprozeß und spiralförmige Rißbildung (schematisch)

Zur Interpretation der Rißbildung in Elementarglasfasern kann nicht die ursprüngliche Glasfaserstruktur herangezogen werden. Die Rißbildung geschieht nur innerhalb des Glasfasermantels, in dem sich infolge der Säurebehandlung Strukturveränderungen vollziehen. Es werden nicht nur Alkali- und Erdalkalimetalle, sondern auch Aluminium und Bor herausgelöst (vgl. Bilder 5.10 und 5.11 sowie Tabelle 5.1). Das gesamte Netzwerk wird an mehreren Stellen gespalten und dadurch entspannt. Im ausgelaugten Mantel findet eine Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und dem SiO_2-Gerüst statt.

Beim Trocknungsvorgang dieser ausgelaugten Schicht verdampfen die Wassermoleküle. Es kommt als Folge von Kontraktionskräften, die in axialer Richtung und in Umfangsrichtung wirken, zur Rißbildung. Sind Glasfasern nur wenig ausgelaugt, treten Umfangskräfte kaum in Erscheinung.

Mit fortschreitendem Auslaugprozeß wird die ausgelaugte Schicht immer

größer und infolgedessen nehmen die Umfangskräfte zu. Aus der Überlagerung axialer Zugkräfte mit Umfangskräften resultiert die spiralförmige Rißbildung.

Da der Neigungswinkel der beobachteten Risse ziemlich klein ist, müssen die axialen Zugkräfte überwiegen. Erst bei stark ausgelaugten Fasern überwiegen die Umfangskräfte, die für eine axialförmige Rißbildung verantwortlich sind.

Die Manteldicke, bzw. die ausgelaugte Schicht, stellt aber kein direktes Maß für die Größe der Umfangskräfte dar, da die Struktur der Glasfaser im ausgelaugten Bereich nicht immer gleich ist /90/.

5.3 Mechanisches Verhalten der Glasfasern nach der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien

5.3.1 Festigkeits- und Elastizitätsmodulbetrachtungen

Es sind bei den untersuchten E-Glasfasern schon nach kurzen Behandlungszeiten große Festigkeitsverluste zu beobachten (Bild 5.17). Nach kurzer Einwirkungszeit der Säure anschließender Trocknung und Festigkeitsprüfung fällt die Zugfestigkeit zunächst rapide ab. Mit fortschreitender Behandlungszeit wird der Festigkeitsverlust geringer. Nach etwa 165 Stunden Behandlungszeit ist keine sinnvolle Festigkeitsbestimmung mehr möglich.

Die Festigkeitsveränderung der in Salzsäure behandelten Glasfasern (Bild 5.17 oben) ist ähnlich der, der in Schwefelsäure behandelten Glasfasern (Bild 5.17 unten). Nach /30/ soll die Einwirkung von Salzsäure einen Festigkeitsverlust von nur 15% bis 30% in der Faser nach 30 Tagen Einwirkungszeit hervorrufen, während der Festigkeitsverlust bei gleicher Einwirkungszeit bei Schwefelsäure oberhalb von 30% liegen soll. Dieses kann hier nicht bestätigt werden. Die in Salzsäure und in Schwefelsäure behandelten Glasfasern weisen schon nach kurzen Behandlungszeiten einen Festigkeitsverlust von etwa 70% auf.

Ein Vergleich von dünnen (Ø=10,5 µm) und dicken (Ø=23 µm) Glasfasern zeigt deutlich, daß die Festigkeit der dünnen Glasfaser auch in Säuren

größer ist als die Festigkeit der dicken Glasfaser.

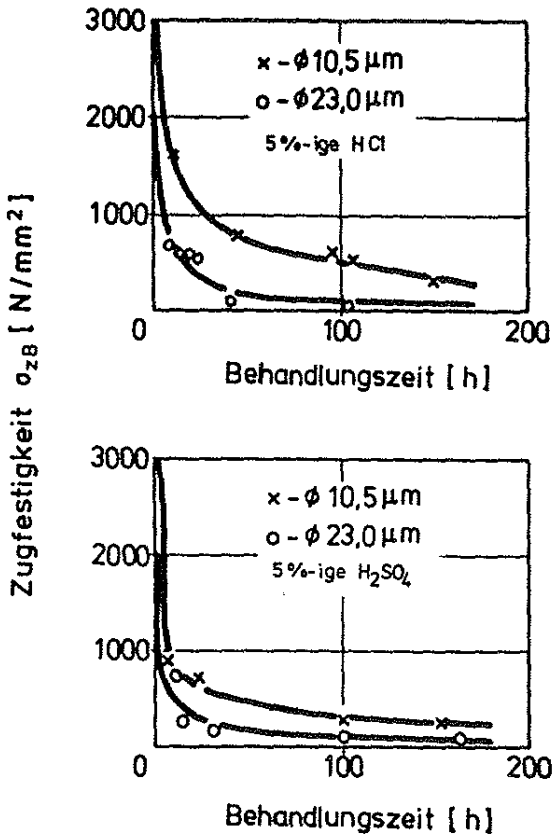


Bild 5.17 Zugfestigkeit von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Behandlungszeit mit Säuren und in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser

Schon seit langem gilt als allgemeine Tatsache, daß die Festigkeit der Glasfasern mit steigendem Durchmesser abnehmen soll, wobei die größten Festigkeiten an Glasfasern von etwa 1 µm Durchmesser gemessen wurden /105/.
Die Festigkeit einer Glasfaser hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Faser ab. Eine Faser mit großem Durchmesser ist rißempfindlicher als eine mit kleinem Durchmesser. Die Festigkeiten von Glasfasern mit verschiedenen Durchmessern sind nur dann gleich, wenn der Einfluß von Rissen und Inhomogenitäten in der Glasfaser verhindert werden kann /102,103/.

Anhand der bisher geschilderten Strukturvorstellungen über Glasfasern kann die rapide Abnahme der Zugfestigkeit nach einer kurzen Behandlung mit verdünnter Säure nur durch eine Zunahme der Kerbstellen und Risse

am tragenden Kern der Faser verursacht werden.

Dieses Verhalten ist also auf den Auslaugprozeß und die anschließende Rißbildung in den Glasfasern zurückzuführen.

Der Elastizitätsmodul der dünnen Glasfasern ist etwas höher als der von dicken Glasfasern. Da es sich um spröde Materialien mit rein elastischem Verformungsverhalten handelt, ist der Verlauf des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Behandlungszeit ähnlich dem der Zugfestigkeit. Bild 5.18 zeigt den Verlauf des Elastizitätsmoduls von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

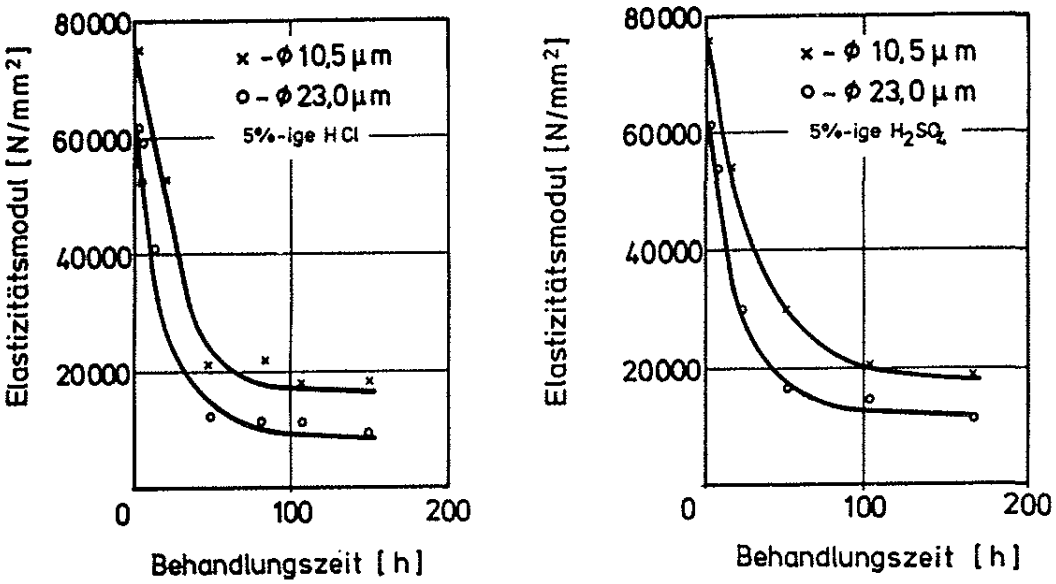


Bild 5.18 Elastizitätsmodul von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Behandlungszeit mit Säuren und in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser

Nach etwa 100 Stunden Behandlungszeit sind nur noch etwa 20% der Ausgangselastizitätsmoduln zu verzeichnen.

Für weitere Glasfasertypen sind vergleichende Kurvenverläufe von Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul für verschiedene Behandlungszeiten, Umgebungsmedien und Temperaturen in Bild 5.19, Bild 5.20 und Bild 5.21 dargestellt.

In Bild 5.19 sind die Abhängigkeiten der Zugfestigkeitswerte von der Behandlungszeit, dem Medium und der Temperung für ein E-Glas aufgetra-

gen. Die Einwirkung einer 2,5%-igen Salzsäure bzw. 5%-igen Salzsäure bewirkt eine starke Festigkeitsabnahme der E-Glasfasern.

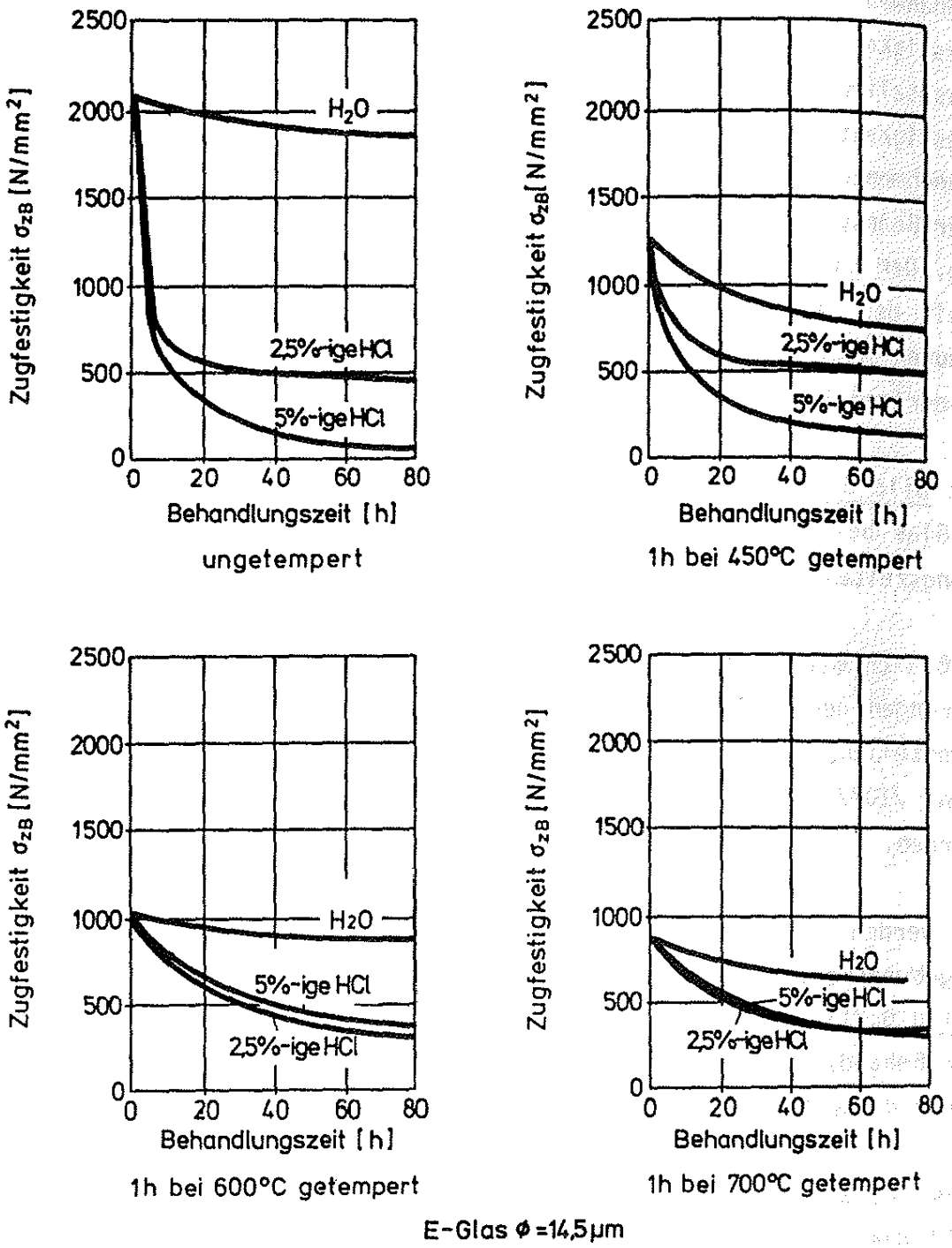


Bild 5.19 Zugfestigkeit von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Behandlungszeit mit verschiedenen Umgebungsmedien und in Abhängigkeit von der Temperung

Nach /32/ ist das Vorhandensein von Aluminiumoxid in E-Glasfasern mit einer geringeren Säurebeständigkeit verbunden. Mit steigender Behand-

lungszeit wird die Faser ausgelaugt, d.h. die netzwerkwandernden Kationen verlassen durch Diffusion die Struktureinheit der Glasfaser /76/. Beim Umgebungseinfluß von destilliertem Wasser können auch Festigkeitsabnahmen festgestellt werden. Dieses läßt den Schluß zu, daß die Festigkeit auch von der absorbierten Wassermenge beeinflußt wird. Die zusätzliche Temperung bewirkt insgesamt eine Verschiebung im Niveau der Festigkeitswerte. Durch die starke Abnahme der Anfangsfestigkkeit mit zunehmender Tempertemperatur (vgl. Bild 5.1) ergibt sich bei überlagerter Beanspruchung eine prozentual geringere Abnahme der Festigkeitswerte. Der Einfluß der Tempertemperatur bewirkt eine größere Gleichmäßigkeit der Festigkeitswerte über einen größeren Behandlungszeitraum in sauren Medien, wobei aber zu beachten ist, daß das Festigkeitsniveau niedriger liegt.

Im Bild 5.20 ist der Verlauf des Elastizitätsmoduls für das gleiche E-Glas bei verschiedenen Tempertemperaturen und verschiedenen Behandlungszeiten in verschiedenen Umgebungsmedien dargestellt.

Daß sich mit zunehmender Behandlungszeit nur noch geringfügige Veränderungen des Elastizitätsmoduls, insbesondere bei höheren Temperaturen einstellen, kann durch eine Zunahme der Glasdichte bei langsamer Abkühlung /107/ sowie eine gleichmäßigere Struktur im Faserinneren erklärt werden.

Es werden auch andere Glasfasertypen durch die Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien in ihren mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt (Bild 5.21). Bei allen diesen Fasern nimmt die Festigkeit mit steigender Behandlungszeit ab, wobei aber nach etwa 100 Stunden bei Raumtemperatur diese Abnahme schon kleiner wird.

Beim C-Glas und beim D-Glas verbessern netzwerkbildende Oxide wie Boroxid die chemische Beständigkeit und setzen die Oberflächenspannungen herab. Das günstige Verhältnis von Boroxid zu Aluminiumoxid beim C-Glas sowie der hohe Anteil Boroxid beim D-Glas führen zu einem prozentual geringeren Festigkeitsabfall mit zunehmender Behandlungszeit, als dieses beim R-Glas und beim modifizierten E-Glas zu beobachten ist. R-Glas und modifiziertes E-Glas zeigen trotz hoher mechanischer Anfangsfestig-

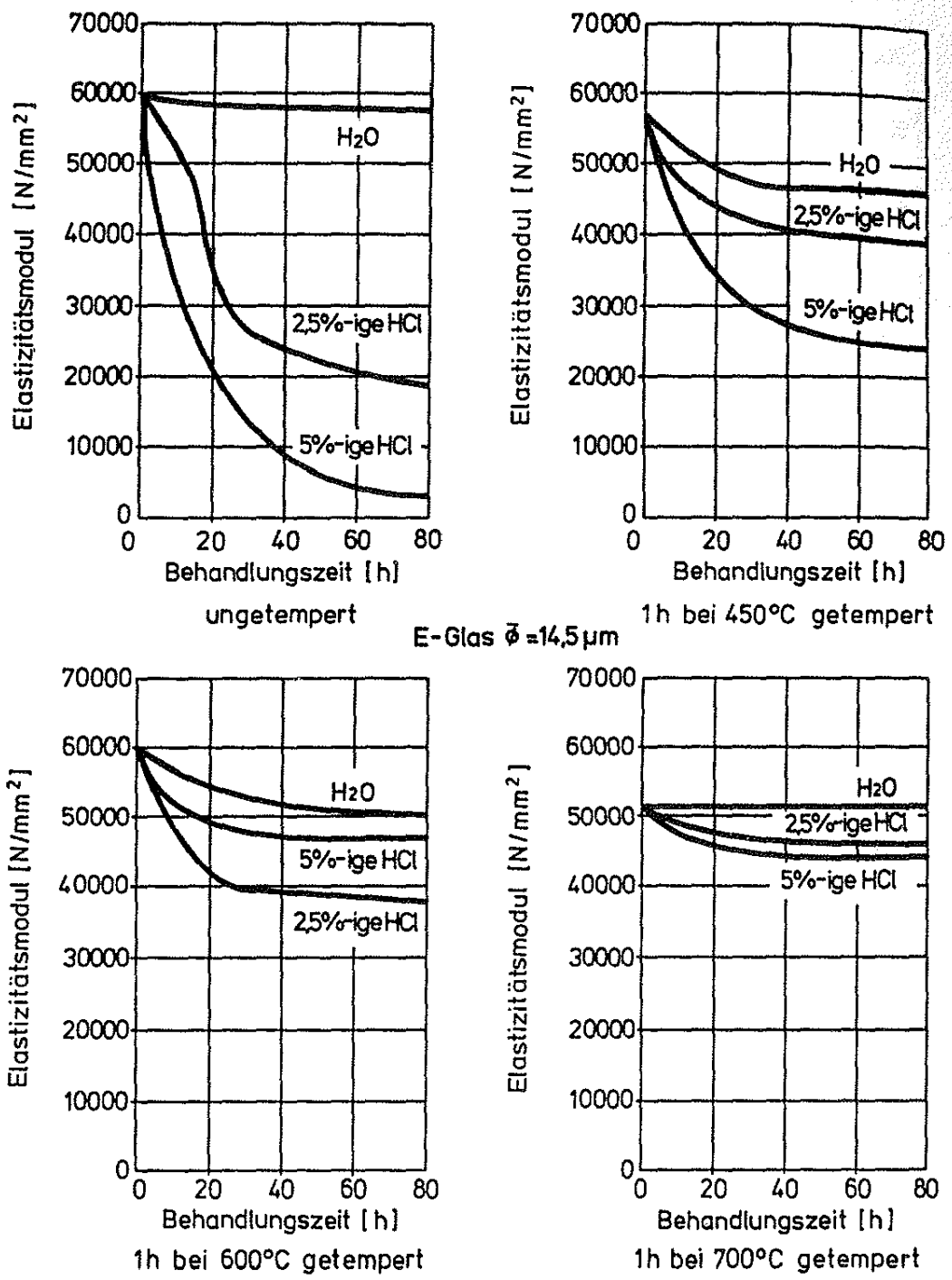


Bild 5.20 Elastizitätsmodul von E-Glasfasern in Abhängigkeit von der Behandlungszeit mit verschiedenen Umgebungsmedien und in Abhängigkeit von der Temperung

keiten mit zunehmender Einwirkungszeit der Medien einen starken Abfall der Zugfestigkeitswerte, was auf das Vorhandensein von Aluminiumoxid zurückzuführen ist. Die dadurch gesteuerten Auslaug- und Rißbildungsprozesse bestimmen somit das unterschiedliche Festigkeitsverhalten verschiedener Glasfasertypen.

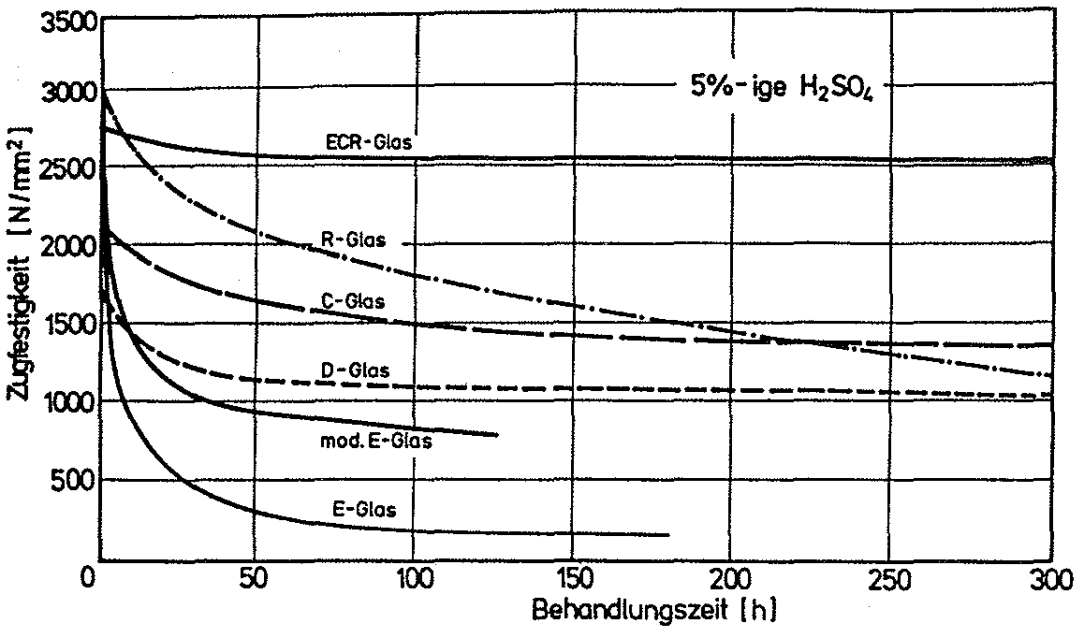


Bild 5.21 Zugfestigkeit verschiedener Glasfasertypen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit

Für ein ECR-Glas /65/ kann nach 300 Stunden Lagerung in 5%-iger Schwefelsäure bei 23°C kaum eine Festigkeitsänderung festgestellt werden. Diese Glasfaser wird aber bei Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 100°C von der Säure derart angegriffen, daß nach 3-stündiger Behandlungszeit mit 5%-iger Schwefelsäure nur noch 50% der Ausgangsfestigkeit registriert werden (Bild 5.22).

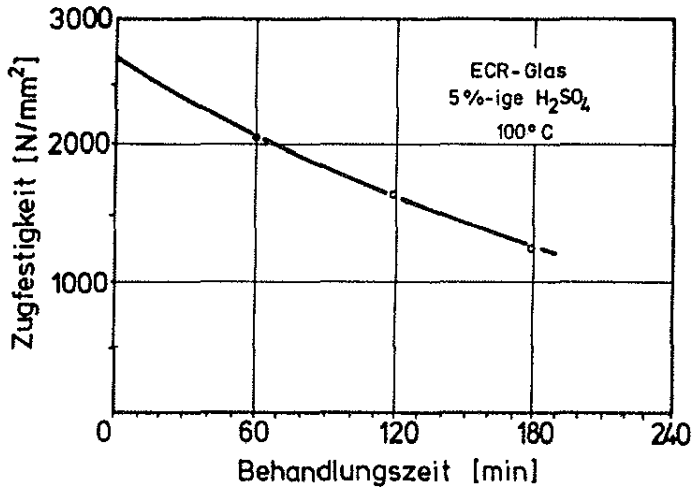


Bild 5.22 Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für ein ECR-Glas bei 100°C

5.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

An den hier untersuchten Glasfasern läßt sich nach den durchgeführten Zugversuchen das gleiche Bruchverhalten feststellen wie an dünnen Glasstäben. Es handelt sich bei den Glasfaserbrüchen um Sprödbrüche. Auf der Bruchoberfläche entstehen die in Bild 5.23 sichtbaren sogenannten Lanzettbrüche. Sie sind die Folge einer Überlagerung von Spannungen in axialer und in Umfangsrichtung in der Glasfaser. Das Aussehen der Bruchfläche wird durch strahlenförmig verlaufende schmale Bruchflächenzonen charakterisiert /104/.

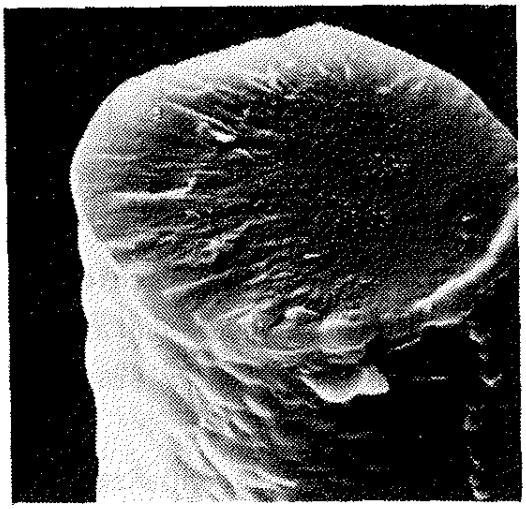


Bild 5.23 Lanzettbruchfläche einer E-Glasfaser

5.4 Mechanisches Verhalten der glasfaserverstärkten Duroplaste

5.4.1 Statische Beanspruchungen

5.4.1.1 Spannungsrißuntersuchungen

Durch die Einwirkung eines rißfördernden Mediums lassen sich bei den untersuchten glasfaserverstärkten Duroplasten die Stellen maximaler Beanspruchung lokalisieren. Die sich zunächst ausbildenden Risse treten in der Oberfläche der Proben auf und verlaufen senkrecht zur maximalen Randfaserdehnung.

Eine mikroskopische Auswertung der Rißanzahl in Abhängigkeit von der Randfaserdehnung und der Säurekonzentration für verschiedene Laminattypen ergibt den in Bild 5.24 dargestellten Verlauf.

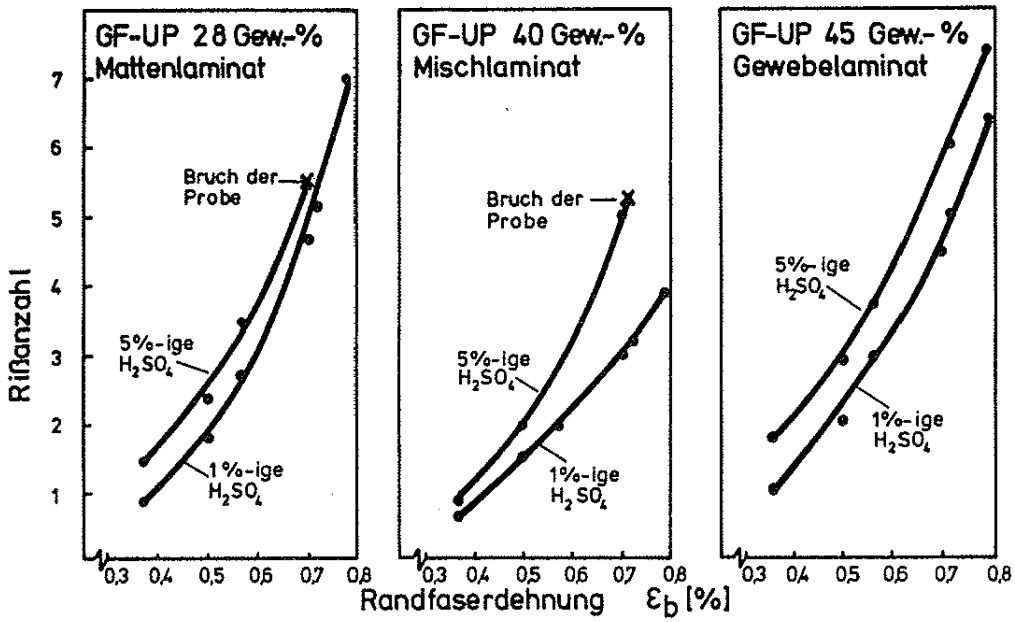


Bild 5.24 Rißanzahl auf der Oberfläche von verschiedenen UP-Harz Laminaten in Abhängigkeit von der Randfaserdehnung
Lagerungszeit: 24 Stunden in Schwefelsäure

Mit steigender Randfaserdehnung nimmt die Rißanzahl annähernd stetig zu.

Um Aussagen über den Zusammenhang zwischen Rißlänge und Rißanzahl zu erhalten, wird eine spezifische Rißlänge pro Flächeneinheit, die Rißdichte, definiert und ausgewertet. Dieses ist für die untersuchten Materialien in Bild 5.25 dargestellt.

Auch hierbei ist eine stetige Zunahme des Kurvenverlaufs zu verzeichnen, der jedoch nahezu linear verläuft.

Bei einer Randfaserdehnung von 0,36% tritt eine Rißbildung entweder gar nicht oder nur in einem kaum feststellbaren Umfang auf.

Mit steigender Randfaserdehnung nimmt die Rißdichte zu. Ebenso vertiefen sich die Risse zum Probeninneren hin. Dadurch wird eine Diffusion der einwirkenden Säure an die eingelagerten Glasfasern durch die Zunah-

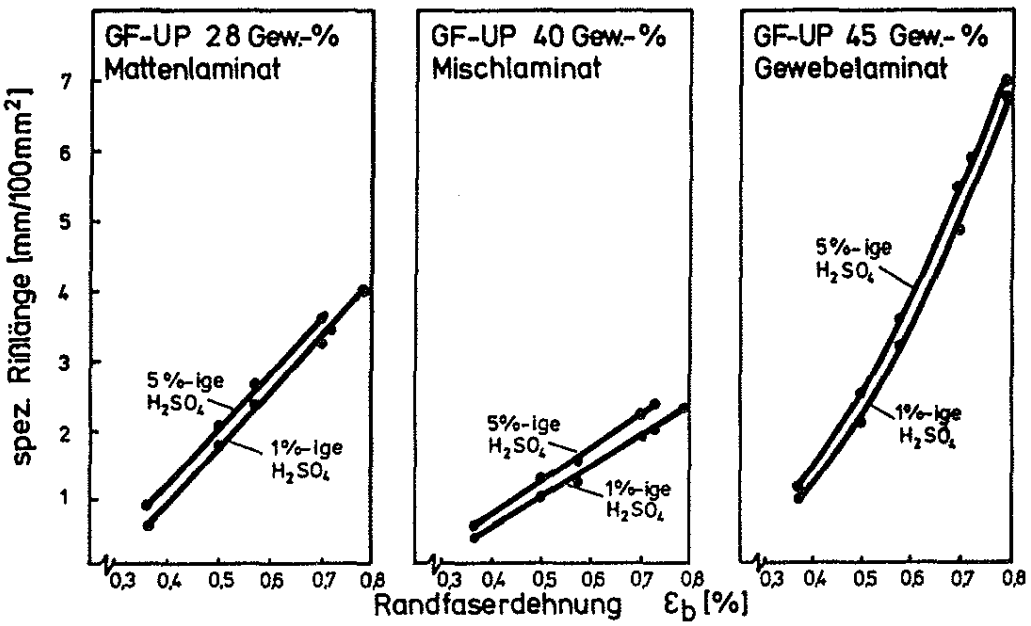


Bild 5.25 Rißlänge pro 100 mm² (Rißdichte) von verschiedenen UP-Harz Laminaten in Abhängigkeit von der Randfaserdehnung
Lagerungszeit: 24 Stunden in Schwefelsäure

me der Rißlänge und der Rißdichte begünstigt und der eintretende Schädigungsprozeß an den Glasfasern infolge der Säureeinwirkung beschleunigt. Schließlich kommt es zum Teil zum vorzeitigen Versagen. Matten- und Mischlaminate, die bei einer Randfaserdehnung von 0,7% bis 0,72% einer 24-stündigen Einwirkung einer 5%-igen Schwefelsäure ausgesetzt sein sollen, versagen schon vorher durch Bruch. Oft ist schon der visuelle Eindruck als ein qualitatives Maß sehr aufschlußreich.

Die aus Zugversuchen an ungebrochenen Proben gewonnenen Restfestigkeiten liefern aber zusätzlich eine zahlenmäßige und damit objektive Aussage.

Bild 5.26 stellt als Beispiel die noch ertragbare Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Randfaserdehnung für ein Matten- und ein Gewebelaminat dar. Es sind auch Laminate mit einer Polyesterharzmatrix und einer Epoxidharzmatrix vergleichend gegenübergestellt.

Die noch ertragbare Restfestigkeit nimmt mit zunehmender Randfaserdehnung kontinuierlich ab. Der Abfall der Restfestigkeit ist um so größer, je größer die aufgebrachte Randfaserdehnung ist. Dieses ist bei Epoxid-

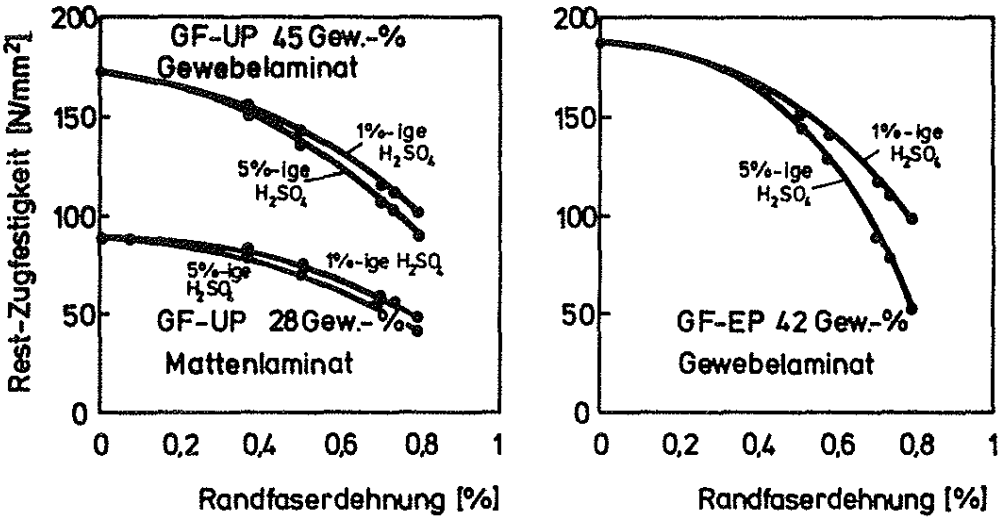


Bild 5.26 Restfestigkeiten in Abhängigkeit von der Randfaserdehnung für ein GF-UP Matten- und Gewebelaminat und ein GF-EP Gewebelaminat, Lagerungszeit 24 Stunden in Schwefelsäure

harzlaminaten ausgeprägter als bei Polyesterharzlaminaten. Schwefelsäure dringt verhältnismäßig leicht in Epoxidharze. Die Aktivierungsenergie der Penetration ist abhängig von der Säurekonzentration und ist für schwach konzentrierte Säuren höher als für hoch konzentrierte Säuren /1/ (vgl. Bild 2.6). Dem überlagert sich der Schädigungsprozeß der eingelagerten Glasfasern im Matrixmaterial, der letztlich den Festigkeitsabfall beschleunigt.

5.4.1.2 Zugfestigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen nach der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien

Bei zügiger Beanspruchung im Anschluß an Einlagerungsversuche ergeben sich für GF-UP Mattenlaminate Restfestigkeiten und Elastizitätsmoduln, die von der Einlagerungszeit und der Säurekonzentration beeinflußt werden. Im Bild 5.27 sind die ermittelten Restfestigkeiten für ein Mattenlaminat aufgetragen, daß bis zu 1350 Stunden in einer 5%-igen Schwefelsäure lagerte. Bei der Auswertung zeigt sich ein großer Einfluß der Schwefelsäure auf die Festigkeit. Nach Beendigung des Versuchs beträgt die Restfestigkeit nur noch ca. 50% der Ausgangsfestigkeit.

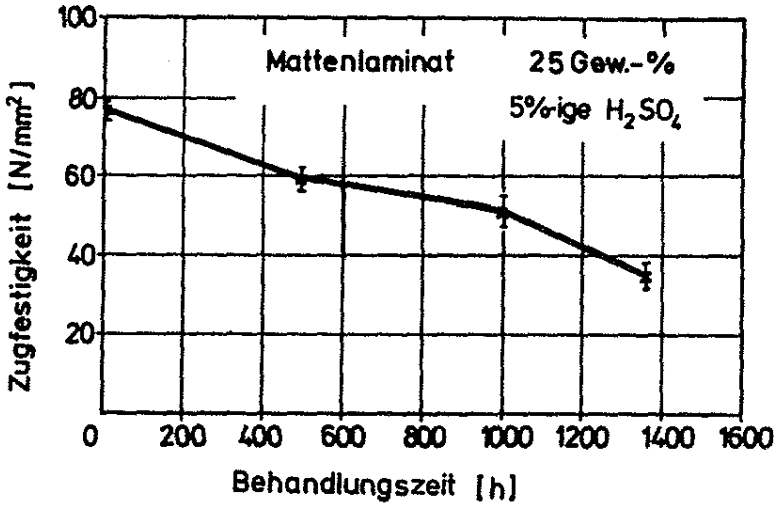


Bild 5.27 Alterungsverhalten eines GF-UP Mattenlaminats (Zugfestigkeit)

Im Vergleich dazu ist beim Elastizitätsmodul nur eine geringfügige Veränderung festzustellen (Bild 5.28).

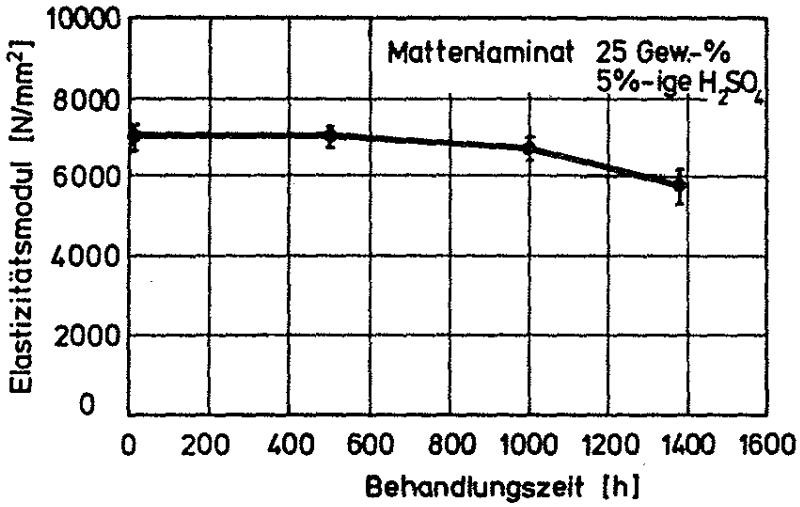


Bild 5.28 Alterungsverhalten eines GF-UP Mattenlaminats (Elastizitätsmodul)

Als Wirkung des korrosiven Angriffs führen Rißbildungen in Glasfasern zum vorzeitigen Versagen des Materials. Die Risse führen dann zu Faserbrüchen. Die Fasern tragen schließlich nicht mehr zur Festigkeit des Verbundes bei. Die Steifigkeit des Materials wird dadurch aber nur unerheblich beeinflußt.

Diese Ergebnisse lassen sich mit bisherigen Restfestigkeitsuntersuchungen, die in Luftumgebung durchgeführt wurden, nicht vergleichen, da dort andere Schädigungsmechanismen auftreten und die Restfestigkeiten sowohl von der Höhe und Dauer der Beanspruchung als auch von der Schädigung durch Mikrorisse unabhängig sind /12/.

Den Einfluß der Säurekonzentration auf die Zugfestigkeit und den Elastizitätsmodul des gleichen Mattenlaminats zeigen die Bilder 5.29 und 5.30.

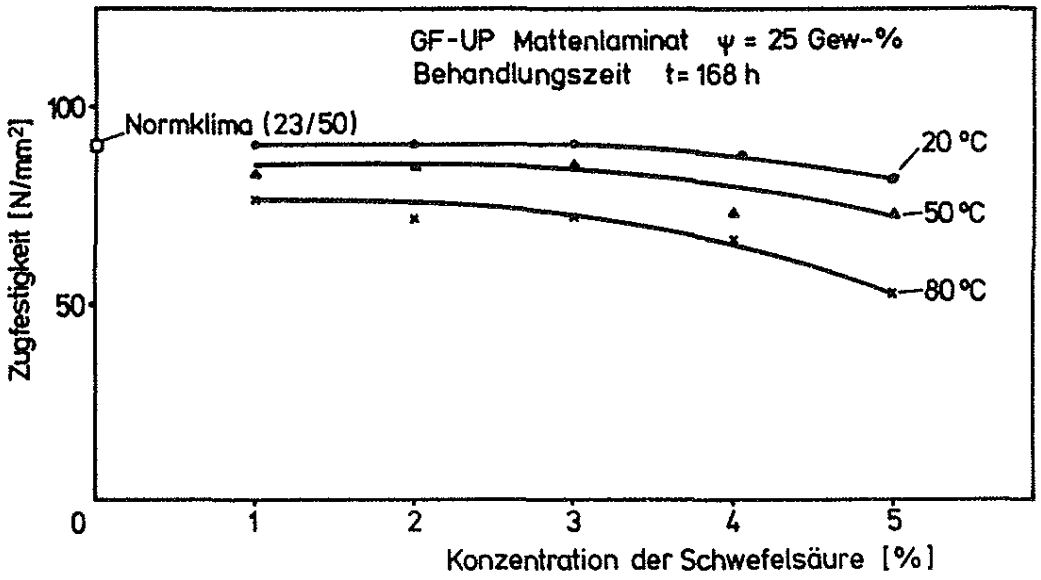


Bild 5.29 Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

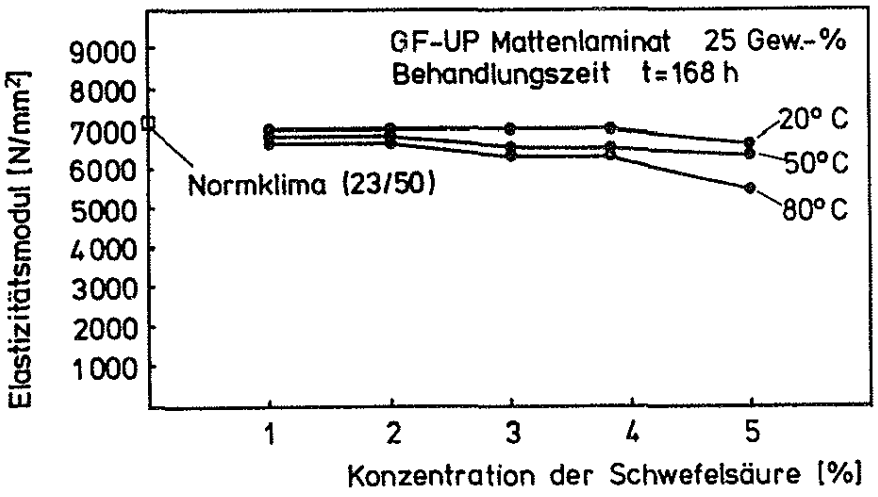


Bild 5.30 Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Anhand der Kurvenverläufe läßt sich ableiten, daß eine Erhöhung der Prüftemperatur bei höherer Säurekonzentration einen größeren Einfluß auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften ausübt als bei niedriger Säurekonzentration. Eine Überlagerung beider Parameter kann somit zu sinnvollen Verkürzungen von Alterungsversuchen beitragen, wie sie auch schon in /101/ diskutiert werden.

5.4.1.3 Schallemissionsmessungen an Luft und nach der Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien

Zur Beurteilung von Werkstoffschädigungen hat sich die Schallemissionsanalyse bewährt. Die in Kurzzeit-Zugversuchen ermittelten charakteristischen Schallemissionsdiagramme sind in Bild 5.31 dargestellt. Im linken Teil des Bildes sind die Schallintensitäten und die Impulssummen für ein Mattenlaminat dargestellt, das in Luftumgebung lagerte, rechts die vergleichenden Kurven nach Lagerung in 5%-iger Schwefelsäure.

Das Laminat, das in Luftumgebung gelagert wurde, zeigt schon zu Beginn der Beanspruchung eine hohe Aktivität der Schallemissionssignale. Dieses ist auf eine zahlreiche Harzrißbildung und später noch mehr auf Faserrißbildung zurückzuführen.

Hohe Amplituden der Schallintensitätskurve bestätigen die häufige Faserrißbildung bei größerer Belastung. Die Impulssummenkurve gibt die Anzahl der Schädigungsereignisse an und kann der Intensitätskurve direkt zugeordnet werden, da die Dehnungsmaßstäbe identisch sind.

In diesem Fall besagt die Impulssummenkurve, daß unterhalb der Faserrißbildung häufige Mikrorißbildung im Harz und Grenzflächenablösungen auftreten. Dieses kommt durch den starken Anstieg der Impulssummenkurve bei mittleren Dehnungen zum Ausdruck und ist bei Berücksichtigung des logarithmischen Maßstabs besonders zu bewerten.

Das Laminat, das nach langzeitiger Medienaufnahme einer Zugbeanspruchung in Kombination mit der Schallemissionsanalyse ausgesetzt ist, zeigt andere Schallemisionssignale, was auf ein anderes Schädigungsverhalten schließen läßt.

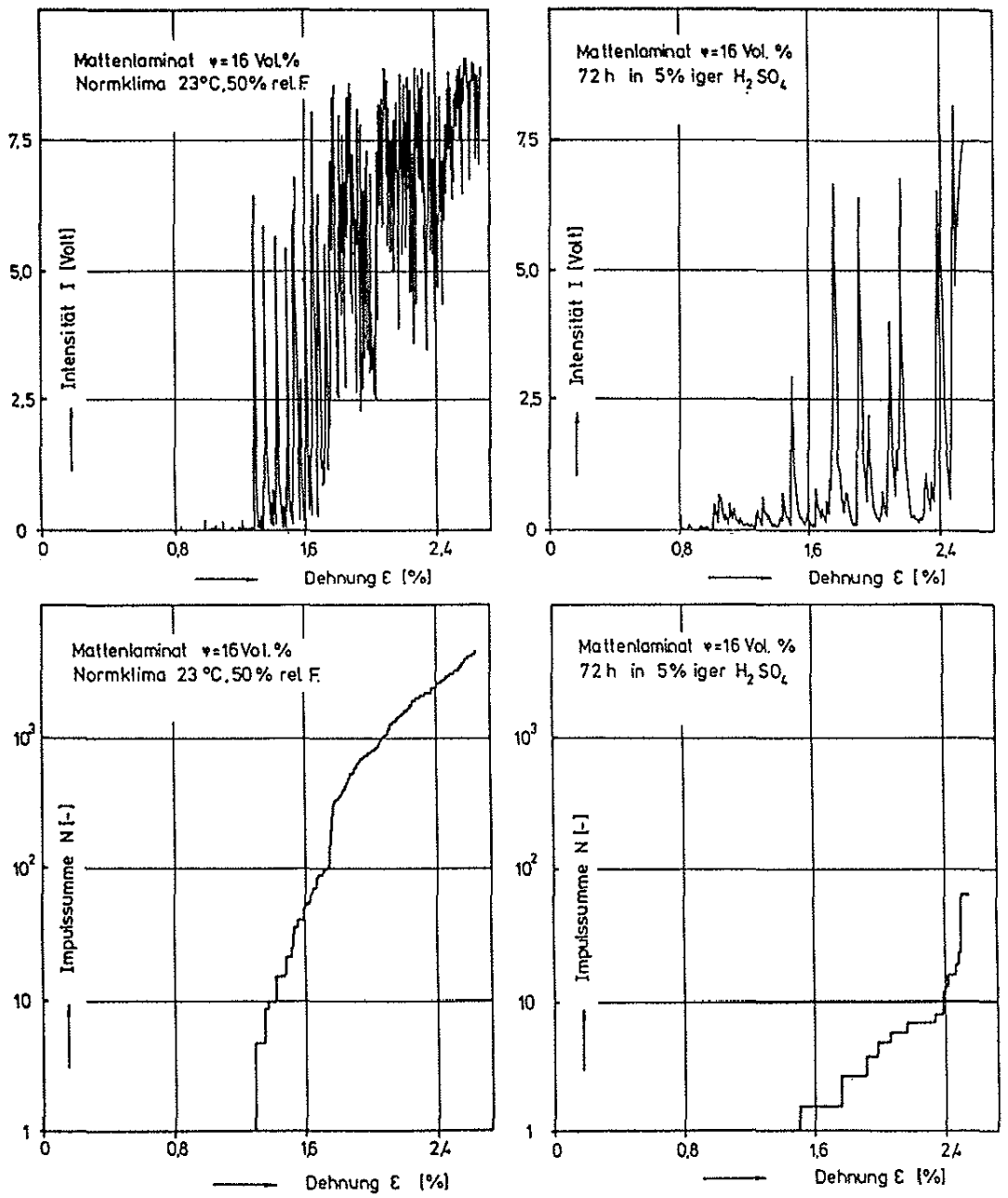


Bild 5.31 Schallemissionsmessungen in Luftumgebung (links) und in aggressivem Umgebungsmedium (rechts)

Die Schallintensität ist wesentlich geringer, und besonders die Anzahl der Schädigungsereignisse liegt weit unter der in Luftumgebung. Es treten weder hohe Amplituden noch hohe Ereignissummen auf.

Die, infolge von Diffusion, an die Glasfaser herandiffundierte Säure bewirkt eine irreversible Schädigung der im Harz eingebetteten Glasfasern. An einigen Glasfasern treten dadurch vorzeitig Risse und Brüche

auf. Die so geschädigten Glasfasern sind nicht mehr in der Lage, während der Zugbeanspruchung des Materials, Kräfte zu übertragen und bei Überbelastung Schädigungsimpulse auszusenden, die vom Schallemissionsresonanzaufnehmer registriert werden können. Die Folge ist eine stark verringerte Aktivität der Schallemissionssignale. Die Schallemissionsanalyse bietet dadurch die Möglichkeit, anhand der Kurvenverläufe für die Intensität und die Impulssumme, qualitativ Schlüsse auf den fortgeschrittenen Schädigungsprozeß von Glasfasern in einer Harzmatrix zu ziehen.

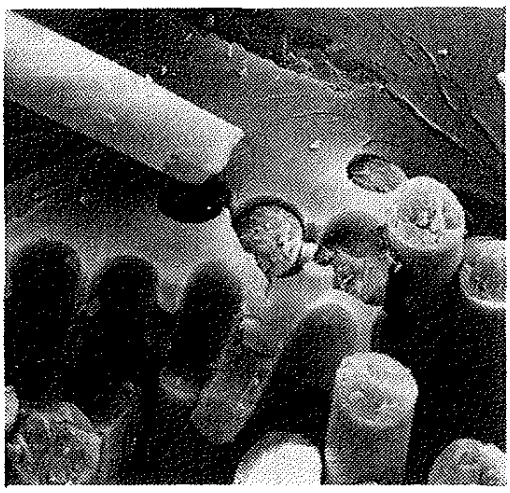
5.4.1.4 Fraktographische Untersuchungen

Die Untersuchungen zum Spannungsrißverhalten, Restfestigkeitsverhalten und Schallemissionsverhalten von glasfaserverstärkten Duroplasten zeigen bei der rasterelektronenmikroskopischen Analyse der Schädigungsmechanismen etwas Gemeinsames. Bei allen Proben, die aggressiven Medien ausgesetzt sind, führen Rißbildungen in Glasfasern zum vorzeitigen Versagen des Materials. Diese Rißbildungen können unterschiedlich stark ausgeprägt sein.

Eine langzeitige Überlagerung von chemischer und mechanischer Beanspruchung führt zum völligen Zerstören der in der Matrix eingelagerten Glasfasern. Werden glasfaserverstärkte Harze nur kurze Zeit einer chemischen und mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, dann treten die bekannten Versagensmechanismen, Faserbruch oder Pull-Out Effekte auf. Bild 5.32 zeigt die Bruchfläche eines GF-UP Mattenlaminats, die in Luftumgebung erzeugt wurde. Die Glasfasern sind entweder gebrochen oder aus dem Harz herausgezogen, zeigen aber ansonsten keine weiteren Schädigungen im Fasermantel.

Im Bild 5.33 ist die Bruchfläche eines GF-UP Mattenlaminats dargestellt, das 24 Stunden in einer 5%-igen Schwefelsäure bei einer Randfaserdehnung von 0,5% lagerte und danach im Zugversuch zerrissen wurde. Die Fasern zeigen deutlich Beschädigungen in Form von überwiegend spiralförmig und radial verlaufenden Rissen.

Im Bild 5.34 ist die Bruchfläche eines GF-UP Mattenlaminats dargestellt

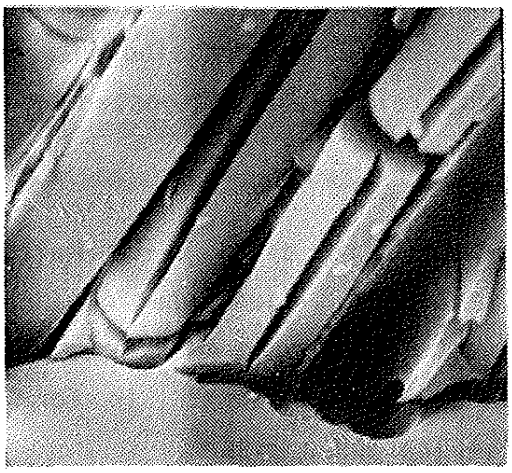


⟵⟶ 10 µm

Bild 5.32 Bruchfläche eines GF-UP Mattenlaminats
Umgebungsmedium: Luft

⟵⟶ 20 µm

Bild 5.33 Bruchfläche eines GF-UP Mattenlaminats
Umgebungsmedium: 5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 24 Stunden/ Randfaserdehnung: 0,5%



⟵⟶ 5 µm

Bild 5.34 Bruchfläche eines GF-UP Mattenlaminats
Umgebungsmedium: 5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 1350 Stunden ohne vorherige Beanspruchung

das 1350 Stunden in einer 5%-igen Schwefesäure ohne mechanische Beanspruchung lagerte und danach im Zugversuch zerrissen wurde. Aufgrund der langzeitigen Einwirkung der Schwefelsäure haben sich in den Glasfasern axialförmig verlaufende Risse ausgebildet. Dieses steht im Einklang mit Beobachtungen an einzelnen Glasfasern. Dabei treten nach längerer Einlagerungszeit der Glasfasern in aggressiven Medien, aufgrund einer nahezu vollständigen Auslaugung der Glasfasern, überwiegend axialförmig verlaufende Risse in der Glasfaser auf, bevor sie zerfallen.

5.4.2 Dynamische Beanspruchungen

5.4.2.1 Restfestigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen nach Zugschwellbeanspruchung

Im Bild 5.35 sind für UD-Gewebelaminate die Elastizitätsmodulverhältnisse E_N/E_0 und die Spannungsverhältnisse σ_{zBN}/σ_{zB} für N=1 und $N=5\cdot10^5$ Schwingspiele über der Lagerungszeit des Laminats in Luft- und Medienumgebung eingetragen. Der Wert des Quotienten E_N/E_0 gibt über das physikalische Verhalten der Proben nach einer dynamischen Beanspruchung in Abhängigkeit von der Lagerungszeit Aufschluß.

Die in Luft gelagerte Probe dient als Vergleich zu den in 5%-iger Schwefelsäure gelagerten Proben. Das Elastizitätsmodulverhältnis von 0,8 in Luftumgebung beschreibt einen Steifigkeitsabfall nach $N= 5\cdot10^5$ Schwingspielen, wie er auch schon in /115/ diskutiert wird. Die in 5%-iger Schwefelsäure gelagerten Proben verzeichnen bis zu 6 Wochen Lagerung und anschließender dynamischer Beanspruchung keine nennenswerte Veränderung des E-Modulabfalls. Das bedeutet, daß nach nach 6 Wochen Lagerung in 5%-iger Schwefelsäure und anschließender Zugschwellbeanspruchung bei der eingestellten Oberlast von σ_0=130 N/mm^2 die Steifigkeit vor und nach der dynamischen Beanspruchung etwa konstant bleibt. Erst nach 6 Wochen Lagerung beginnt der Abfall der Kurve und damit der Abfall des E-Moduls und nach 8 Wochen Lagerung erreicht er einen Wert von 0,65. Das bedeutet eine Beeinflussung der dynamischen Beanspruchung durch vorherige Lagerung in aggressiven Umgebungsmedien. Der gestrichelte Kurvenverlauf zeigt die Abhängigkeiten der Restfestigkeiten

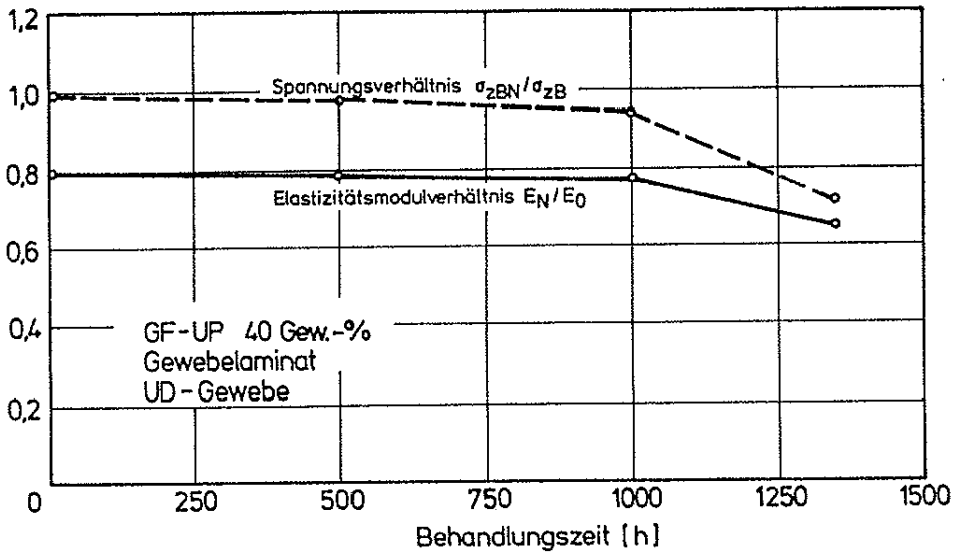


Bild 5.35 Modulverhältnis E_N/E_0 und Festigkeitsverhältnis σ_{zBN}/σ_{zB} in Abhängigkeit von der Behandlungszeit in 5%-iger Schwefelsäure

für das UD-Gewebelaminat von der Lagerungszeit. Auch hierbei sind die ersten Einwirkungen der Schwefelsäure auf die Restfestigkeit erst nach 6 Wochen Lagerung zu verzeichnen, was sich durch einen Abfall der Zug-Restfestigkeit nach der Zugschwellbeanspruchung von $5 \cdot 10^5$ Schwingspielen bemerkbar macht.

Bei Mattenlaminaten ist es nicht möglich, vergleichende Kurvenverläufe aufzustellen, da die Proben, die länger als 3 Wochen in 5%-iger Schwefelsäure lagern, anschließend nur noch eine geringe Zahl von Schwingspielen bei der dynamischen Beanspruchung ertragen können.

Dieses Verhalten ist auf eine beschleunigte Zunahme der Rißdichte des Probekörpers nach Einwirkung der Säure und anschließender dynamischer Beanspruchung, zurückzuführen. Ebenso begünstigt die quasi-isotrope Anordnung der Verstärkungsfasern im Mattenlaminat eine schnellere Diffusion des Umgebungsmediums in den Probekörper als dieses bei dem Gewebelaminat der Fall ist. Eine Überlagerung der geschädigten Glasfasern und der beschleunigten Zunahme der Rißdichte fördert das ungünstige Verhalten des Mattenlaminats.

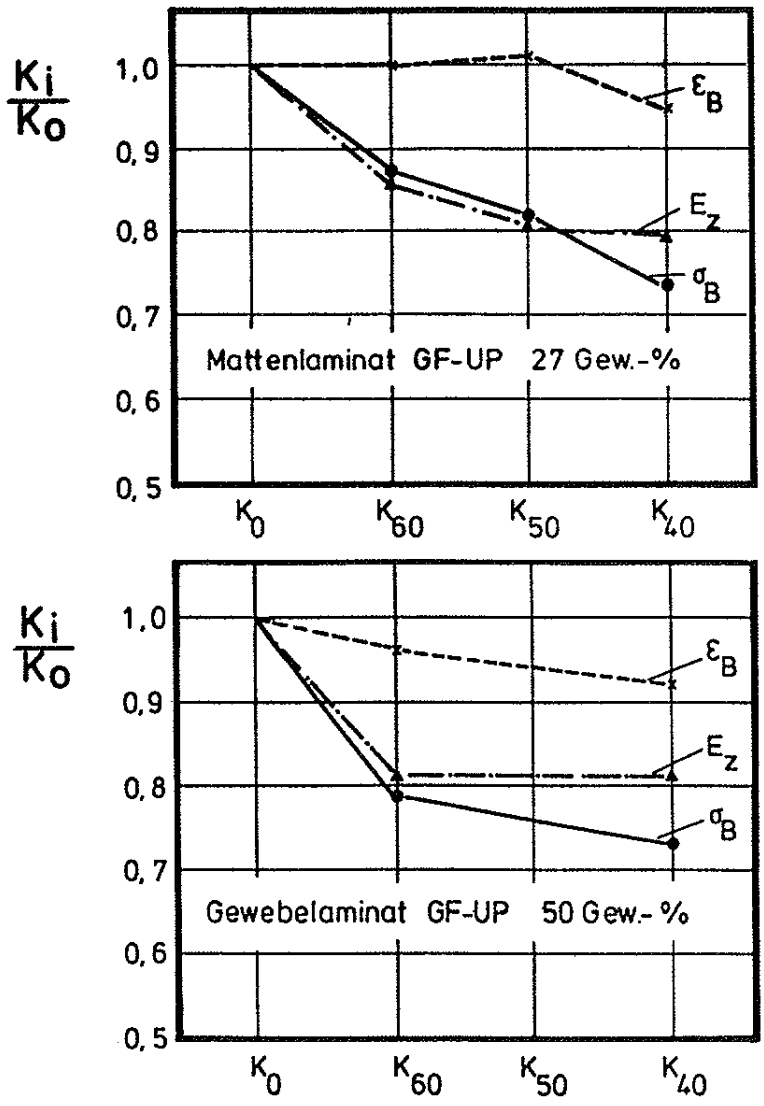
5.4.2.2 Restfestigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen nach Wechselbiegebeanspruchung

Beim Dauerschwingversuch im Biegebereich dient als Maß für die Höhe der Schädigung im Probenmaterial der Abfall des beaufschlagten Anfangsspannungsausschlags. Den Ingenieur interessieren darüber hinaus weitere Werkstoffkennwerte, deren Änderungen infolge dynamischer Beanspruchung den Festigkeitsverlust aufzeigen. Deshalb werden durch Zugversuche an, in Luftumgebung nach dynamischer Beanspruchung geschädigten Proben, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Elastizitätsmodul festgestellt und mit den Kennwerten verglichen, die aus Zugversuchen an geschädigten Proben vorliegen. Kennwerte, die in verschiedenen Versuchsanordnungen gewonnen werden, sind meist nicht vergleichbar. So können beispielsweise die aus Zug- und Biegeversuchen abgeleiteten Elastizitätsmoduln theoretisch nur übereinstimmen, wenn den Versuchen gleiche Dehngeschwindigkeiten, gleiche Temperaturen und isotrope Werkstoffe zugrunde liegen. Weiter hat die Geometrie der Probekörper einen starken Einfluß auf die Versuchsergebnisse.

Da in den Proben aus dem Dauerschwingversuch im Wechselbiegebereich wegen ihrer Form unter Zugbeanspruchung erhebliche Spannungskonzentrationen auftreten, und somit andere Kennwerte gegenüber solchen von Rechteckproben vorliegen, werden die Ergebnisse relativiert. Bild 5.36 gibt die relative Änderung der Kennwerte von Matten- und Gewebelaminaten in Abhängigkeit vom Lastfall wieder.

Der Abfall der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls ist beim Vergleich der Kennwerte geschädigter Proben aller Lastfälle mit denjenigen, ungeschädigter Proben hochsignifikant. Auch weist ein Vergleich der Lastfälle untereinander signifikante Unterschiede in den Kennwerten des Elastizitätsmoduls und besonders der Zugfestigkeit auf. Unterschiede in der Reißdehnung sind statistisch gesehen nicht abgesichert, d.h. sie können aus dem Streuverhalten der Meßwerte resultieren. Nach dynamischer Beanspruchung von Proben in Luftumgebung liegen hauptsächlich Schädigungen der Oberflächenbereiche des Harzes in Form von Rissen vor und bewirken bei Zugbeanspruchung erhebliche Kerbwirkungen. Dadurch ist die Kurzzeit-Zugfestigkeit nach der dynamischen Beanspruchung der Proben merklich herabgesetzt. Sie erniedrigt sich bei längerer Belastung

(Lastfall $\sigma_{a(N=1)}$=40 N/mm^2) durch merkliches Auftreten von Rissen nach einer längeren Versuchsdauer nochmals, wodurch die Kennwerte bei höheren Belastungsniveaus vor denen niedriger Belastungsniveaus liegen.



Schädigungskriterium: $\Delta\sigma_a \hat{=}$ 10% je Lastfall

K_0: Kennwert unbelasteter Proben Zugfestigkeit σ_{zB}
Elastizitätsmodul E_z
Bruchdehnung ε_B

K_{40-60}: $\sigma_{a(N=1)}$ liegt zwischen 40 N/mm^2 und 60 N/mm^2

Bild 5.36 Relative Änderung mechanischer Kennwerte, dargestellt durch das Verhältnis der Kennwerte verschiedener Lastniveaus (K_{40-60}), bezogen auf denjenigen Kennwert unbelasteter Proben K_0

Der Elastizitätsmodul des Verbundwerkstoffs wird primär vom Elastizitätsmodul der eingebetteten Glasfasern bestimmt. Nur in der äußeren Randzone (Probenoberseite und Probenunterseite) weist der Verstärkungswerkstoff Schäden durch Bruch einiger Glasfasern auf. Stärker wird aufgrund der hohen dynamischen Beanspruchung die Haftung zwischen Harzmatrix und der Glasfaser beschädigt, so daß leichter ein Ausziehen der Faser aus der Matrix erfolgen kann. Hierdurch und infolge der vorab beschriebenen Rißbildung im Harz tritt bei Zugbeanspruchung ein Abfall des Elastizitätsmoduls auf, der bei etwa 20% liegt, wohingegen der Festigkeitsabfall ca. 25% beträgt.

5.4.2.3 Einfluß aggressiver Medien auf die Wechselbiegebeanspruchung

5.4.2.3.1 Schadenslinien und Wöhlerkurven

Glasfaserverstärkte Gießharze weisen keine Dauerfestigkeit auf. Die Festigkeit nimmt mit zunehmender Schwingspielzahl ab. Als Maß dient der kleiner werdende Spannungsausschlag, bei gleicher Verformungsamplitude. Die Darstellung der Veränderung der mechanischen Eigenschaften erfolgt durch Schadenslinien und Wöhlerkurven. Hierfür werden die Schwingspielzahlen benötigt, die während der Versuche bei verschiedenen Belastungshöhen (Anfangsspannungsausschlägen) und Umgebungsmedien nach Erreichen der verschiedenen Schädigungskriterien $\Delta\sigma_a \hat{=}$ 10% bzw. Bruch der Proben festgehalten werden.

Die Bilder 5.37 und 5.38 zeigen Schadenslinien (Schädigungskriterium $\Delta\sigma_a \hat{=}$ 10%) von Matten- und Gewebelaminaten in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium und der Belastungshöhe. Bei Proben in Luftumgebung ergeben sich bei logarithmisch geteilter Abszisse abfallende, leicht gekrümmte Kurven, die bei niedriger Belastung ($\sigma_{a(N=1)}$=40 N/mm^2) in flacher verlaufende Kurven übergehen. Bei alleiniger Einwirkung der dynamischen Beanspruchnug mit Anfangsspannungsausschlägen (maximale Biegespannung) von 40 N/mm^2 werden die Proben nur noch gering belastet. Die Rißbildung beschränkt sich auf die oberflächennahen Schichten im Zug- und im Druckbereich. Ein Spannungsabfall von $\Delta\sigma_a$=10% liegt erst bei sehr großen Schwingspielzahlen vor.

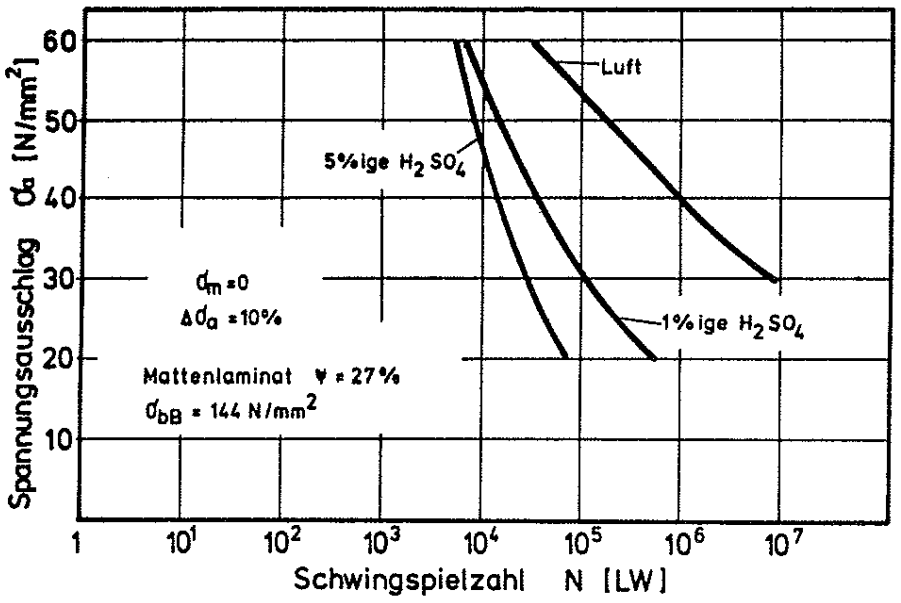


Bild 5.37 Schadenslinien von Mattenlaminaten in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium und der Belastungshöhe bei reiner Wechselbiegebeanspruchung

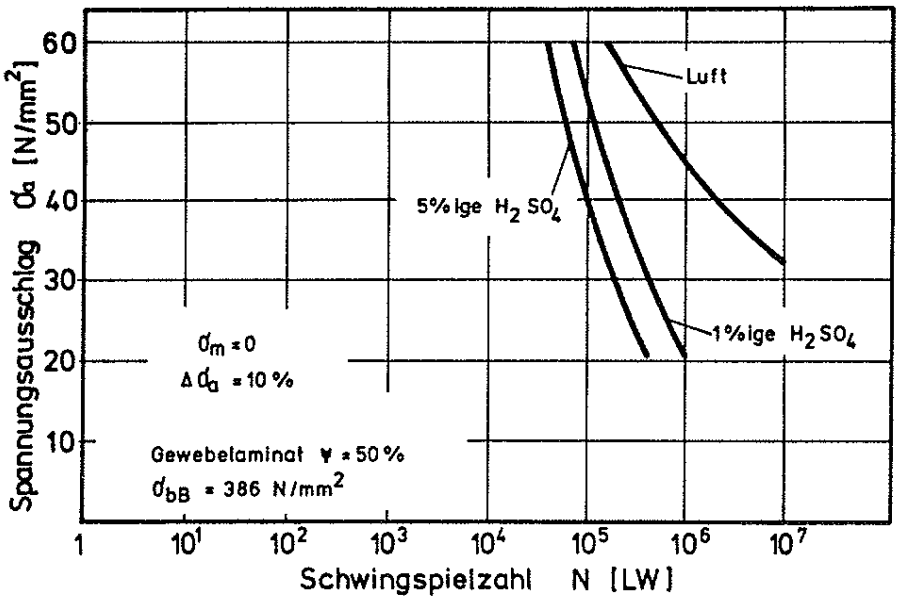


Bild 5.38 Schadenslinien von Gewebelaminaten in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium und der Belastungshöhe bei reiner Wechselbiegebeanspruchung

Die Gewebelaminate zeigen aufgrund eines größeren Glasgehalts gegenüber den Mattenlaminaten einen verzögerten Spannungsabfall, was durch höhere Schwingspielzahlen zum Ausdruck kommt. Bei den Proben in korrosivem Umgebungsmedium ist dagegen auch bei niedrigeren Anfangsspannungsausschlägen ($\sigma_{a(N=1)}$=20N/mm^2, Mattenlaminat) noch kein Abflachen der Schadenslinien zu beobachten. Die definierte Schädigung tritt sowohl für Mattenlaminate als auch für Gewebelaminate wesentlich früher ein, was sich durch ein Verschieben der Schadenslinien zu niedrigeren Schwingspielzahlen bemerkbar macht. Auch fallen die Kurven allgemein steiler ab. Das bedeutet, daß der Schädigungseinfluß der dynamischen Beanspruchung in Abhängigkeit von der Belastungshöhe durch das große Schädigungsvermögen der Säure erheblich überlagert wird.

Beim Vergleich der Schadenslinien in korrosivem Medium untereinander kann man annehmen, daß bei hohen Spannungsausschlägen der Unterschied des Einflusses von 5%-iger und 1%-iger Schwefelsäure geringer ist als bei niedrigen Spannungsamplituden. Wie Bild 5.37 zeigt, macht sich ein 10%-iger Spannungsabfall beim Mattenlaminat, das mit $\sigma_{a(N=1)}$=60 N/mm^2 in 5%-iger Schwefelsäure belastet wird, etwa zur gleichen Zeit bemerkbar, wie in 1%-iger Schwefelsäure. Die zugehörige Schwingspielzahl liegt bei etwa $7 \cdot 10^3$ Schwingspielen. Bei niedrigeren Lastfällen ist jedoch eine schnellere Schädigung des Mattenlaminats in 5%-iger Schwefelsäure zu beobachten, was auf insgesamt längere Einwirkzeiten der Säuren zurückzuführen ist.

Im Vergleich dazu ist das Schädigungsvermögen der Säuren beim Gewebelaminat für eine 5%-ige und eine 1%-ige Konzentration in gleichem Maße von der Belastungshöhe abhängig, da die Schadenslinien zwar versetzt aber über den Bereich der verschiedenen Belastungsniveaus parallel verlaufen (Bild 5.38).

Der stärkere Abfall der Schadenslinien der Gewebelaminate gegenüber den Mattenlaminaten kann mit dem Orientierungsgrad der Glasfasern im Harz erklärt werden. Wegen der Anisotropie der Glasfasern beim Gewebelaminat werden an den Stellen der Glasfasern senkrecht zur Beanspruchungsrichtung, infolge der Dehnungsüberhöhung des Harzes schnell Risse entstehen. Danach wird der Zeitraum bis zu einem 10%-igen Spannungsabfall des Materials erheblich verkürzt. Die Folge sind steiler

abfallende Schadenslinien.

Wöhlerkurven werden nach gleicher Vorgehensweise wie Schadenslinien erstellt, nur werden die Proben bis zum Bruch gefahren und die Bruch-Schwingspielzahl für verschiedene Belastungsfälle in Abhängigkeit vom Laminattyp und dem Umgebungsmedium aufgetragen.

In Bild 5.39 sind nur die Wöhlerkurven der in schwach konzentrierten Schwefelsäuren beanspruchten Proben eingetragen, da bei den Proben in Luftumgebung zwar nach längeren Belastungszeiten der Spannungsabfall merklich nachläßt, jedoch noch kein Bruch der Proben oberhalb von 10^7 Schwingspielen zu verzeichnen ist.

Der Verlauf der Wöhlerkurven bestätigt das Werkstoffverhalten, was sich schon beim Verlauf der Schadenslinien andeutet. Die Wöhlerkurven für Matten- und Gewebelaminate sind gegenüber den Schadenslinien nur gering fügig zu höheren Lastwechseln verschoben und auch bei niedriger Belastung werden sämtliche Proben durch Säureeinfluß bis zum Versagen durch Bruch geschädigt. Das unterschiedliche Schädigungsvermögen 5%-iger und 1%-iger Schwefelsäure ist auch hierbei zu erkennen. Mattenlaminate ertragen nur geringere Bruch-Schwingspielzahlen als Gewebelaminate. Hier macht sich der größere Glasgehalt des Gewebelaminats gegenüber dem Mattenlaminat bemerkbar. Ebenso ist die größere Steilheit der Wöhlerkurven der Gewebelaminate zu erkennen. Dieses ist auf den zuvor beschriebenen Orientierungsgrad der Glasfasern beim Gewebelaminat zurückzuführen.

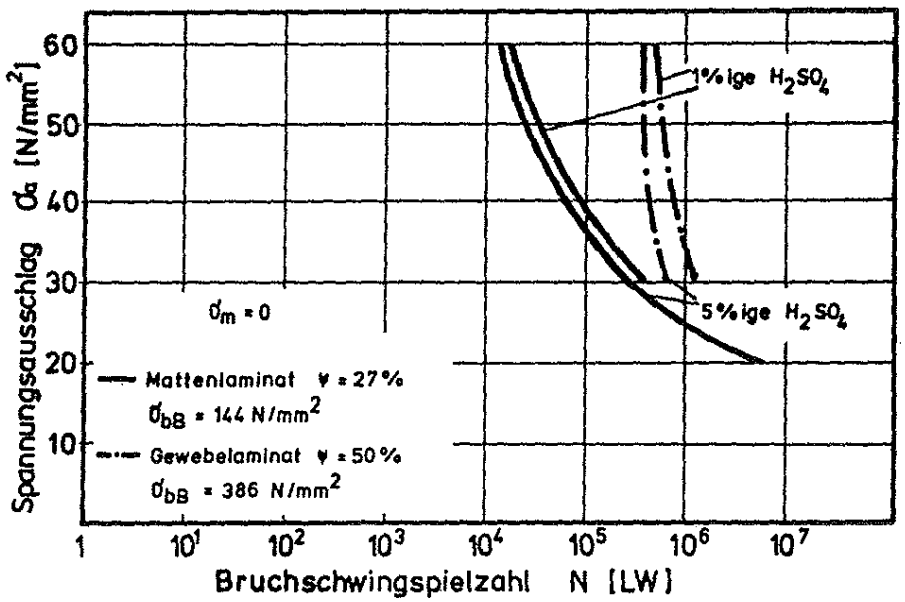


Bild 5.39 Wöhlerkurven für Matten- und Gewebelaminate aus dem Wechselbiegeversuch

5.4.2.3.2 Spannungslaufkurven

Um eine Aussage über den Verlauf des Spannungsabfalls während der gesamten Versuchszeit machen zu können, werden neben den ermittelten Schwingspielzahlen, die den definierten Schädigungskriterien zugeordnet sind, Spannungsausschläge und zugehörige Schwingspielzahlen aufgezeichnet, die bei unterschiedlichem Schädigungsgrad gemessen werden.

Im Bild 5.40 ist der Verlauf des Spannungsausschlags von Matten- und Gewebelaminaten in Luftumgebung in Abhängigkeit von der eingestellten Belastungshöhe wiedergegeben. Bei den Lastfällen zwischen $\sigma_{a(N=1)}$= 40 N/mm² und $\sigma_{a(N=1)}$=60 N/mm² verlangsamt sich der fortschreitende Spannungsabfall, nachdem durch Rißbildung in den Randzonen des Zug- und Druckbereichs die dort maximal vorhandenen Spannungen zum großen Teil und bei hoher dynamischer Beanspruchung nach relativ wenigen Schwingspielen abgebaut sind. Die Laufkurven weisen dann einen Wendepunkt auf

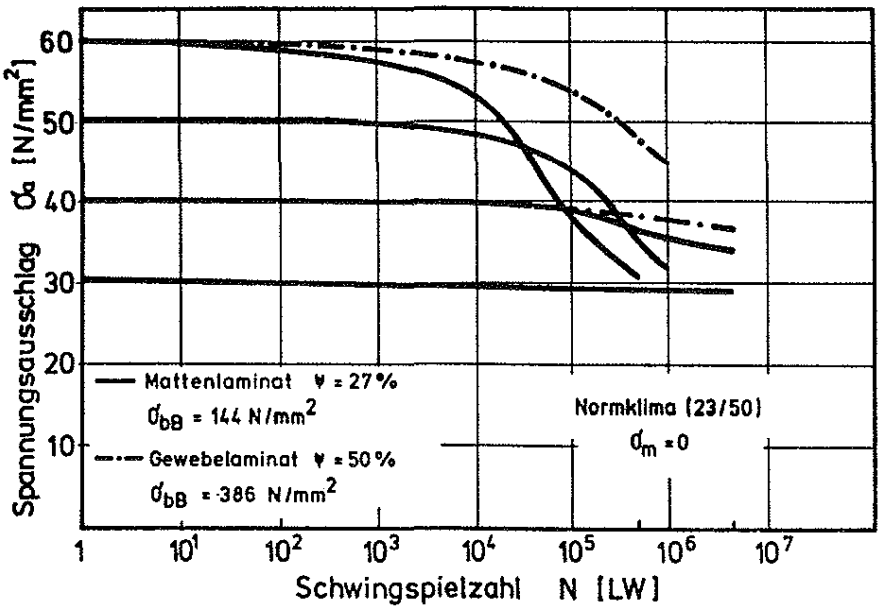


Bild 5.40 Spannungslaufkurven für ein GF-UP Matten- und Gewebelaminat. Umgebungsmedium: Luft

und gehen in eine asymptotisch verlaufende Kurve mit zunehmend geringerem Abfall über. Da bei einer Belastungshöhe von $\sigma_{a(N=1)}=30$ N/mm² auch nach $2 \cdot 10^6$ Schwingspielen nur ein Spannungsabfall von ca. 2% zu verzeichnen ist, liegt bei noch niedrigerer Belastungshöhe ein meßbarer Spannungsabfall erst bei sehr großen Schwingspielzahlen vor. Eine alleinige dynamische Beanspruchung in diesem Belastungsbereich wird von beiden Werkstoffen über 10^7 Schwingspiele ohne nennenswerten Spannungsabfall ertragen.

Die Gewebelaminate zeigen einen deutlich langsameren Abfall des Spannungsausschlags als die Mattenlaminate. Hier spiegelt sich die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften vom Glasgehalt des Werkstoffs wieder. In gewissen Grenzen liegt mit zunehmendem Glasgehalt eine höhere Festigkeit allgemein und auch eine größere Wechselbiegefestigkeit des Probenmaterials vor.

Im Gegensatz zum Spannungsverlauf in Luftumgebung zeigen die Spannungslaufkurven im Bild 5.41 und 5.42 von Matten- und Gewebelaminaten in

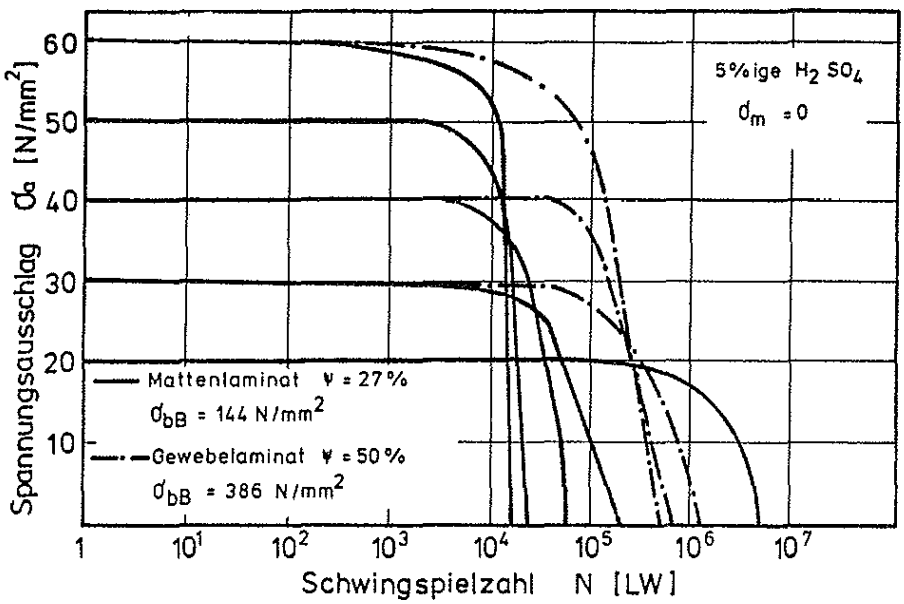


Bild 5.41 Spannungslaufkurven für ein GF-UP Matten- und Gewebelaminat in 5%-iger Schwefelsäure

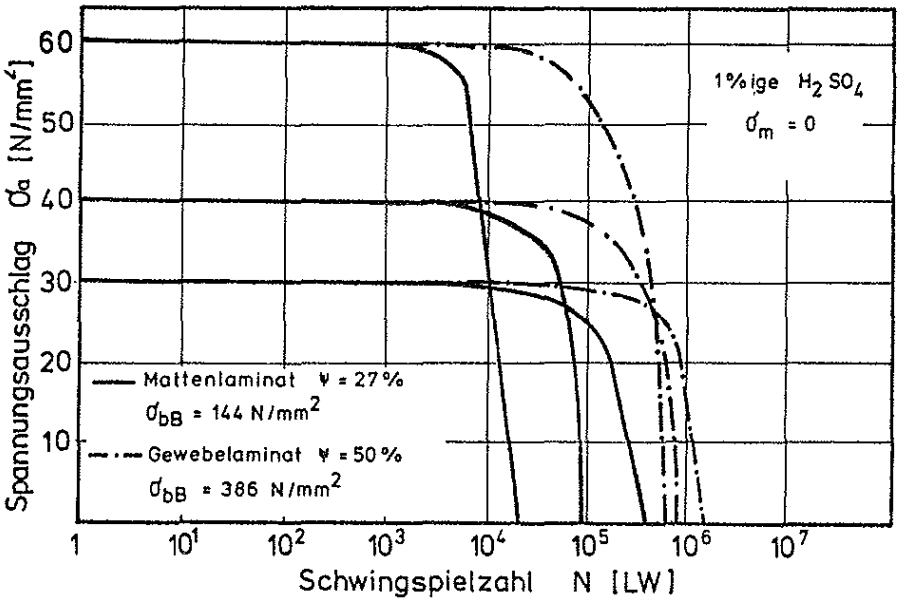


Bild 5.42 Spannungslaufkurven für ein GF-UP Matten- und Gewebelaminat in 1%-iger Schwefelsäure

korrosiven Umgebungsmedien, daß unter Säureeinfluß auch bei der niedrigsten Wechselbiegebeanspruchung, $\sigma_{a(N=1)}=20$ N/mm², beim Mattenlaminat in 5%-iger Schwefelsäure in allen Proben ein vollständiger Abbau der übertragbaren Spannungen bis zum Bruch erfolgt. Die Kurven weisen nach Beginn der Versuche zuerst einen ähnlichen Verlauf wie im Bild 5.40 (Luftumgebung) auf. Zu diesem Versuchszeitpunkt, bei etwa 10^3 Schwingspielen, liegen noch keine sichtbaren mechanischen

Schädigungen in Form von Rißbildung in den Oberflächenbereichen der Proben vor. Eine merkliche Säureeinwirkung ist noch nicht möglich, sehr geringe Spannungsabfälle werden allein durch entstehende Fließzonen infolge der dynamischen Beanspruchung hervorgerufen. Mit zunehmender Versuchszeit treten jedoch Risse auf, die es der Säure ermöglichen, außer an der Oberfläche, auch im Inneren der Proben einzuwirken. Jetzt kann sich das Schädigungsvermögen der Säuren durch Diffusion in den Werkstoff und Kapillarwirkung der Glasfasern voll entwickeln. Die Rißbildung in der Matrix wird beschleunigt und die Fasern des Textilglases durch Spannungsrißkorrosion soweit geschwächt, daß sie ihre Verstärkungsfunktion im Verbundwerkstoff verlieren. Die Rißbildung schreitet in kurzer Zeit bis zum Bruch der Proben voran. Der extreme Festigkeitsverlust spiegelt sich im steilen, teilweise fast senkrechten Abfall der Spannungslaufkurven in den Bildern 5.41 und 5.42 wieder.

Korrosive Medien haben einen entscheidenden Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften der Matten- und Gewebelaminate. Während bei Proben in Luftumgebung die aufgebrachten Biegespannungen auch nach langer Versuchszeit nur bedingt durch mechanische Zerrüttung abgebaut werden, ist unter Säureeinwirkung ein völliges Versagen der Verbundwerkstoffe durch Bruch innerhalb eines kurzen Zeitintervalls zu beobachten. Die Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt nur unwesentlich ein schnelleres Versagen des Verbundwerkstoffs. Man kann annehmen, daß die Schädigungsgeschwindigkeit bei konstanter Belastungshöhe von der Kombination der gewählten Säurekonzentration und des Werkstoffs abhängig ist.

5.4.2.4 Temperaturverhalten der Probenkörper bei dynamischer Beanspruchung

Um die Abhängigkeit der Probentemperatur von der Schwingspielfrequenz und der Belastungshöhe zu erfassen, wird die Oberflächentemperatur der Probenkörper in Luftumgebung während der Dauerschwingversuche gemessen. Die graphische Auswertung ist in Bild 5.43 dargestellt. Ausgehend von der Umgebungstemperatur (23°C) ist hier der Temperaturanstieg der Proben nach Versuchsbeginn bei einer Belastungshöhe von $\sigma_{a(N=1)}$=40 N/mm^2 bis $\sigma_{a(N=1)}$=60 N/mm^2 jeweils für die Schwingspielfrequenzen 6 Hz und 7 Hz dargestellt.

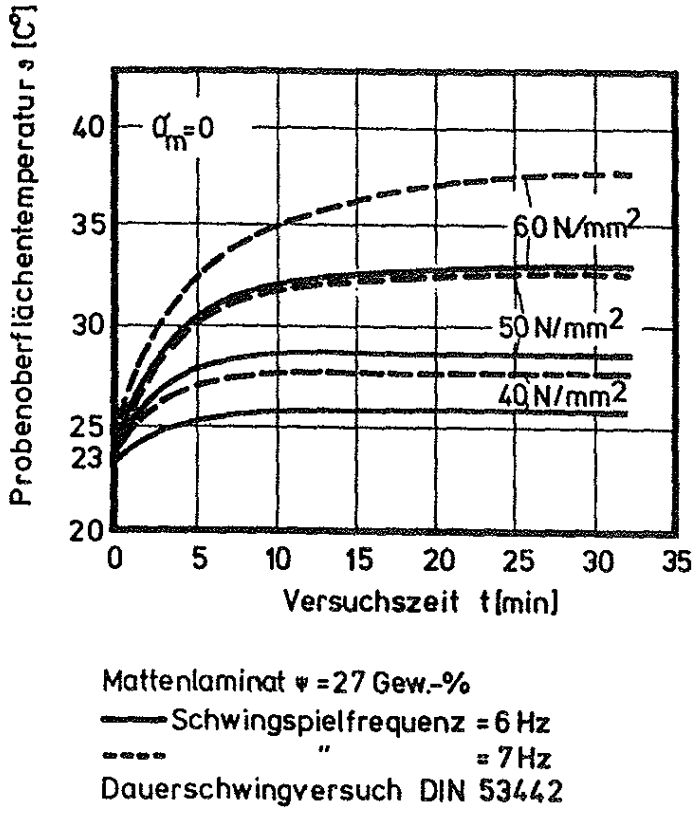


Bild 5.43 Probenoberflächentemperatur in Abhängigkeit von der Versuchszeit und der Prüffrequenz

Nach einer gewissen Versuchszeit stabilisiert sich die Temperatur auf ein besimmtes Niveau. Das heißt, die, infolge innerer Arbeit, im Probenwerkstoff erzeugte Wärmemenge pro Zeiteinheit entspricht derjenigen, die in derselben Zeiteinheit an die Umgebung abgegeben wird. Bis zum Versuchsende werden bei allen Prüfbedingungen keine merklichen Temperaturänderungen der Proben festgestellt.

Wegen der mäßigen Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs liegt die Kerntemperatur der Proben gegenüber der gemessenen Oberflächentemperatur noch um einige Grad Celsius höher. Durch entsprechende Kombination von Schwingspielfrequenz und Belastungshöhe kann eine zu starke Erwärmung der Proben und damit eine Veränderung des Werkstoffverhaltens bzw. Beeinflussung der Versuchsergebnisse vermieden werden. Im Bild 5.44 sind die sich einstellenden Temperaturniveus für verschiedene Schwingspielfrequenzen und Belastungshöhen dargestellt. Bei konstanter Belastungshöhe besteht im beobachteten Bereich (5 bis 8 Hz) ein linearer Zusammenhang zwischen Schwingspielfrequenz und Oberflächentemperatur der Proben. Um eine Erwärmung über 35°C zu vermeiden, werden alle Dauerschwingversuche im Lastfall $\sigma_{a(N=1)}$=60 N/mm^2 mit einer Schwingspiel-

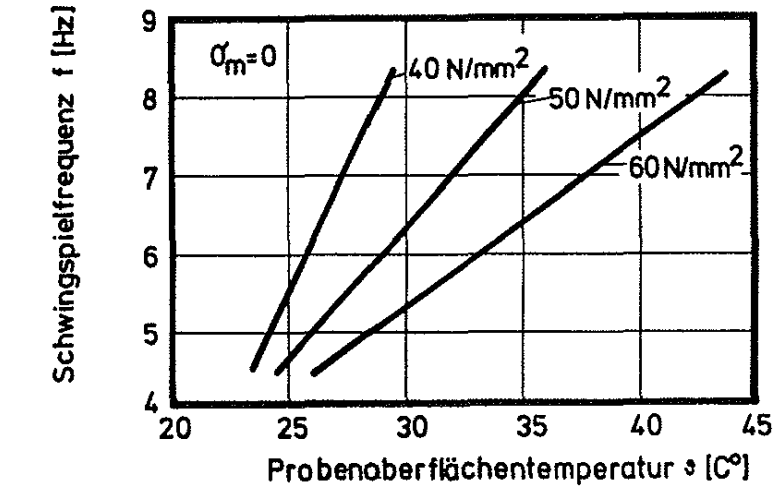


Bild 5.44 Temperaturniveaus für verschiedene Schwingspielfrequenzen

frequenz von 6 Hz und bei niedrigerer Belastung mit 7 Hz durchgeführt.

In den Lastfällen $\sigma_{a(N=1)}$=20 N/mm² bis $\sigma_{a(N=1)}$=40 N/mm² werden keine höheren Schwingspielfrequenzen angewendet, weil das Werkstoffverhalten nicht nur von der Temperatur, sondern bei glasfaserverstärkten Polymerwerkstoffen in besonderem Maße auch von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängt. Der Unterschied von 1 Hz beeinflußt noch nicht die Versuchsergebnisse. Für jeden Lastfall liegen somit hinsichtlich der Probentemperatur und Beanspruchungsgeschwindigkeit vergleichbare Versuchsbedingungen zugrunde.

5.4.2.5 Fraktographische Untersuchungen

5.4.2.5.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Der Unterschied des mechanischen Werkstoffverhaltens bei dynamischer Beanspruchung der Proben begründet sich in den verschiedenartigen Schädigungsmechanismen, die in Abhängigkeit vom Umgebungsmedium unterschiedlich wirken.

Bei dynamischer Beanspruchung in Luftumgebung bilden sich mit zunehmender Versuchszeit vornehmlich in der Probenmitte an der Probenoberfläche

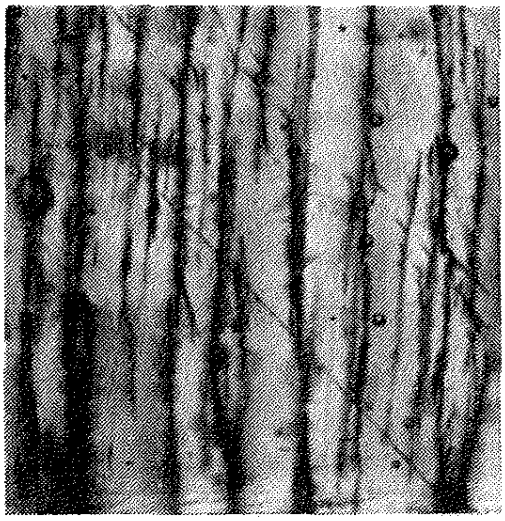
auf der Ober- und der Unterseite feine Risse aus, die quer zur Probenlängsachse laufen. Hierdurch werden die maximalen Biegespannungen abgebaut. Es tritt hauptsächlich eine Schädigung des Harzes ein, während die Glasfasern in den Randzonen bis zu einem Spannungsabfall von 10% kaum geschädigt werden (Bild 5.45a und 5.45b). Dieses gilt besonders für die Gewebelaminate, da hierbei die in Probenlängsachse liegenden Glasfasern parallel zur Beanspruchungsrichtung liegen und auftretende Zugkräfte aufnehmen. Bei Gewebelaminaten bilden sich Risse jeweils an den oben liegenden Kett- und Schußfäden, infolge der dort vorhandenen Spannungsspitzen, aus.

Die Risse auf der Probenoberseite und der Probenunterseite sind nur einige zehntel Millimeter tief (Probendicke 4 mm). Die dynamische Wechselbiegebeanspruchung allein führt bis zu 10^7 Schwingspielen nicht zum Bruch der Proben.

Weiter kann festgestellt werden, daß mit zunehmender Versuchszeit in den niedrigen Belastungsfällen die Risse feiner ausgeprägt sind und dichter beieinander liegen. Es ist anzunehmen, daß durch das Aufreißen mehrerer Fließzonen eine größere Anzahl von Rissen entstehen, die dann einen Spannungsabbau bewirken. Diese Erscheinung ist besonders für harte Polymerwerkstoffe charakteristisch /1/.

Deutlich anders sieht das Schädigungsbild von Proben aus, die während der dynamischen Beanspruchung 5%-iger Schwefelsäure als Umgebungsmedium ausgesetzt werden. Die Bilder 5.45c und 5.45d zeigen den Beginn des Versagens der Proben durch Bruch an dem Matten- und an dem Gewebelaminat. Der Schädigungsgrad $\Delta\sigma_a$ beträgt hierbei etwa 30%.

In den amorphen Polymerwerkstoffen kommt es durch mechanische Beanspruchung wie in Luftumgebung zunächst an der Oberfläche des Materials, an Stellen mit hoher Spannungskonzentration, zum örtlichen Fließen. Bei der Diffusion des korrosiven Mediums wird dann dort die Glasübergangstemperatur verringert, so daß die Ausbildung von Fließzonen und schließlich die Umwandlung in einen offenen Riß begünstigt wird. Nachdem erst wenige Risse entstanden sind, vereinigen sich einige zu einem größeren Riß, der die Probenoberfläche in ihrer gesamten Breite quer durchläuft (Bild 5.45d).



a) belastet $\Delta\sigma_a$= 10% ⟷ 1 mm
Umgebungsmedium: Luft

b) belastet $\Delta\sigma_a$= 10% ⟷ 1 mm
Umgebungsmedium: Luft

c) belastet $\Delta\sigma_a$= 30% ⟷ 1 mm
Umgebungsmedium:
5%-ige Schwefelsäure

Mattenlaminat
GF-UP 27 Gew.-%

d) belastet $\Delta\sigma_a$=30% ⟷ 1 mm
Umgebungsmedium:
5%-ige Schwefelsäure

Gewebelaminat
GF-UP 50 Gew.-%

Bild 5.45 Lichtmikroskopische Aufnahmen der äußeren Schädigungsstrukturen, abhängig vom Umgebungsmedium bei reiner Wechselbiegebeanspruchung (σ_m= 0)

Die gleiche Rißcharakteristik ist auf der identisch belasteten Probenunterseite zu beobachten. Die schwach konzentrierte Schwefelsäure kann die ungeschützten Glasfasern direkt angreifen. Da sie durch Spannungsrißkorrosion geschädigt werden, können sich die Rißansätze ohne großen Widerstand fortsetzen und durch ihre Vereinigung den Bruch der Probe herbeiführen.

Deutlich ist die Kapillarwirkung der Glasfasern im Mattenlaminat (Bild 5.45c) zu sehen.

Ausgehend vom Bruchufer dringt beiderseitig die Säure in das Harz und breitet sich entlang den Grenzflächen Glasfaser-Harz sowie über den Faserquerschnitt aus.

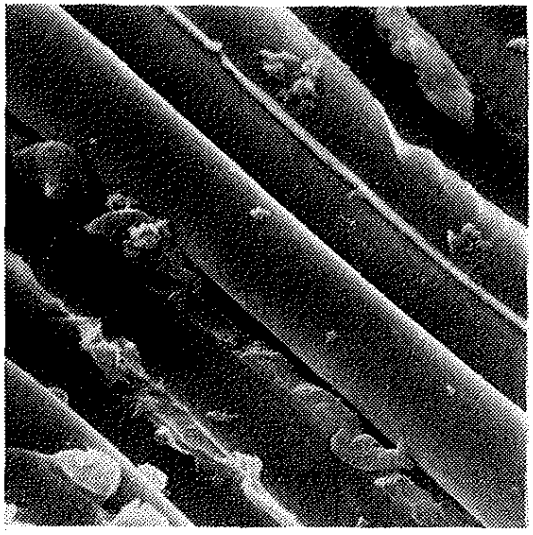
Das Bruchaussehen weist bei 5%-iger Schwefelsäure und bei 1%-iger Schwefelsäure keine Unterschiede auf, da in beiden Medien der gleiche Schädigungsmechanismus zum Tragen kommt.

5.4.2.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen von Matten- und Gewebelaminaten bestätigen ein medienabhängiges Schädigungsbild.

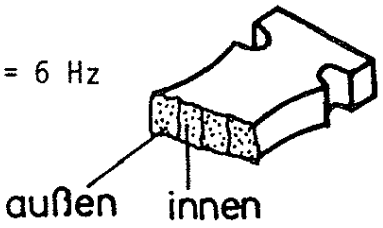
Die Bilder 5.46, 5.47, 5.48, 5.49 und 5.50 zeigen die Schädigungsmechanismen der untersuchten Proben im mikroskopischen Bereich bei allen angewendeten Belastungsniveaus. Die Anfangsspannungsausschläge liegen dabei zwischen $\sigma_{a(N=1)}=20$ N/mm^2 und $\sigma_{a(N=1)}=60$ N/mm^2. Dadurch ist eine große Spanne der Einwirkungszeit korrosiv schädigender Medien auf das Probenmaterial bedingt.

Im Bild 5.46 ist das Stadium der Schädigung beim Mattenlaminat für den Lastfall $\sigma_{a(N=1)}=60$ N/mm^2 zu sehen. Der vollständige Bruch der Proben tritt bei dieser Belastungshöhe nach etwa $1{,}5 \cdot 10^4$ Schwingspielen auf. Die Einwirkungszeit des Umgebungsmediums ist somit bei einer Frequenz von 6 Hz recht kurz und beträgt etwa 40 Minuten.



innen ⟵⟶ 5 µm außen ⟵⟶ 5 µm

Bild 5.46 Mattenlaminat GF-UP 27 Gew.-%
Belastungshöhe $\sigma_{a(N=1)}$=60 N/mm², f = 6 Hz
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 40 Minuten

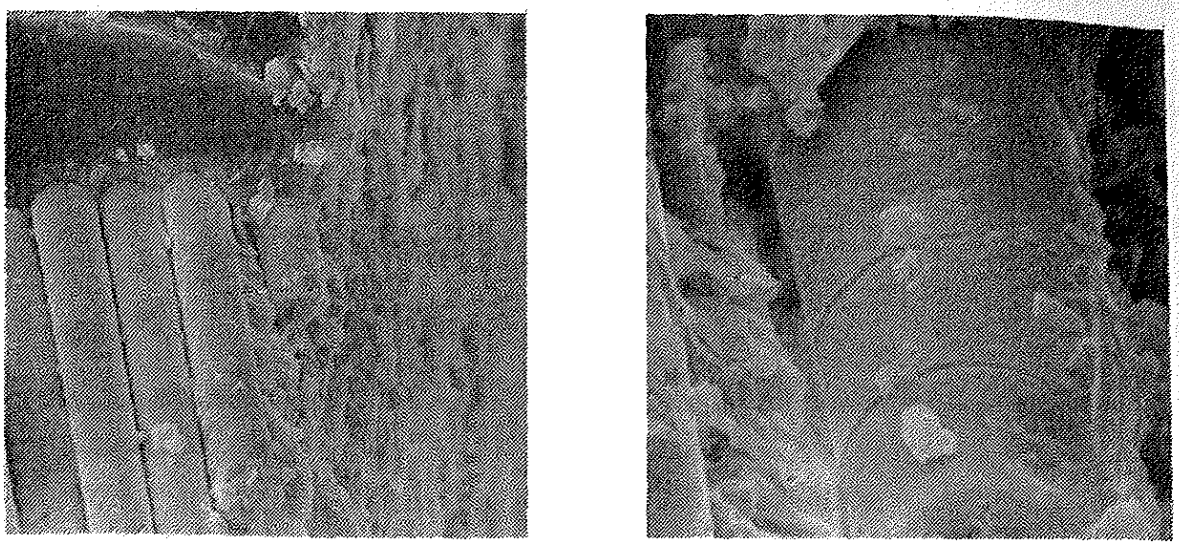


Infolge der großen Spannungs- und Verformungsamplitude dieses Lastfalls treten in den Probenoberseiten und Probenunterseiten sehr große Dehnungen bzw. Stauchungen auf, die erhebliche Schub- und Scherspannungen zwischen Glasfaser und Matrix erzeugen. Es kommt überwiegend durch die mechanische Komponente zum Versagen.

Zusätzlich bewirkt aber auch die Säure trotz der kurzen Einwirkungszeit eine Schädigung an den Glasfasern. An einigen Glasfasern sind schon deutlich Korrosionserscheinungen in Form von unterschiedlich verlaufenden Rissen im Glasfasermantel zu erkennen. Die dadurch hervorgerufenen Kerbwirkungen und die hohen mechanischen Beanspruchungen führen zum schnellen Versagen des Materials.

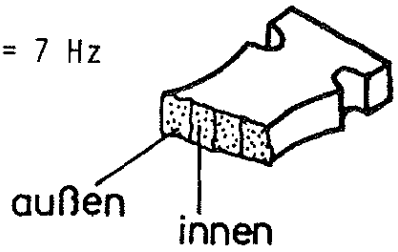
Bei einer Belastungshöhe von $\sigma_{a(N=1)}$=50 N/mm² ist eine ähnliche Schädigungsstruktur zu verzeichnen. Bild 5.47 zeigt sowohl eine Schädigung des Verstärkungsmaterials durch Faserbruch als auch Korrosionserscheinungen an einzelnen Elementarglasfasern. Dabei sind die im Fasermantel auftretenden Rißstrukturen mit denen, bei einer Belastungshöhe von 60 N/mm² zu vergleichen.

Auch hierbei überwiegt die mechanische Schädigungskomponente.

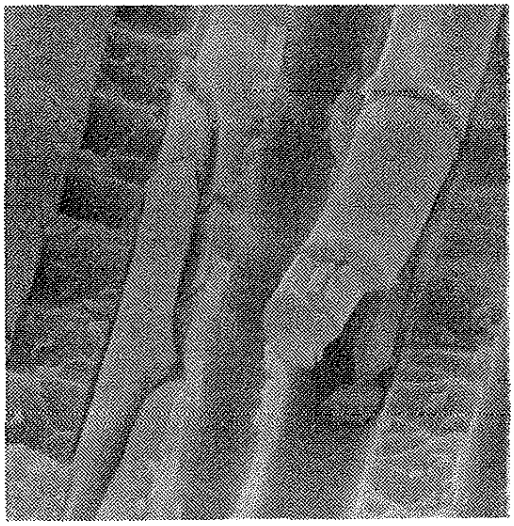


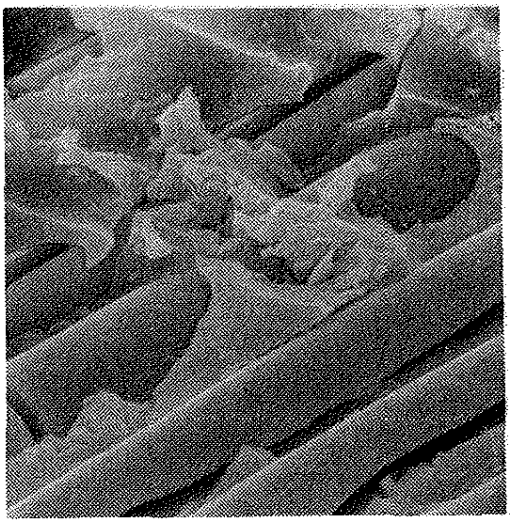
innen ⟵⟶ 10 µm außen ⟵⟶ 3 µm

Bild 5.47 Mattenlaminat GF-UP 27 Gew.-%
Belastungshöhe $\sigma_{a(N=1)}$=50 N/mm², f = 7 Hz
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 70 Minuten



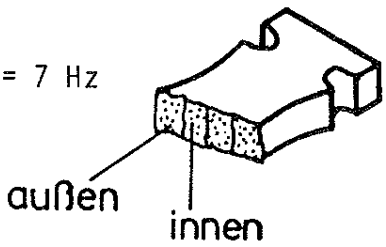
In den niedrigeren Lastfällen ist aufgrund einer niedrigeren dynamischen Beanspruchung die ertragbare Schwingspielzahl höher und die Proben sind damit einer längeren Einwirkungszeit der korrosiven Medien ausgesetzt. Die Bilder 5.48, 5.49 und 5.50 zeigen die Schädigungsstrukturen eines Mattenlaminats bei Belastungshöhen zwischen 20 N/mm² und 40 N/mm². Bei einer Belastungshöhe von 40 N/mm² werden die im Matrixmaterial eingelagerten Glasfasern durch den Säureangriff bereits erheblich mehr geschädigt als beim Belastungsniveau von 50 N/mm². Dieses kommt noch deutlicher bei den beiden niedrigsten Lastniveaus zum Ausdruck. Infolge der langen Einwirkungszeit der Säuren sind besonders bei einem Lastniveau von 20 N/mm² die eingelagerten Glasfasern zum größten Teil völlig zerbröckelt. Der hohe Schädigungsgrad der meisten Fasern spiegelt sich durch ein Zerfallen in einzelne Bruchstücke wieder.

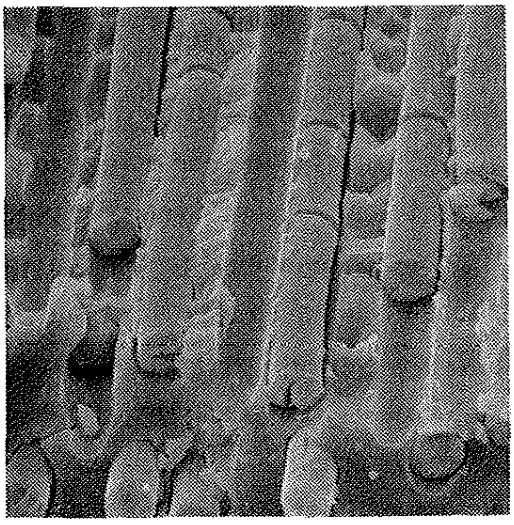


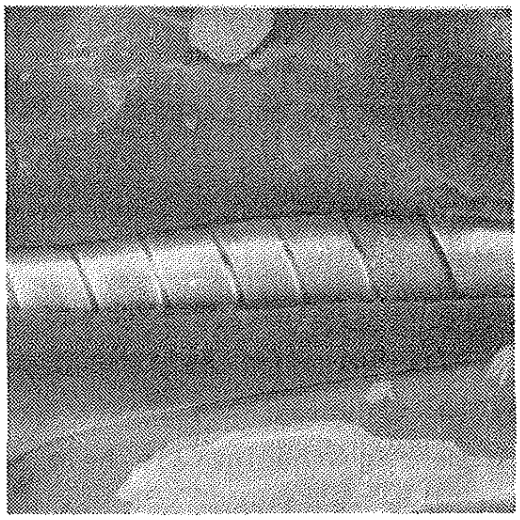


innen ⟷ 5 µm außen ⟷ 5 µm

Bild 5.48 Mattenlaminat GF-UP 27 Gew.-%
Belastungshöhe $\sigma_{a(N=1)}$=40 N/mm², f = 7 Hz
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 6 Std. 10 Min.

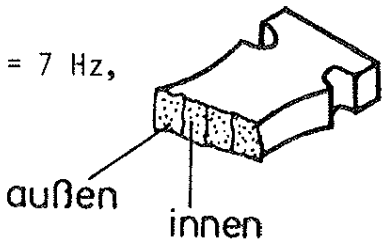


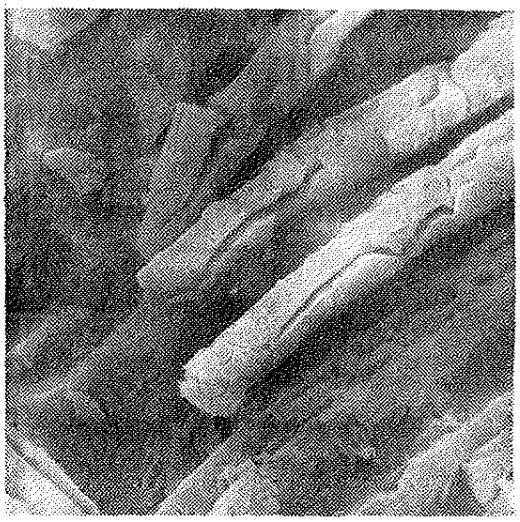




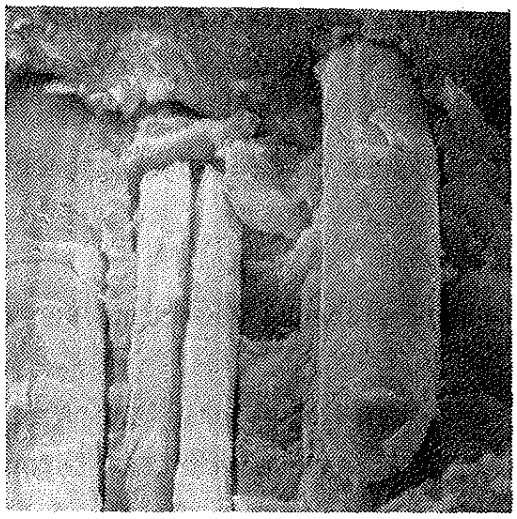
innen ⟷ 10 µm außen ⟷ 5 µm

Bild 5.49 Mattenlaminat GF-UP 27 Gew.-%
Belastungshöhe $\sigma_{a(N=1)}$=30 N/mm², f = 7 Hz,
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 13 Std. 20 Min.



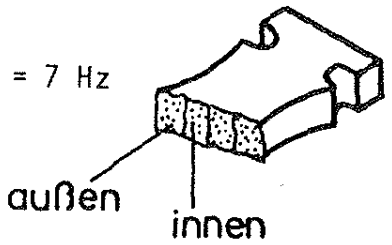


innen ⟵⟶ 10 µm

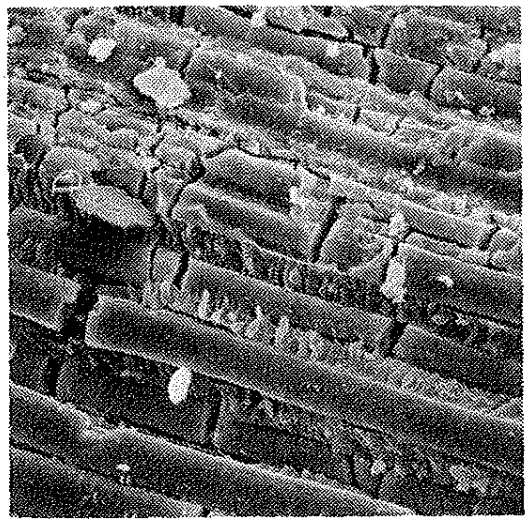


außen ⟵⟶ 5 µm

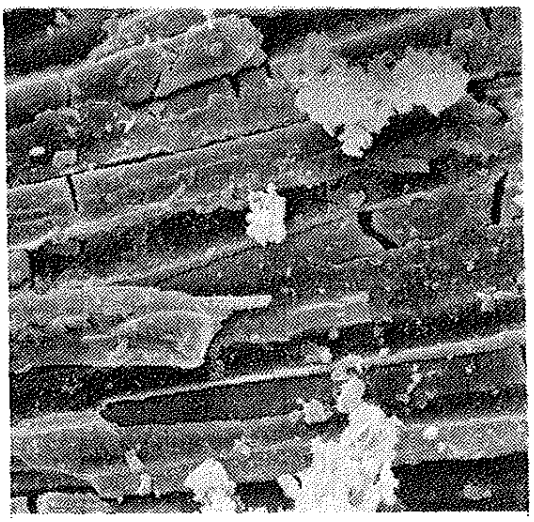
Bild 5.50 Mattenlaminat GF-UP 27 Gew.-%
Belastungshöhe $\sigma_{a(N=1)}$=20 N/mm², f = 7 Hz
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 164 Std. 25 Min.



Die Gewebelaminate weisen allgemein die gleichen Schädigungsstrukturen auf, wie die Aufnahmen der Bruchflächen in Bild 5.51a und 5.51b zeigen.



a) Belastungshöhe ⟵⟶ 10 µm
$\sigma_{a(N=1)}$=60 N/mm², f=6 Hz
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 18 Stunden



b) Belastungshöhe ⟵⟶ 10 µm
$\sigma_{a(N=1)}$=40 N/mm², f=7 Hz
5%-ige Schwefelsäure
Einwirkungszeit: 25 Stunden

Bild 5.51 Bruchfläche eines GF-UP 50 Gew.-% Gewebelaminats nach Wechselbiegebeanspruchung (σ_m=0)

Dabei ist jedoch zu beobachten, daß die Gewebelaminate allgemein auch bei höheren Lastniveaus eine höhere Schwingspielzahl ertragen. Die Einwirkungszeit des Umgebungsmediums ist auch bei hohen Lastniveaus länger. Deshalb überwiegt bei den Gewebelaminaten bei allen Lastniveaus die chemische Schädigungskomponente.

5.5 Vergleichende Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die bei den Korrosions- und Alterungsversuchen an Elementarglasfasern und an glasfaserverstärkten Duroplasten gewonnenen Erkenntnisse werden anhand der folgenden Bilder 5.52, 5.53, 5.54 und 5.55 vergleichend gegenübergestellt.

Die starke Abnahme der Festigkeitswerte von Elementarglasfasern mit zunehmender Behandlungszeit in aggressiven Umgebungsmedien wirkt sich auch auf die mechanischen Eigenschaften der Glasfasern im Verbund aus. Im Bild 5.52 sind die Festigkeitswerte für eine Elementarglasfaser und ein Mattenlaminat in Abhängigkeit von der Behandlungszeit aufgetragen.

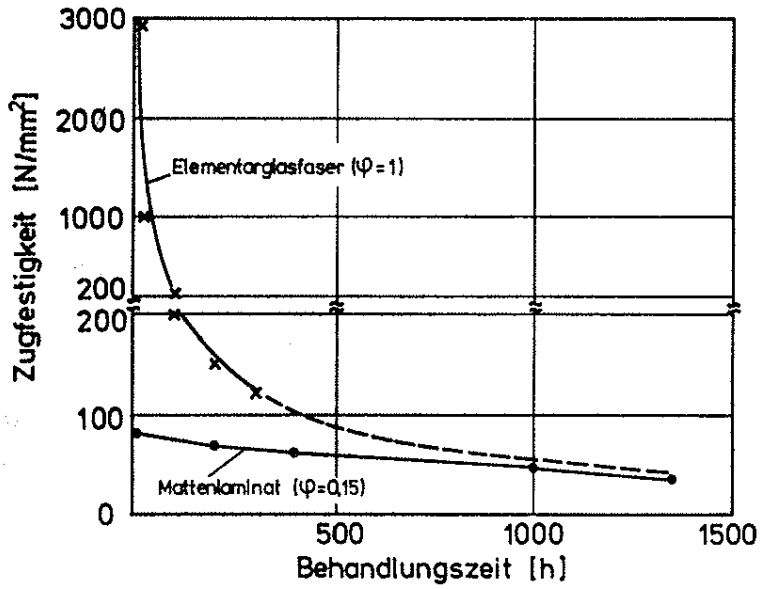


Bild 5.52 Vergleich der Festigkeitsänderung einer Elementarglasfaser (φ=1) mit einem Mattenlaminat (φ=0,15)

Die Elementarglasfaser weist nach sehr kurzen Behandlungszeiten nur noch einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Festigkeit auf. Das bewirkt, daß der Verbund mit zunehmender Behandlungszeit höchstens die Festigkeit der Harzmatrix erreicht. Die Festigkeit des glasfaserverstärkten Verbundes nimmt mit sehr langen Behandlungszeiten über 1000 Stunden weiter ab.

Ein größerer Glasgehalt bewirkt bei gleicher Behandlungszeit eine stärkere Änderung der mechanischen Eigenschaften. Dieses wird durch das Verhältnis ungeschädigter Proben zu geschädigten Proben in Bild 5.53 deutlich.

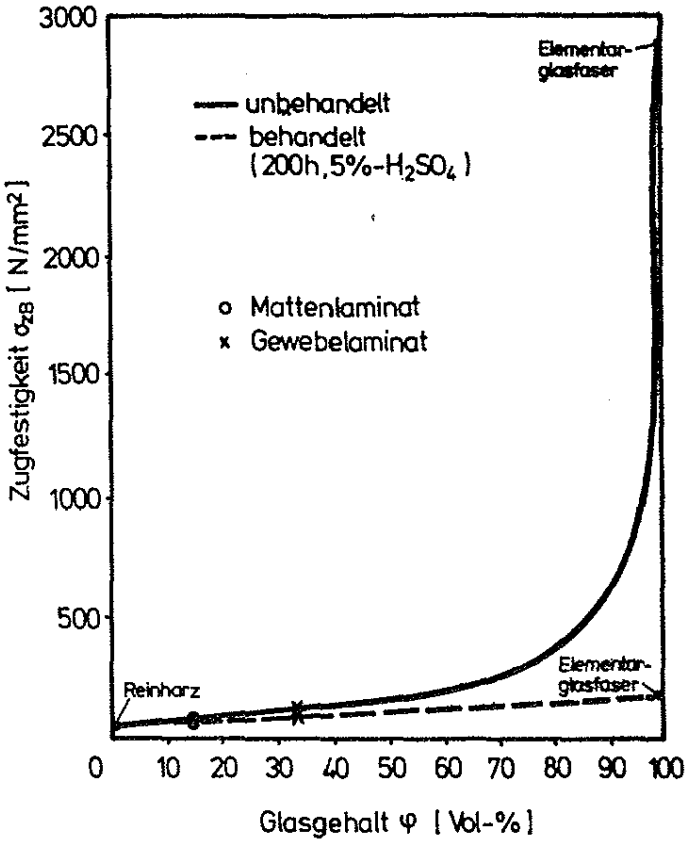


Bild 5.53 Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Glasgehalt für ungeschädigte und geschädigte Materialien

Während der Schädigungsgrad einer Elementarglasfaser (φ=1) nach 200 Stunden Behandlungszeit bei etwa 90% liegt, liegt er bei glasfaserverstärkten Harzen je nach Glasgehalt zwischen 25% und 50%.

Entscheidender für den Festigkeitsverlust eines glasfaserverstärkten Harzes ist die gleichzeitige Einwirkung einer chemischen und einer mechanischen Komponente, wie Bild 5.54 zeigt. Aufgrund einer statischen Vorlast in aggressiven Medien zeigen glasfaserverstärkte Harze schon nach einem Tag Behandlungszeit stärkere Änderungen der mechanischen Kennwerte. Werden die Materialien dagegen ohne mechanische Beanspruchung in aggressiven Medien eingelagert und anschließend statisch, bzw, dynamisch beansprucht, ist der Einfluß aggressiver Medien zunächst nicht gravierend. Erst bei längeren Beanspruchungszeiten durch das korrosive Medium zeigt sich bei anschließender dynamischer Beanspruchung eine Abnahme der Restfestigkeiten.

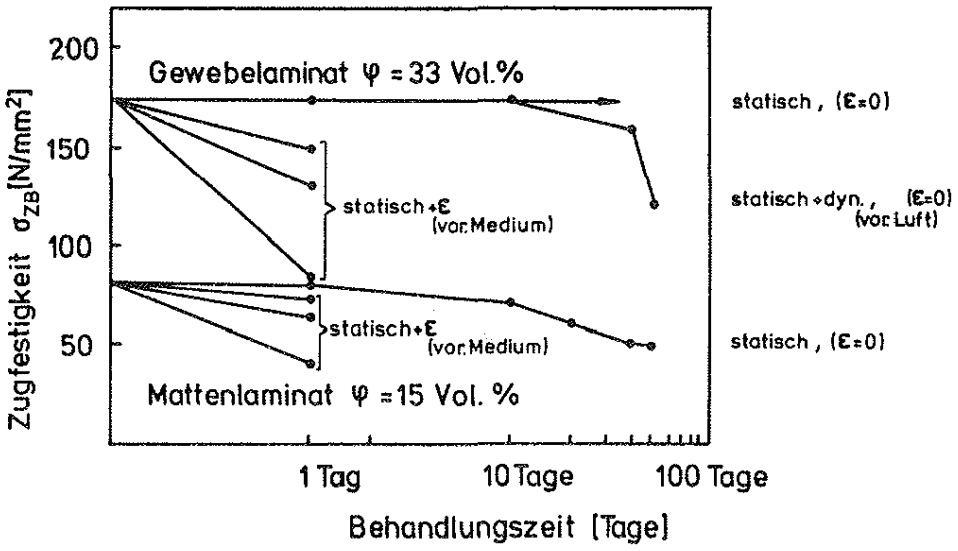


Bild 5.54 Veränderung der Festigkeitswerte durch statische, dynamische und chemische Anteile
statisch, (ε=0): Einlagerungsversuch
statisch+$\varepsilon_{(vor.Medium)}$: Spannungsrißversuch
statisch+dyn.$_{(vor.Luft)}$(ε=0): Zugschwellversuch nach Lagerung in korrosivem Medium

Insgesamt ist die Schädigung des Materials bei allen Beanspruchungsarten bei glasfaserverstärkten Duroplasten mit größerem Glasgehalt ausgeprägter, was durch einen dann steileren Abfall der jeweiligen Kurvenverläufe zum Ausdruck kommt.

Im Bild 5.55 sind die bei den fraktographischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse graphisch aufgetragen.

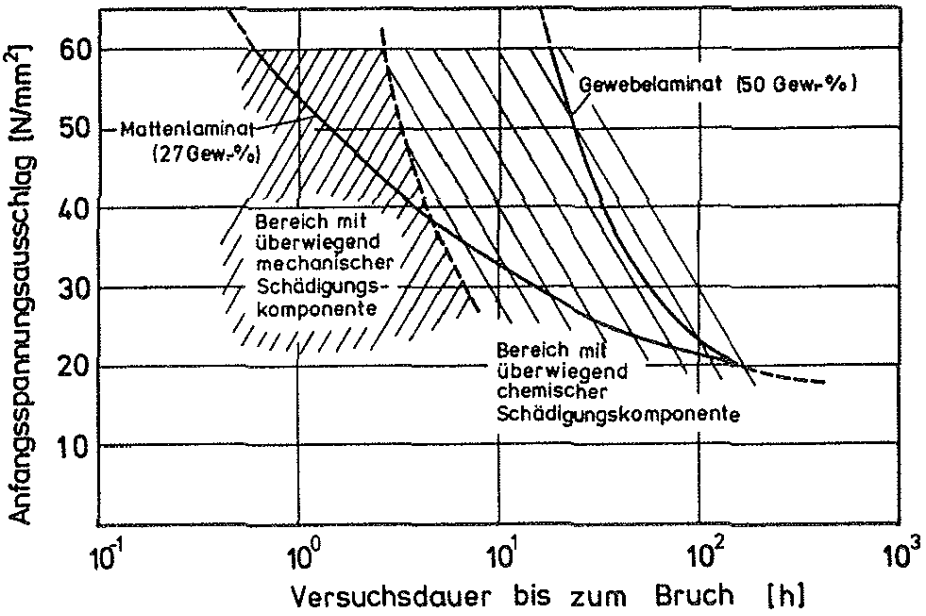


Bild 5.55 Bereiche für mechanische und chemische Schädigungskomponenten in Abhängigkeit von der Belastungshöhe und der Versuchsdauer

Man kann sagen, daß durch eine kurze Einwirkungszeit der Säure aufgrund eines hohen Belastungsniveaus die mechanische Schädigungskomponente überwiegt. Die Diffusionszeit der Säure ist zu kurz, um an den in der Polymermatrix eingelagerten Glasfasern Schädigungen durch Auslaugung und Rißbildung hervorzurufen. Die hohe dynamische Beanspruchung bewirkt überwiegend Delaminationen und Faserbruch in den Randzonen der Proben aufgrund der maximalen Biegespannungen.

Mit abnehmender dynamischer Beanspruchung, bei geringeren Lastniveaus und damit längerer Einwirkungszeit der Säuren, werden die Glasfasern zunehmend durch chemischen Angriff geschädigt. Bei sehr langen Versuchszeiten zerfallen schließlich die Glasfasern. Die chemische Schädigungskomponente überwiegt. Dieses wird durch die Spannungslaufkurven der Proben in Luftumgebung bestätigt. Der geringfügige Abfall der Kurven ist dabei auf Schädigungen der Harzmatrix zurückzuführen. Es sind keine Schäden an den Glasfasern sichtbar, wie sie sich in korrosivem Umgebungsmedium ausbilden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen nach Zugversuchen an einer zuvor dynamisch belasteten Probe bestätigen dies (vgl. Bild 5.32).

6 Zusammenfassung

Die Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien verursacht an Elementarglasfasern eine korrosive Schädigung. Die Glasfasern werden ausgelaugt und im Glasfasermantel bilden sich verschiedenartige Rißstrukturen aus. Der Auslaugprozeß der Glasfasern kann mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse genau beschrieben werden. Dabei werden die Veränderungen der lokalen chemischen Zusammensetzung aufgrund korrosiv schädigender Umgebungsmedien quantitativ erfaßt. Die Ergebnisse werden in Form von Röntgenspektren dargestellt. Ein Vergleich ungeschädigter und geschädigter Glasfasern gibt Auskunft über die aus der Glasfaser herausgelösten Bestandteile.

Der Auslaug- und Rißbildungsprozeß in Glasfasern (Zyklus: Auslaugen, Waschen, Trocknen und anschließende Rißbildung) führt zu gravierenden Veränderungen der mechanischen Materialeigenschaften. Festigkeits- und Elastizitätsmodulmessungen bestätigen eine Abnahme der Materialkenngrößen mit zunehmender Behandlungszeit des korrosiven Mediums.

Eine thermische Behandlung der Glasfasern hingegen führt zu einer größeren Gleichmäßigkeit der Kenngrößen auch bei längeren Behandlungszeiten. Dabei ist jedoch zu beachten, daß das Niveau der Kenngrößen abnimmt. Das Restfestigkeitsniveau liegt dabei in einer Größenordnung, die eine Sicherheit von daraus hergestellten Bauteilen bei sorgfältiger Auslegung und Dimensionierung in keinem Fall mehr gewährleistet.

Weiterhin werden statische und dynamische Versuche an glasfaserverstärkten Duroplasten in aggressiven Umgebungsmedien durchgeführt. Die Einwirkung aggressiver Umgebungsmedien verursacht auch bei glasfaserverstärkten Duroplasten eine Veränderung der mechanischen Materialeigenschaften. Mit zunehmender Versuchszeit überwiegt neben der mechanischen auch die chemische Schädigungskomponente, d.h. die durch Diffusion an die Glasfasern herandiffundierten aggressiven Umgebungsmedien bewirken eine irreversible Schädigung des Verstärkungsmaterials. Dieser Prozeß wird bei dynamischer Beanspruchung glasfaserverstärkter Duroplaste zusätzlich durch Mikrorißbildung im Matrixmaterial beschleunigt. Der Schädigungsgrad des Materials wird dabei weitgehend vom Glasgehalt der Prüftemperatur und der Säurekonzentration bestimmt.

Eine Analyse der Bruchflächen verschiedener glasfaserverstärkter Duroplaste bestätigt die auch schon an einzelnen Elementarglasfasern gewonnenen Erkenntnisse der Auslaugung und Rißbildung durch die Einwirkung korrosiv schädigender Medien, wobei die Schädigung der Fasern im Verbund, unter Berücksichtigung der Polymermatrix, den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt, wie dies bei einzelnen Elementarglasfasern der Fall ist.

7 Literaturverzeichnis

/1/ Dolezel,B.: Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi. Carl Hanser Verlag, München Wien 1978

/2/ Haferkamp,H.: Zum Alterungsverhalten glasfaserverstärkter Kunststoffe. Dissertation, TH Hannover 1963

/3/ Ward,D. und B.A.Procter: Naßalterung von glasfaserverstärkten Polyesterharz-Laminaten. Z.Kunststoffe 67 (1977) 7, S.408/412

/4/ Niederstadt,G.: Einfluß von Umweltbedingungen auf Verbundwerkstoffe des Flugzeugbaus. Z.Kunststoffberater 12 (1982), S.25/29

/5/ Alt,B.: Einige Aspekte der Chemikalienbeständigkeit von UP-Harz Formstoffen. Z.Kunststoffe 62 (1972) 12, S.809/814

/6/ Conze,K. und H.Krämer: Das Langzeitverhalten von glasfaserverstärkten und unverstärkten Polyesterharzen in Wasser. Z.Kunststoffe 61 (1971) 8, S.561/566

/7/ Algra,E.A.H. und M.H.B.v.d.Beek: Einflüsse der natürlichen bzw. künstlichen Alterung auf das mechanische Verhalten glasfaserverstärkter Kunststoffe. Z.Kunststoffe 58 (1968) 12, S.967/971

/8/ Zvonar,V.: Die Wasseraufnahme der glasfaserverstärkten Schichtstoffe und die Wassereinwirkung auf deren E-Modul. Z.Plaste und Kautschuk 12 (1965) 11

/9/ Kleinholz,R.: Verhalten von Verbundwerkstoffen gegenüber aggressiven Medien - Dargestellt an der Einwirkung erhitzten Wassers auf faserverstärkte Reaktionsharze. Z.Kunststoffberater (1972) 4-5

/10/ Alt,B.: Zum Einsatz von glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen in der Chlorelektrolyse. Z.Chemie-Technik 4 (1975) 7, S.237/240

/11/ Wegener,W. und K.H.Hausmann: Der Einfluß von Schwefelsäure auf die Beständigkeit hochchemikalienfester glas- und chemiefaserverstärkter Laminate. Z.Kunststoff-Rundschau 67 (1973) 8/9, S.419/424

/12/ Menges,G. und J.Opfermann: Restfestigkeiten mattenverstärkter UP-Harze. Z.Kunststoffe 66 (1976) 12, S.766/769

/13/ Gitschner,H.-W.: Sorptions- und Quellverhalten von Matrix- und Verbundwerkstoffen und Einfluß bei mechanischer Beanspruchung. 10. Kunststofftechnisches Kolloquium des IKV in Aachen, 12.bis 14. März 1980, S.500/506

/14/ Bieling,U.,Cordes,H.,Löwer,K. und J.Schmitz: Korrosion von Faserverbundwerkstoffen - was ist zu tun? 11. Kunststofftechnisches Kolloquium des IKV in Aachen, 17.bis 19. März 1982, S.373/396

/15/ Ishai,O.: Environmental effects on deformation, strength and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics. J. Polymer Engineering and Science, 15 (1975) 7, S.486/499

/16/ Beranova,M. und Z.Joks: Einfluß von Wasser und Schwefelsäure auf unverstärkte und auf glasfaserverstärkte Polyesterharze des Isophthalsäuretyps. Z.Plaste und Kautschuk 28 (1981) 11, S.636/638

/17/ Ishida,H. and J.L.Koenig: The reinforcement mechanism of fiber glass reinforced plastics under wet conditions: a review. J.Polym.Eng.Sci. 18 (1978) 2, S.128/145

/18/ Allen,R.C.: Some corrosion mechanisms in attack of resin and resin glass laminates. J.Polym.Eng.Sci. 19 (1979) 5, S.329/336

/19/ Friedrich,K.: Rißausbreitung und Bruch von faserverstärktem Polyethylenterephthalat in korrosiver Umgebung. Z.Plastverarbeiter 33 (1982) 1, S.47/53

/20/ Friedrich,K.: Gefügeuntersuchungen an Platten aus glasfaserverstärktem Polyethylenterephthalat. Z.Prakt.Metallographie 18 (1981) 11, S.513/528

/21/ Friedrich,K.: Stress corrosion crack propagation in glass fibre reinforced thermoplastics PET. J.o.Mat.Sci. 16 (1981), S.3292/3302

/22/ Krolikowski,W. und Z.Czech: Einfluß der Adhäsion zwischen Glasfaser und Harz sowie von Wasser auf das Eigenschaftsbild glasfaserverstärkter UP-Harze. Z.Kunststoffe 71 (1981) 7, S.442/448

/23/ Alt,B.: Erfahrungen beim Bewittern von ungesättigten Polyesterharzen. Z.Kunststoffe 58 (1968) 12, S.961/966

/24/ Zvonar,V.: Porösität und Wasseraufnahme von glasfaserverstärkten Schichtstoffen. Z.Plaste und Kautschuk 12 (1965) 6, S.340/347

/25/ Ehrenstein,G.W.: Polymerwerkstoffe. Carl Hanser Verlag, München Wien 1978

/26/ Beyer,W. und H.Schaab: Glasfaserverstärkte Kunststoffe (2). Carl Hanser Verlag, München 1969

/27/ Schreyer,G.: Konstruieren mit Kunststoffen Teil 1. Carl Hanser Verlag, München 1972

/28/ Biederbick,K.H.: Kunststoffe kurz und bündig. Vogel Verlag, Würzburg 1970

/29/ Hagen,H.: Glasfaserverstärkte Kunststoffe. Springer Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1961

/30/ Selden,P.H.: Glasfaserverstärkte Kunststoffe. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1967

/31/ Scholze,H.: Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1977

/32/ Schmidt,K.A.F.: Textilglas für die Kunststoffverstärkung. Zechner und Hüthig Verlag GmbH, Speyer 1977

/33/ Hieke,M.: Die Rißentstehung in Glasscheiben unter Eigenspannungen Z.Naturforschung 15a (1960), S.543/546

/34/ Umhauer,H.: Anrißentstehung in Glas bei Erzeugung von Mikroeindrücken. Diss. TH Karlsruhe 1970

/35/ Hieke,M. und F.Loges: Das Zerreißen von Gläsern unter dem Einfluß definierter Eigenspannungsquellen. Z.angew.Physik 22 (1966) 1, S.14/19

/36/ Hieke,M.: Die Steigerung der technischen Festigkeit von Stoffen durch bestimmte Eigenspannungszustände. Z.angew.Mathematik und Mechanik (ZAMM) 55 (1975), S.197/200

/37/ Hinz,W. und H.H.Franck: Über die mechanischen Festigkeiten von Glasfasern in Abhängigkeit vom Herstellungsprozeß. Silikattechnik 6 (1955) 10, S.422/427

/38/ Deeg,E. und A.Dietzel: Über die Ursachen der anomalen mechanischen Eigenschaften der Glasfaser. Glastechn. Ber. 28 (1955), S.221/232

/39/ Bock,E.: Z.Kunststoffe 44 (1954) 12, S.581/588

/40/ Winter,H., Niederstadt,G. und A.Boehm: Untersuchungen von Glasfaser-Polyester Kunststoffen zur Verwendung im Flugzeug- und Fahrzeugbau. DFL Bericht Nr. 97a und 97b, Braunschweig 1958

/41/ Felde,W.: Ermittlung von Festigkeits- und Elastizitätswerten für im Handauflegeverfahren hergestellte GFP-Bauteile. Z.Plaste und Kautschuk 10 (1963), S.621/629

/42/ Gurovich,B.G. and V.S.Strelyaer: Strength characteristics of some glass fiber material. Soviet Plastics. Translation of Plastiches-kie Massy 63 (1964) 5, S.39/44

/43/ Felde,W.: Kerbwirkung bei glasfaserverstärkten Plasten. Z.Plaste und Kautschuk 11 (1964), S.609/613

/44/ Haferkamp,H. und G.W.Ehrenstein: Zur Dimensionierung von Bauteilen aus glasfaserverstärkten Kunststoffen. Z.Plast-verarbeiter 1 (1966), S.29/38

/45/ Ehrenstein,G.W.: Schädigungsgrenzen bei glasfaserverstärkten Kunststoffen. VDI Fortschr.Ber. Reihe 5 Nr.16 (1973)

/46/ Puck,A.: Zum Deformationsverhalten und Bruchmechanismus von unidirektionalem und orthogonalem Glasfaserkunststoff. Z.Kunst-stoffe 55 (1965) 12

/47/ Matting,A. und K.Wagener: Über das Dauerfestigkeitsverhalten von glasfaserverstärkten Kunststoffen. Z.Kunststoffe 54 (1964), S.746/749

/48/ Boller,K.H.: Fatigue characteristics of RP laminates subjected to axial loading. Mod.Plastics 41 (1964) 6, S.145/150 und S.188

/49/ Matting,A. und M.Neitzel: Verhalten von glasfaserverstärkten Kunststoffen unter statisch wechselnder und gleichförmig schwingender Last. Z.Kunststoffe 56 (1966) 12, S.855/860

/50/ Dally,J.W. and L.J.Brautman: Frequency Effects on the Fatigue of Glass Reinforced Plastics. J.Composite Materials 1 (1967), S.424/442

/51/ Brockmann,W. und E.Roeder: Langzeitverhalten von GFK (GF-UP) bei zyklischer Beanspruchung. Z.Kunststoffberater Rundschau und Technik 20 (1975) 5, S.263/266

/52/ Niederstadt,G.: Untersuchungen über statische Langzeit- und dynamische Dauerfestigkeit von glasfaserverstärkten ungesättigten Polyesterlaminaten. DFL-Bericht Nr. 141, Braunschweig 1960

/53/ Gibson,R.F. and R.Punkett: Dynamic Mechanical Behaviour of Fiber-Reinforced Composites: Measurement and Analysis. J.Composite Materials 10 (1976) 10, S.325/341

/54/ Hahn,H.T. and R.Y.Kim: Fatigue Behaviour of Composite Laminate. J.Composite Materials 10 (1976) 4, S.156/180

/55/ Alf,E.: Verhalten von ungesättigtem, verstärktem UP-Harz unter Schwingbeanspruchung. Z.Kunststofftechnik 13 (1974) 5

/56/ Oberbach,K.: Prüfung von Kunststoffen im Dauerschwingversuch. Z.Materialprüfung 6 (1964), S.313/319

/57/ Holtmann,R. und R.Peter: Das Verhalten von GFK in Wasser von erhöhter Temperatur. Z.Kunststoffe 66 (1976), S.533/537

/58/ Wiedemann,G. und H.J.Jacobasch: Über physikalisch-chemische Untersuchungen des Oberflächenverhaltens von Glasseiden. Faserforschung und Textiltechnik 23 (1972) 6, S.261/266

/59/ Wiedemann,G. und H.Frenzel: Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit der Glasseide. Faserforschung und Textiltechnik 24 (1973) 9, S.355/359

/60/ Donnet,J.B., Battistella,R. and B.Chatenet: A Study of the Surface of Glass Fibers. Glass Technology 16 (1975) 6

/61/ Bannasch,W.: Bayer Glasfaser. Prospekt Bayer-AG Leverkusen (1979) 7

/62/ Donnet.J.B., Battistella,R. et B.Chatenet: Comportement particulier d'un filament de verre en milieu chlorhydrique. J.Microscopie (1970) 9, S.273/276

/63/ Loewenstein,K.: The manufacturing technology of continuous glass fibers. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam London New York 1973

/64/ Metcalfe,A.G. and G.K.Schmitz: Mechanism of stress corrosion in E-glass filaments. Glass Technology 13 (1972) 1, S.5/16

/65/ Product Data, ECR-Glas. Owens Corning Fiberglas, Europe 1983

/66/ Crank,J. and G.S.Park: Diffusion in Polymers. Academic Press London 1968

/67/ Barrer,R.M.: Diffusion in and through solids. Cambridge Univ. Press 1951

/68/ Pütz.D.: Kunststoffe in korrosiven Flüssigkeiten, dargestellt an den Beispielen PMMA und GF-UP. Diss. TH Aachen 1977

/69/ Regester,R.F.: Behaviour of Fiber Reinforced Plastic Materials in Chemical Service. J.Corrosion 25 (1969) 4, S.157/167

/70/ Inhoffen,E.: Spannungsrißbildung bzw. Spannungsrißkorrosion bei den einzelnen GF-UP Komponenten in der Praxis, im Labor, in der Prüfmethode, Gegenmaßnahmen. Preprint, 16. öffentliche Jahrestagung der AVK, Freudenstadt Oktober 1980

/71/ Bennewitz,R., Bobeth,W. und H.Dittmann: Zum chemischen und physikalischen Verhalten der Glasfasern in Wasser. Faserforschung und Textiltechnik 6 (1955) 9, S.392/398

/72/ Koch,P.A.: Die Eigenschaften der Textil-Glasfäden. In R. Pummerer: Chemische Textilfasern, Filme und Folien. Stuttgart 1955

/73/ Geffken,W.: Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen. Kolloid-Z. 86 (1939), S.11/15

/74/ Schröder,H.: Die Bildung reflexmindernder Oberflächenschichten auf Glas durch Lösungen von pH 7. J.Naturforschung 4 (1949), S.515/518

/75/ Bobeth,W. und A.Schöne: Mikroskopische Untersuchungen an Glasfaserstoffen. Faserforschung und Textiltechnik 17 (1966) 5, S.214/220

/76/ Wiedemann,G.: Untersuchungen zur Morphologie der Glasseide. Faserforschung und Textiltechnik 22 (1971) 4, S.192/202

/77/ Wiedemann,G. Bobeth,W. und U.Müller: Phänomenologische Betrachtungen zum Schraubenlinieneffekt bei Glasseiden. Faserforschung und Textiltechnik 24 (1973) 10, S.395/402

/78/ Metcalfe,A.G., Gulden,M. and G.K.Schmitz: Spontaneous cracking of glass filaments. Glass Technology 12 (1971) 1, S.15/23

/79/ Torp,S. and R.Arvesen: Influence of Glass Fiber Quality on Mechanical and Strain Corrosion Properties of FRP. 34th Annual Technical Conference (ANTEC) 1979, paper 13-D

/80/ Norwood,L.S. and A.F. Millman: Strain Limited Design Criteria for Reinforced Plastic Process Equipment. 34th ANTEC 1979, pap. 3-D

/81/ Nichols,G.D., Hercules,D.M., Peek,R.C. and D.J.Vaughan: Application of x-ray photoelectron spectroscopy to the study of fiberglass surface. Appl. Spect. 28 (1974) 3, S.219/222

/82/ Bartenev,G.M. und S.K.Ismajlova: Die Natur der hohen Festigkeit von Glasfasern und ihrer Struktur. Fizika tverdogo tela (Solid state physics) 6 (1964) 4, S.1192/1202

/83/ Bartenev,G.M.: J.o. Non-Cristalline Solids 1 (1968), S.69/90 North-Holland Publishing Co. Amsterdam

/84/ Wiedemann,G. und G.Wiedemann: Untersuchungen zum Wärme-Längenänderungsverhalten von Glasseiden. Faserforschung und Textiltechnik 29 (1978) 3, S.167/171

/85/ Battistella,R.: Etude de la structure superficielle des fibres de verre. Diss. Centre de Recherches sur la Physics-Chimie des Surfaces Solides, Mulhouse 1972

/86/ Neumann,U.K.W.: Festigkeit von chemisch unterschiedlichen Glasfasern und von daraus hergestellten Laminaten. Diss. Univ. Erlangen 1972

/87/ Rastogi,A.K., Rynel,J.P. and W.N.Stassen: Investigations of Glass Fiber Surface Chemistry. 31st ANTEC 1976, pap. 6-B

/88/ Wong,R.: Recent Aspects of Glass Fiber Resin Interfaces. J.Adhesion 4 (1972), S.171/179

/89/ Nardin,M., Papirer,E. and J.Schultz: An electrocinetic study of the interactions between glass fibers and aqueous solutions of calcium. J.Colloid and Interface Sci. 88 (1982) 1, S.204/213

/90/ Bledzki,A.: Persönliche Mitteilungen (1983)

/91/ Ehrenstein,G.W. und R.Spaude: Rißbildung in Elementarglasfasern durch Einwirkung korrosiver Medien und erhöhter Temperatur. Z.f.Werkstofftechnik 14 (1983) 3, S.73/81

/92/ Ehrenstein,G.W., Bledzki,A. und R.Spaude: Rißbildung in Elementarglasfasern. Wissenschaftlicher Film, aufgenommen in Zusammenarbeit mit dem Institut f. d. wissenschaftl. Film, Göttingen 1983

/93/ Stuart,H.A.: Die Physik der Hochpolymere. Bd.2, Springer Verlag Berlin 1953

/94/ Jellinek,K.: Schwindungsspannungen in Gießharzformstoffen und Schwindungsdrücke auf eingebettete Fremdwerkstoffe. Z.Kunststoffe 56 (1966) 7, S.458/463

/95/ Conze,K.: Der Einfluß der Nachhärtung auf das Langzeitverhalten von glasfaserverstärkten Polyesterharzen. Z.Kunststoffe 66 (1976) 12, S.769/773

/96/ Matting,A. und H.Haferkamp: Spannungsoptische Grenzflächenuntersuchungen an glasfaserverstärkten Kunststoffen. Glastechn. Berichte 37 (1964) 1, S.15/21

/97/ Jones,F.R. and J.W.Rock: On the mechanism of stress corrosion of E-glass fibres. J.o.Mat.Sci.Letters 2 (1983), S.415/418

/98/ Breitigam,W.V.: Mechanical Properties and Cure Variables Affecting Appearance of Corrosion Resistant Vinylester Composites. 33rd ANTEC 1978, pap. 6-E

/99/ Szymanski,W.A. and P.W.Vaccarella: New Chemical Resistant Vinylester Resins. 33rd ANTEC 1978, pap. 6-F

/100/ Ehrenstein,G.W. u.a.: Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Konstruktion, Berechnung. Bd.62, Expert Verlag 1981

/101/ Wegener,W. und K.-H.Hausmann: Bewitterungseinfluß auf GFK-Eigenschaften. Z.Kunststoffe 70 (1980) 2, S.68/72

/102/ Kitaigorodski,I.: Technologie des Glases. R.Oldenbourg Verlag, München 1957

/103/ Sak,A. und J.Manko: Der Einfluß von Einschlüssen in der Glasmasse auf die Festigkeit der elementaren Glasfaser. Glastechn. Berichte 26 (1953), S.219 ff.

/104/ Kerkhof,F.: Bruchvorgänge in Gläsern. Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Frankfurt 1970

/105/ Griffith,A.A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. Phils.Trans.Roy.Soc. A 221 (1920), S.163/198

/106/ Freiman,S.W.: Effect of environment on fracture of ceramics. Ceram.Internat. 2 (1976) 3, S.111/118

/107/ Oel,H.J., Dannheim,H. und G.Helland: Dichte und Brechungsindex eines Glases in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Glastechn. Berichte 52 (1979) 6, S.127/130

/108/ Albert,L.: Photonen-Ausbeute, Signal/Untergrundverhältnis und Nachweisgrenze elektronenangeregter K -Linien. Beitrag elektronenmikroskopischer Direktabbildung von Oberflächen (BEDO) 5 (1972), S.109/128

/109/ Hillmer,T.: Praktische Erfahrungen bei der Werkstoffmikroanalyse und dem Rasterelektronenmikroskop. Teil 2: Abbildungstechniken und Röntgenmikroanalyse. Z.Prakt.Metallographie 16 (1979), S.521/536

/110/ Woldseth,R.: X-ray energy spectrometry. Kevex Corporation, 1973

/111/ Bröcker,W., Blaschke,R. und L.Reimer: Abhängigkeit der Signalhöhe eines energiedispersiven Detektors von der Flächenneigung. BEDO 5 (1972), S.97/108

/112/ Heinrich,K.F.J.: Electron beam x-ray microanalysis. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981, S.419 ff.

/113/ Albert,L.: Considerations concerning the optimum accelerating voltage for measuring low concentrations in electron microprobe analysis. BEDO 6 (1973), S.13/18

/114/ Albert,L.: How thin layers and how low localized masses can be detected by means of electron probe microanalysis? - a theoretical investigation. BEDO 6 (1973), S.19/42

/115/ Wurtinger,H.: Einfluß von Schwingbelastungen auf E-Modul und Rest-Kurzzeitfestigkeit von verschiedenen Glasfaser/Kunststoff Laminaten. Diss. TH Darmstadt 1970

/116/ Plueddemann,E.P., Clark,H.A., Nelson,L.E. and K.R.Hoffmann: Evaluation of new silane coupling agents for glass fibre reinforced plastics. J.o.Modern Plastics 39 (1962) 8, S.135 ff. and 17th ANTEC 1962, pap.14-A

8 Anhang

8.1 Statistische Betrachtungen

Die durchgeführten Versuche an einzelnen Elementarglasfasern und glasfaserverstärkten Gießharzen zeigen je nach Versuchsbedingungen Streuungen der Meßwerte auf. Es sind deshalb im Bild A1 die bei den Zugversuchen an einzelnen Elementarglasfasern ermittelten Variationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für alle Glasfasertypen zusammengefaßt.

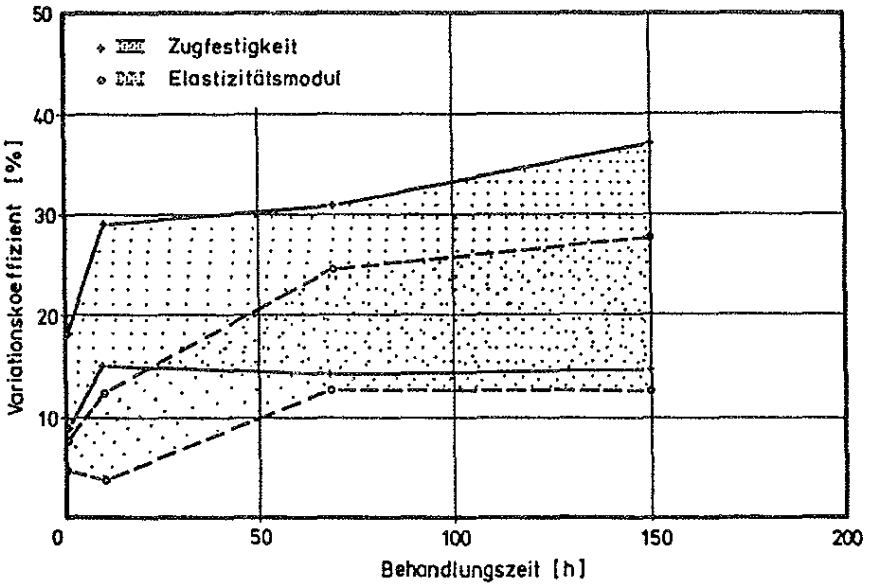


Bild A1 Variationskoeffizienten für alle Glasfasertypen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für alle korrosiven Umgebungsmedien

An unbehandelten Glasfasern ist keine auffällige Streuung der Meßwerte zu erkennen. Für Zugfestigkeiten liegen die Variationskoeffizienten zwischen 8% und 18% und beim Elastizitätsmodul betragen sie lediglich 5% bis 8%. Mit zunehmender Behandlungszeit nimmt die Streuung zu und liegt nach langen Behandlungszeiten für Festigkeitswerte im Mittel bei 24 % und für Elastizitätsmoduln unter 20%. Für jeden Meßwert werden 30 Einzelmessungen durchgeführt.

Für glasfaserverstärkte Gießharze werden geringere Streuungen der Meßwerte ermittelt. Bei allen dynamischen Beanspruchungen liegen die Variationskoeffizienten in Bereichen zwischen 3% und etwa 10% bei 3 bis 5 Messungen pro Belastungsniveau.

8.2 Meßwerte und Tabellen der Röntgenmikroanalyse

Der Anhang enthält die bei der Röntgenmikroanalyse ermittelten Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Bestandteile von Glasfasern, sowie vergleichende Angaben aus der Literatur.

Die Zusammensetzung verschiedener E-Glasfasersorten ist in Tabelle A1 angegeben.

Die Bestimmung der Zusammensetzung einer R-Glasfaser ist recht genau, da sie frei von Bor ist und alle in der R-Glasfaser enthaltenen Elemente der Analyse zugänglich sind. In Tabelle A2 sind die Meßwerte zusammengestellt. Die Analysewerte stimmen mit den Literaturangaben gut überein. Nur der Kalziumgehalt scheint kleiner zu sein. Dabei muß berücksichtigt werden, daß eine kleine Abweichung der Gewichtsprozente der Hauptelemente drastische Änderungen in den Anteilen der Elemente ergeben, die unter 1% liegen.

Ein anschauliches Bild über die Zuverlässigkeit der Konzentrationsbestimmung von Elementen mit einem Gehalt unter 1% ergibt ein Vergleich von gemessenen Intensitäten und Untergrundintensitäten in Tabelle A3. Es wird die Unsicherheit deutlich, mit der man für niederenergetische Strahlung den Peak bestimmen kann.

In Tabelle A4 sind die Meßergebnisse, der Mittelwert und die Standardabweichung verschiedener Meßpunkte zusammengestellt (vgl. Bild 4.16). Alle Spektren haben kleinere Abweichungen untereinander als die Fehler betragen, die man beim Untergrundabzug bei der Spektrenauswertung macht. Die Analyse ergibt für E-Glasfasern typische Werte.

In Tabelle A5 sind die Ordnungszahlen (Atomzahlen) der wichtigsten Glasfaserbestandteile mit $K_{\alpha 1}$-Energie aufgelistet (vgl. Bild 4.13).

In der Tabelle A6 und der Tabelle A7 sind die chemischen Zusammensetzungen an verschiedenen Stellen von Kern und Mantel der untersuchten E-Glasfasern zusammengestellt.

	Literaturzitate							
Glasbestand-teil [Gew.-%]	/32/	/58/	/60/	/61/	/62/	/59/	/63/	/64/
B_2O_3	7,5	8,5	6,8	7,5	6,8	8,5-10,2	7,3	9,5
Na_2O	0,8*	0,5*	<1,0	0,8*	1,0*	0,0-0,5*	0,3	--
MgO	4,5	4,0	--	4,5	4,9	4,0-5,0	3,3	4,5
Al_2O_3	14,5	15,0	14,9	14,5	14,9	15,0-16,0	14,8	14,5
SiO_2	54,5	54,0	54,5	54,5	54,5	53,5-54,0	55,2	54,5
K_2O	--	--	--	--	--	---	0,2	0,5
CaO	17,0	17,0	22,1	17,0	17,2	15,5-17,0	18,7	16,5
TiO_2	0,1	--	1,0	--	--	---	--	--
Fe_2O_3	0,5	--	1,0	0,5	0,7	---	0,3	--
F_2	--	--	0,4	--	--	---	0,3	--
andere	--	1,0	--	--	--	---	--	--

*) Na_2O+K_2O

Tabelle A1 Zusammensetzung einer E-Glasfaser nach verschiedenen Literaturangaben

Glasbestand-teil [Gew.-%]	Messungen			Literatur zitat/32/
	R 01	R 02	R 03	
Na_2O	0,21	0,25	0,31	0,4
MgO	5,98	5,88	6,01	6,0
Al_2O_3	24,69	24,58	24,35	25,0
SiO_2	60,61	59,91	60,41	60,0
K_2O	0,48	0,46	0,50	0,1
CaO	6,95	7,64	7,16	9,0
TiO_2	0,51	0,61	0,49	0,2
Fe_2O_3	0,59	0,68	0,78	0,3

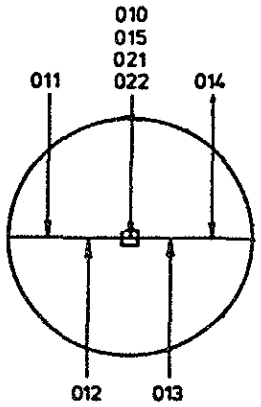
Tabelle A2 Zusammensetzung einer R-Glasfaser

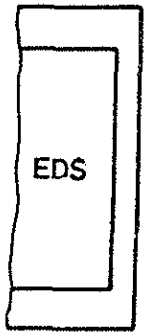
Element	Intensität (CPS) (Peak)	Untergrund (Background)	P/B Verhältnis
Na	0,504	2,524	0,200
Mg	13,381	3,613	3,703
Al	56,391	5,048	11,172
Si	122,371	6,940	17,632
K	1,275	2,202	0,579
Ca	16,475	2,057	8,008
Ti	0,734	1,242	0,591
Fe	0,699	0,869	0,805

Tabelle A3 Vergleich der gemessenen Intensitäten und Untergrundintensitäten für eine R-Glasfaser

Glasbestandteil [Gew.-%]	Meßstellen 010	011	012	013	014	015	021	022	Mittelwert $\bar{x}$	Standardabweichung s	Literaturzitat/60/
Na_2O	0,28	0,29	0,11	0,51	0,40	0,04	0,38	0,13	0,27	0,16	< 1,0*
Al_2O_3	15,17	15,28	15,11	14,78	13,76	14,49	14,59	14,96	14,77	0,49	14,9
SiO_2	56,02	56,45	56,82	55,30	55,31	55,73	54,56	56,64	55,85	0,78	54,5
K_2O	0,35	0,35	0,26	0,52	0,51	0,29	0,42	0,32	0,38	0,09	---
CaO	21,55	21,28	21,69	22,55	24,85	23,01	22,88	22,52	22,55	1,13	22,1

*) Na_2O+K_2O





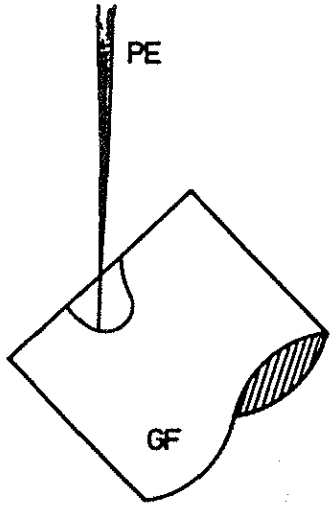
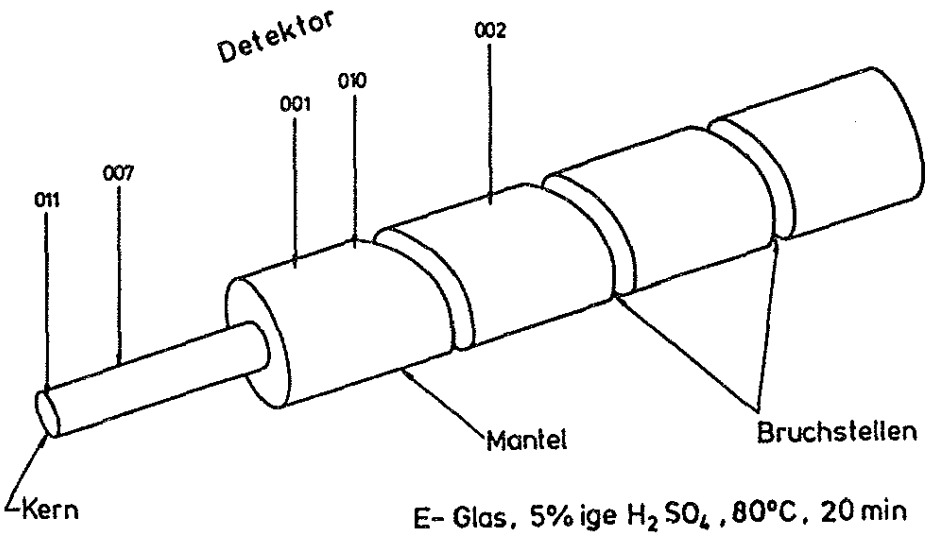


Tabelle A4 Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse für einige Bestandteile einer E-Glasfaser

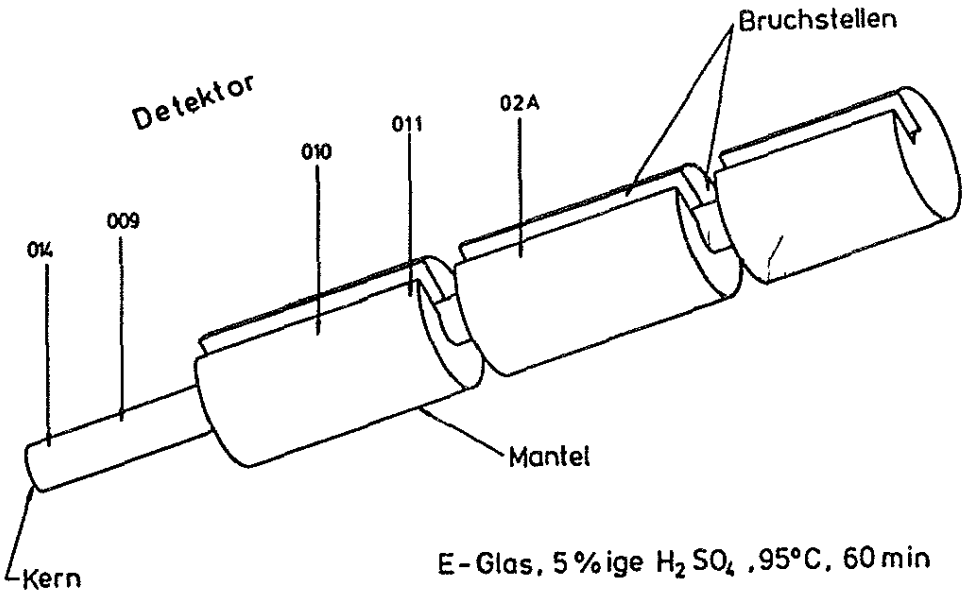
Element	B	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ba
Ordnungszahl	5	8	11	12	13	14	19	20	22	26	56
$K_{\alpha 1}$-Energie [keV]	0,183	0,523	1,040	1,252	1,485	1,739	3,316	3,693	4,511	6,402	32,188

Tabelle A5 Ordnungszahlen mit $K_{\alpha 1}$-Energie der wichtigsten Glasfaserbestandteile (laut EDAX Epic Tables)



Glasbestandteil	Kern				Mantel					
	Gewichtsprozent		Relativer Elementgehalt E/Si		Gewichtsprozent			Relativer Elementgehalt E/Si		
	007	011	007	011	001	002	010	001	002	010
B_2O_3	12,18	13,44	0,448	0,548	9,34	13,32	9,02	0,246	0,401	0,224
Na_2O	0,29	0,25	0,008	0,007	0,22	0,26	0,41	0,004	0,006	0,008
MgO	1,45	1,61	0,032	0,039	0,31	0,18	0,44	0,005	0,003	0,007
Al_2O_3	11,96	13,77	0,233	0,257	2,65	4,53	0,97	0,037	0,072	0,013
SiO_2	58,18	52,47	1,0	1,0	81,30	70,01	86,22	1,0	1,0	1,0
S	0,27	0,06	0,010	0,002	0,79	0,45	1,19	0,021	0,014	0,030
Cl	0,06	0,02	0,002	0,001	0,30	0,23	0,37	0,008	0,007	0,009
K_2O	0,20	0,18	0,006	0,006	0,30	0,51	0,18	0,006	0,013	0,004
CaO	14,58	17,58	0,383	0,512	4,31	8,00	0,66	0,081	0,172	0,012
TiO_2	0,47	0,29	0,010	0,007	0,49	1,50	0,35	0,008	0,027	0,005
Fe_2O_3	0.37	0,34	0,009	0,010	---	---	0,19	---	---	0,003

Tabelle A6 Veränderung der Glasfaserzusammensetzung einer E-Glasfaser nach der Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure, 20 Minuten bei 80°C



Glasbestandteil	Kern				Mantel					
	Gewichtsprozent		Relativer Elementgehalt E/Si		Gewichtsprozent			Relativer Elementgehalt E/Si		
	009	014	009	014	02A	010	011	02A	010	011
B_2O_3	5,56	2,85	0,390	0,112	7,33	7,32	6,25	0,172	0,176	0,147
Na_2O	0,22	0,19	0,008	0,005	0,08	0,11	0,29	0,001	0,002	0,005
MgO	1,74	1,70	0,042	0,032	0,06	0,13	0,21	0,001	0,002	0,003
Al_2O_3	15,12	14,52	0,299	0,240	0,78	1,01	0,84	0,010	0,013	0,011
SiO_2	56,48	67,92	1,0	1,0	91,12	88,98	91,01	1,0	1,0	1,0
S	0,12	0,13	0,005	0,004	0,10	0,92	0,72	0,002	0,022	0,017
Cl	0,06	0,09	0,002	0,003	0,06	0,25	0,16	0,002	0,006	0,004
K_2O	0,22	0,30	0,007	0,008	0,07	0,14	0,19	0,002	0,003	0,004
CaO	19,66	11,30	0,500	0,261	0,20	0,53	0,14	0,003	0,009	0,002
TiO_2	0,43	0,66	0,010	0,014	0,10	0,33	0,20	0,001	0,005	0,003
Fe_2O_3	0,40	0,35	0,011	0,009	0,09	0,29	---	0,001	0,005	---

Tabelle A7 Veränderung der Glasfaserzusammensetzung einer E-Glasfaser nach der Behandlung mit 5%-iger Schwefelsäure, 60 Minuten bei 95°C

Lebenslauf

Name:	Reinhard Spaude
Geburtstag, -ort:	16.07.1955 in Düsseldorf
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung

1962 – 1966	Volksschule Düsseldorf
1966 – 1974	Leibniz-Gymnasium Düsseldorf, Abschluss: Abitur

Studium

1974 – 1979	Studium Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum
1979	Abschluss: Dipl.-Ing. Maschinenbau

Wissenschaftliche Berufstätigkeit

1979 – 1990	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel

Promotion

1984	Titel: „Zur Optimierung der Prozessrobustheit beim Spritzgießen“ am Lehrstuhl für Kunststofftechnik der Universität Erlangen-Nürnberg

Berufliche Tätigkeit

1984 – 1990	verschiedene Industrietätigkeit bei BBC Schweiz, Fibron-Voerde, Krupp-Forschungsinstitut, Essen
1990 – 1993	Süddeutsches Kunststoff-Zentrum Würzburg
1994 – 1997	Professor für Maschinenbau/Werkstofftechnik Fachhochschule Dortmund

Verstorben: 1997