

Einfluss der Struktur von Aluminium-Metaphosphaten auf die chemische Härtung von Kalium-Wasserglas-Bindern

Influence of the structure of aluminium metaphosphates on the chemical hardening of potassium waterglass binders

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ali Masoudi Alavi, M.Sc.

aus Teheran

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften

Universität Koblenz-Landau

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. Peter Quirnbach
2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Scholz
3. Gutachter: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Tag der mündlichen Prüfung: 26.04.2019

Eidesstaatliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation verfasst habe und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe sowie Anteile beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind.

Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen.

Ich habe die Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht, sowie keine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, 17.05.2019

Für meine Mutter, den größten Kämpfer, den ich in meinem Leben kennengelernt
habe.

Alles was ich bin, bin ich durch Dich! Danke

1948 - 2019

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Dr. Peter Quirnbach, Leiter der Arbeitsgruppe Technische Chemie und Korrosionswissenschaften, für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit diese Arbeit unter seiner Leitung durchzuführen, für das Vertrauen sowie der mir gegebenen Freiheiten die Vorgehensweise meiner Arbeit selbst zu bestimmen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Joachim Scholz für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Gerd Buntkowsky für die Übernahme des Drittgutachtens.

Ferner gilt mein großer Dank an Frau AOR Dr. Almuth Sax für die jahrelangen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, für die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie die Übernahme des Korrekturlesens meiner Arbeit.

Ich danke allen Menschen, die mich hierbei sowohl menschlich als auch in Bezug auf die wissenschaftliche Aushandlung meiner Arbeit unterstützt haben. Ich danke Herrn Prof. Dr. Gerd Buntkowsky für die Möglichkeit und insbesondere Herrn AOR Dr. Hergen Breitzke für die Durchführung der Festkörper-NMR-Untersuchungen an der TU Darmstadt sowie für die wissenschaftlichen Diskussionen.

Ich möchte mich bei den Mitarbeitern des Deutschen Instituts für Feuerfest und Keramik, insbesondere dem Laborleiter, Herrn Hartmut Körber bedanken, der es mir ermöglicht hat viele meiner verwendeten Analysemethoden durchführen zu dürfen. Ein großer Dank gilt meinem ehemaligen Arbeitskollegen, Herrn Dr. Yannick Hemberger für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen insbesondere im Bereich der Pulverdiffraktometrie, für die Durchführung der Raman-Untersuchungen an der Universität Tübingen, die Einweisung in die RFDA-Untersuchungen sowie der vielen Unterstützungen und hilfreichen Tipps zu Formatierungsfragen. Ich bedanke mich bei Herrn Armin Wäschebach für die Durchführungen der ICP-OES-Untersuchungen sowie für die Durchführung der XRF-Analysen.

Ich danke allen Arbeitskollegen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für die angenehme Zusammenarbeit und die vielen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen. Hier sind zu nennen Frau M.Sc. Vanessa Hopp, Herr Dipl.-Ing. Dominik Helmus, Frau Dr. Lisa Redecker und Herr Reimo Hagner.

Mein größter Dank geht an meine Familie für die große Unterstützung, ohne deren Hilfe ich diese Arbeit niemals hätte durchführen können. Meine Tochter, meine Frau und meine Mutter haben mir die Kraft und den nötigen Rückhalt in allen Lebenslagen gegeben, die mich zu diesem Punkt gebracht haben.

Inhaltsverzeichnis

I. Tabellenverzeichnis	1
II. Abbildungsverzeichnis	3
III. Abkürzungsverzeichnis	9
Abstract	11
1. Einleitung und Zielsetzung	13
2. Stand der Wissenschaft und Technik	15
2.1. Binder-Systeme	15
2.2. Wassergläser	16
2.2.1. Kalium-Wassergläser	21
2.2.2. Herstellung von Wassergläsern	23
2.2.3. Anwendung von Wassergläsern	24
2.2.4. Aushärtung von Wassergläsern	26
2.2.4.1. Wasserglas-CO ₂ -Verfahren	27
2.2.4.2. Dehydratisierung	27
2.2.4.3. Chemische Härtung	28
2.3. Metaphosphate	28
2.3.1. Aluminium-Metaphosphate	30
2.3.2. Herstellung von Metaphosphaten	32
2.3.3. Anwendung von Aluminium-Metaphosphaten	33
3. Experimentelle Durchführung	35
3.1. Verwendete Chemikalien	35
3.1.1. Kalium-Wassergläser	35
3.1.2. Aluminium-Tetrametaphosphat	38
3.2. Synthese des Aluminium-Hexametaphosphats Al ₂ P ₆ O ₁₈	38

3.3. Auswahl der experimentellen Untersuchungsmethoden.....	39
3.4. Strukturelle Untersuchungsmethoden	40
3.4.1. Röntgenpulverdiffraktometrie, PXRD	40
3.4.2. Rietveld-Verfeinerung und quantitative Phasenanalyse	40
3.4.3. Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie, Festkörper-NMR	43
3.4.4. Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie, ATR-IR.....	45
3.4.5. Raman-Spektroskopie	46
3.4.6. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen- spektroskopie, REM/EDX	47
3.5. Untersuchung des Auflösungsmechanismus der Aluminium-Metaphosphate ..	48
3.5.1. Löslichkeitsuntersuchung der Aluminium-Metaphosphat-Härter in alkalischer Umgebung	48
3.5.2. Elektronenabsorptionsspektroskopie, UV-Vis	49
3.5.3. Optische Emissionsspektroskopie, ICP-OES.....	50
3.6. Untersuchungen der makroskopischen Eigenschaften.....	51
3.6.1. Bestimmung der Dichte und der Porosität der Prüfkörper.....	51
3.6.2. Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, RFDA.....	52
3.6.3. Bestimmung der Biegefestigkeit mittels Drei-Punkt-Biegeprüfung.....	53
3.6.4. Bestimmung der Säurebeständigkeit.....	54
4. Ergebnisse.....	55
4.1. Strukturelle Eigenschaften.....	55
4.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie, PXRD.....	55
4.1.2. Rietveld-Verfeinerung und quantitative Phasenanalyse	56
4.1.3. Festkörper-Kernresonanzspektroskopie, Festkörper-NMR.....	62
4.1.4. Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie, ATR-IR.....	81
4.1.5. Raman-Spektroskopie	86
4.1.6. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgen- spektroskopie REM/EDX	89

4.2. Auflösungsmechanismus der Metaphosphate in alkalischer Umgebung.....	96
4.2.1. Elektronenabsorptionsspektroskopie, UV-Vis	96
4.2.2. Optische Emissionsspektroskopie, ICP-OES	99
4.3. Makroskopische Eigenschaften	101
4.3.1. Dichte und Porosität	101
4.3.2. Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, RFDA	103
4.3.3. Biegefestigkeit, Dreipunkt-Biegung	106
4.3.4. Säuretest	108
5. Diskussion	110
5.1. Einfluss der Molverhältniszahl des Kaliumwasserglases auf die strukturellen und makroskopischen Eigenschaften der Wasserglas-Härter-Systeme	110
5.2. Einfluss der Struktur des Aluminium-Metaphosphates auf die strukturellen und makroskopischen Eigenschaften der Wasserglas-Härter-Systeme	117
6. Zusammenfassung	121
7. Ausblick	125
8. Literaturverzeichnis	127
9. Anhang	133

I. Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Übersicht über die technologischen Eigenschaften von Wasserglas-Bindern in Abhängigkeit vom Alkalimodul. Tabelle entnommen aus E. Fleming et al., 1993.
- Tabelle 2: Zuordnung der chemischen Verschiebung von Phosphaten zu Q^n -Einheiten im ^{31}P -NMR-Spektrum. Tabelle erstellt nach MacKenzie et al., 2002.
- Tabelle 3: Bereiche der chemischen Verschiebung von AlO_4 , AlO_5 und AlO_6 -Bausteinen im ^{27}Al -NMR-Spektrum. Tabelle erstellt nach Choi et al., 1993.
- Tabelle 4: Charakteristische Parameter der eingesetzten Kalium-Wassergläser K1 und K2.
- Tabelle 5: Ergebnis der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse der eingesetzten Kalium-Wassergläser nach Trocknung aus der Feststoffgehalt-Bestimmung, an einem Bruker S8 Tiger Röntgenfluoreszenz-Spektrometer.
- Tabelle 6: Berechnete MVZ und GVZ aus der RFA-Analyse der Kalium-Wassergläser K1 und K2.
- Tabelle 7: Verbaute Einheiten im Bruker D8 Diffraktometer und ihre Parameter.
- Tabelle 8: Art der Präparation, Messeinstellungen sowie Auflösung der PXRD-Untersuchungen.
- Tabelle 9: Messparameter und instrumenteller Aufbau der Raman-Messungen.
- Tabelle 10: Zusammensetzung der eingesetzten Prüfriegel.
- Tabelle 11: Geometrie der Prüfkörper mit den Dimensionen $8 \times 8 \times 50 \text{ mm}^3$ für die Biegefestigkeitsuntersuchungen.
- Tabelle 12: Quantitative Phasenanalyse der Messreihe aus Wasserglas K1 und Aluminium-Tetrametaphosphat nach Rietveld-Verfeinerung der Proben mit 10 Gew.-% ZnO als interner Standard.
- Tabelle 13: Quantitative Phasenanalyse der Messreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Tetrametaphosphat nach Rietveld-Verfeinerung der Proben mit 10 Gew.-% ZnO als interner Standard.
- Tabelle 14: Quantitative Phasenanalyse der Messreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Hexametaphosphat nach Rietveld-Verfeinerung der Proben mit 50 bis 80 Gew.-% ZnO als interner Standard.

- Tabelle 15: Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu Q^n -Gruppen nach Thomas et al., 1983. Darstellung deren Intensitätsverhältnisse bei den Proben K1A30, K2A30 und K2B30.
- Tabelle 16: Position der Absorptionsbanden von Silikaten bei FTIR-Untersuchungen. Tabelle erstellt nach Gaggiano et al., 2013.
- Tabelle 17: Übersicht und Lage der Schwingungsmodi für die reinen Härter $Al_4(P_4O_{12})_3$ und $Al_2P_6O_{18}$ aus den Raman Spektren. Tabelle erstellt nach John et al., 2000 und Dammak et al., 2008.
- Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dichteuntersuchungen der Materialien sowie die Berechnung der Porosität.
- Tabelle 19: Elastizitätsmoduli der Prüfkörper, bestimmt mittels RFDA-Analyse sowie berechnete Werte für E-Modul eines dichten Körpers mittels Porosität nach Coble-Kingery.
- Tabelle 20: Geometrie der Prüfkörper der Drei-Punkt-Biegeprüfung sowie die errechneten Biegefestigkeiten.
- Tabelle 21: Einwaage der Prüfkörper für den Säure-Test sowie Berechnung der absoluten sowie relativen Massenänderung.

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Darstellung der verschiedenen Phasenzusammensetzungen im ternären Stoffsystem $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur. Abbildung modifiziert nach S. Böhmer, 1957.	17
Abbildung 2:	Darstellung des Einflusses des pH-Wertes auf die Partikelgröße sowie die Quervernetzung der Silikat-Einheiten am Beispiel von Natrium-Wasserglas. Abbildung modifiziert nach R. Iler, 1979.	18
Abbildung 3:	Darstellung der strukturellen Zusammensetzung von Wassergläsern. Abbildung modifiziert nach E. Flemming et al., 1993.....	19
Abbildung 4:	Die fünf verschiedenen Koordinationszustände in Silikaten entsprechend der Q^n Nomenklatur durch Sauerstoff-verbrückte Si-Atome, eigene Darstellung.	20
Abbildung 5:	^{29}Si -NMR Spektren von Natrium-Wassergläsern mit unterschiedlicher MVZ. Zuordnung der chemischen Verschiebung zu den Q^n -Einheiten. Abbildung übernommen aus H. Jansson et al., 2015.	21
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der industriellen Syntheserouten kommerziell erhältlicher Wassergläser. Abbildung modifiziert nach G. Gettwert, 1996.....	24
Abbildung 7:	Darstellung der veröffentlichten wissenschaftlichen Beiträge mit dem Schlagwort „Wasserglas“ bzw. „waterglass“ seit 1900; Quelle SciFinder 2017.	26
Abbildung 8:	Struktureller Aufbau der PO_4 -Einheiten in a) Lithium-Trimetaphosphat-Hydrat ($\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), b) Natrium-Magnesium-Pentametaphosphat ($\text{Na}_2\text{MnP}_5\text{O}_{15}$) und c) Guanidinium-Dodecametaphosphat ($(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_{12} \text{P}_{12}\text{O}_{36} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Zur Verdeutlichung der zyklischen Struktur der PO_4 -Koordinationspolyeder wurde in allen Strukturen ein Ring grün markiert. Abbildung erstellt aus den Strukturdaten mit Diamond 4.5.0.....	29
Abbildung 9:	Strukturelle Darstellung der Metaphosphate des Aluminiums mit Koordinationspolyedern, a) $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]$, b) $[\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3]$, c) $[\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]$ und d) $[\text{Al}_3\text{P}_9\text{O}_{27}]$. Abbildung erstellt aus den Strukturdaten mit Diamond 4.5.0.	31

Abbildung 10: Grafische Darstellung der Datenbankeinträge von wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit dem Schlagwort „Aluminium-Metaphosphate“ bzw. „aluminium (aluminum) metaphosphates“; Quelle SciFinder 2017.	34
Abbildung 11: ²⁹ Si-RIDE Spektren der eingesetzten Wassergläser K1 und K2 sowie das quantitative Verhältnis der Q ⁿ -Einheiten als Tortendiagramm. Abbildung entnommen aus Masoudi Alavi, 2019.....	37
Abbildung 12: Pulverdiffraktogramm des eingesetzten chemischen Härters Aluminium-Tetrametaphosphats Al ₄ (P ₄ O ₁₂) ₃ , Messung ohne Ni-Filter mit K _β , bei 298 K.....	38
Abbildung 13: Pulverdiffraktogramm des synthetisierten Aluminium-Hexametaphosphats, Al ₂ P ₆ O ₁₈ mit geringen Verunreinigungen an Aluminium-Tetrametaphosphat, bei 298 K.	39
Abbildung 14: Darstellung des Messaufbaus für die flexurale Anregung einer Probe gemäß Prüfnorm DIN EN 843-2. Abbildung modifiziert nach Bahr et al., 2013.	53
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Drei-Punkt-Biegeprüfung. Abbildung modifiziert nach Klute et al., 2014.	54
Abbildung 16: Diffraktogramme der Probenreihen der Wassergläser K1 und K2 mit dem chemischen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat bei 298 K im Wasserfall-diagramm mit den indizierten Phasen Al ₄ (P ₄ O ₁₂) ₃ , K ₄ P ₄ O ₁₂ • 2 H ₂ O, KH ₂ PO ₄ , KZn(PO ₄) • 0,8 H ₂ O und ZnO nach qualitativer Auswertung.	55
Abbildung 17: Vergrößerter Ausschnitt der Diffraktogramme der Probenreihe K2BXX bei 298 K im Wasserfalldiagramm mit den indizierten Phasen Al ₂ P ₆ O ₁₈ und KH ₂ PO ₄ nach qualitativer Auswertung.....	56
Abbildung 18: Ergebnis der Rietveld-Analyse der Probenreihe aus Wasserglas K1 und Aluminium-Tetrametaphosphat, bei 298 K.	57
Abbildung 19: Ergebnis der Rietveld-Analyse der Probenreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Tetrametaphosphat, bei 298 K.	59
Abbildung 20: Ergebnis der Rietveld-Analyse der Probenreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Hexametaphosphat, bei 298 K.	60

Abbildung 21: ^{29}Si -MAS-NMR Spektrum der getrockneten Wassergläser K1 und K2 bei 12 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.....	62
Abbildung 22: ^{29}Si -CP-MAS NMR Spektrum der getrockneten Wassergläser K1 und K2 bei 5 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{29}Si bei 79,5 MHz, CP-Kontaktzeit von 6,5 ms, Entkopplungsfeldstärke von 70 kHz, Entkopplungssequenz = BB, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.....	64
Abbildung 23: ^{27}Al -MAS-NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz (K1A30 bei 5 kHz). Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 104,3 MHz bei 300 K.....	65
Abbildung 24: ^{27}Al -CP-MAS NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei Raumtemperatur, MAS-Frequenz: 5 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{27}Al bei 104,3 MHz, CP-Kontaktzeit von 0,8 ms, Entkopplungsfeldstärke von 70 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM15, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.....	67
Abbildung 25: ^{29}Si -MAS NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.	68
Abbildung 26: Entfaltung des ^{29}Si -MAS-NMR Spektrums der Probe K1A30 bei 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.	70
Abbildung 27: Entfaltung des ^{29}Si -MAS NMR Spektrums der Probe K2A30 bei 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.	71
Abbildung 28: Entfaltung des ^{29}Si -MAS-NMR Spektrums der Probe K2B30 bei 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.	72
Abbildung 29: ^{29}Si -CP-MAS NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 5 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{29}Si bei 79,5 MHz, CP-Kontaktzeit von 6,5 ms, Entkopplungsfeldstärke von 70 kHz, Entkopplungssequenz = BB, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.....	73
Abbildung 30: ^{31}P -MAS-NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 162,0 MHz bei 300 K.	75

Abbildung 31: ^{31}P -CP-MAS-NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke von 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.	76
Abbildung 32: Protonen-Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 400,1 MHz bei 300 K. ..	78
Abbildung 33: ^1H - ^{31}P -CP-2D-MAS NMR Spektrum der Probe K1A30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.	79
Abbildung 34: ^1H - ^{31}P -CP-2D-MAS NMR Spektrum der Probe K2A30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.	80
Abbildung 35: ^1H - ^{31}P -CP-2D-MAS NMR Spektrum der Probe K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.	81
Abbildung 36: ATR-IR-Spektrum der beiden vorgetrockneten Wassergläser K1 und K2, bei 298 K.	82
Abbildung 37: ATR-IR-Spektren der reinen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat (A-Typ) und Aluminium-Hexametaphosphat (B-Typ) sowie die Proben K1A30, K2A30 und K2B30, bei 298 K.	84
Abbildung 38: Raman-Spektren vom reinen Härter $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (A-Typ) und $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (B-Typ) mit Zuordnung der Schwingungsmodi, bei 298 K.	86
Abbildung 39: Raman-Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 mit Zuordnung der jeweiligen Schwingungsmodi, bei 298 K.	88
Abbildung 40: REM-Aufnahme der Probe K1A10 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.	90

Abbildung 41: REM-Aufnahme der Probe K1A20 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	90
Abbildung 42: REM-Aufnahme der Probe K1A30 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	91
Abbildung 43: REM-Aufnahme der Probe K2A10 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	92
Abbildung 44: REM-Aufnahme der Probe K2A20 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	92
Abbildung 45: REM-Aufnahme der Probe K2A30 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	93
Abbildung 46: REM-Aufnahme der Probe K2B10 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	94
Abbildung 47: REM-Aufnahme der Probe K2B20 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	94
Abbildung 48: REM-Aufnahme der Probe K2B30 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.....	95
Abbildung 49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines transkristallinen Spaltbruchs durch ein Quarzkorn an Probe K1A30 bei einer 250-fachen Vergrößerung, Sekundärelektronen, Beschleunigungsspannung: 25 kV, bei 298 K.....	96
Abbildung 50: Konzentrationsverlauf der Aluminium-Ionen des Aluminium-Tetrametaphosphats in Lösung bei der Auslagerung bei unterschiedlichen pH-Werten, bei 298 K.....	97
Abbildung 51: Konzentrationsverlauf der Aluminium-Ionen des Aluminium-Hexametaphosphats in der Lösung bei der Auslagerung bei unterschiedlichen pH-Werten, bei 298 K.....	98
Abbildung 52: Zeitabhängiger Verlauf des gelösten Phosphoranteils des Aluminium-Tetrametaphosphats nach Auslagerung bei verschiedenen pH-Werten, bestimmt mittels ICP-OES, bei 298 K.....	99
Abbildung 53: Zeitabhängiger Verlauf des gelösten Phosphoranteils des Aluminium-Hexametaphosphats nach Auslagerung bei verschiedenen pH-Werten, bestimmt mittels ICP-OES, bei 298 K.....	101
Abbildung 54: Elastizitätsmodul der porösen Proben, bestimmt mittels Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, bei 298 K.	104

Abbildung 55: Darstellung der Biegefestigkeiten der Probendimensionen 8 x 8 x 50 mm ³ mittels Drei-Punkt-Biegeprüfung, bei 298 K.	106
Abbildung 56: Gewichtsverlust der Prüfriegel nach Säure-Test in Anlehnung an DIN 51 102 Teil 1.....	108
Abbildung 57: Gegenüberstellung der quantitativen Phasenzusammensetzungen der Proben K1AXX, K2AXX und K2BXX, ermittelt durch Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung.....	112
Abbildung 58: Model der chemischen Härtung von Kalium-Wasserglas in Abhängigkeit der MVZ sowie der Aluminium-Metaphosphat-Modifikation.....	123

III. Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion, attenuated total reflection
A-Typ	Aluminium-Tetrametaphosphat
B-Typ	Aluminium-Hexametaphosphat
CP	Kreuzpolarisation, cross polarization
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrat, calcium silicate hydrate
Cu	Kupfer
DLATGS	L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
DLVO	Theorie zur Beschreibung von Grenzflächenwechselwirkungen geladener Partikel nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, energy dispersive X-ray spectroscopy
GVZ	Gewichtsverhältniszahl
HZ	Haltezeit
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie, inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IR	Infrarote elektromagnetische Strahlung, infrared
$K_{\alpha 1}$	K-alpha1-Strahlung
K_{β}	K-beta-Strahlung
KBF	Biegefestigkeit
MAS	Rotation im magischen Winkel, magic angle spinning
MVZ	Molverhältniszahl
NBO	Unverbrückten Sauerstoffatome pro Tetraeder, non-bridging oxygen (per tetrahedron),
Ni	Nickel
NMR	Kernspinresonanz, nuclear magnetic resonance
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie, powder X-ray diffraction
Q^n	Koordinationsgrad von Silikaten und Phosphaten
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie; SEM, scanning electron microscopy
RFDA	Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, resonance frequency damping analysis

RIDE	Pulssequenz zur Unterdrückung des Probenkopfsignals im ^{29}Si -NMR, ring down elimination
RT	Raumtemperatur
R_{wp}	Gewichteter Profilmfaktor R, Index für die Güte der Differenz zwischen experimentell ermittelter und berechneter Kurve, weighted profile R-factor
TMS	Tetramethylsilan
UV-Vis	Ultraviolette und sichtbare elektromagnetische Strahlung, ultraviolet-visible
U/Min	Umdrehungen pro Minute
XRD	Röntgendiffraktometrie, X-ray diffraction
XRF	Röntgenfluoreszenz, X-ray fluorescence

Abstract

In the present dissertation, the structural interaction between potassium waterglass and aluminium metaphosphates (aluminium tetrametaphosphate and aluminium hexametaphosphate) were investigated in terms of the resettlement behaviour of the metaphosphates as hardening agents. The crystalline phase composition was described qualitatively and quantitatively in terms of powder diffraction patterns combined with Rietveld refinement. The amorphous phase content was determined by different spectroscopic methods (e.g. solid-state NMR, ATR-IR, and Raman spectroscopy). The solubility behaviour of the chemical hardening agents was investigated by optical emission spectroscopy and electron absorption spectroscopy. The mechanical properties of the samples were measured by three-point bending tests, resonance damping frequency analysis, and acid test. The structural framework of the chemically hardened waterglasses was explored by scanning electron microscopy method.

It could be proven, that the reaction mechanism of the resettlement is strongly dependent on the structure of the aluminium metaphosphate. After the dissolution of the aluminium ions of aluminium tetrametaphosphate through the alkaline environment of the potassium waterglass, a potassium tetrametaphosphate is developed through an ion-exchange reaction with the waterglass` potassium ions. In the hexametaphosphate system, no analogous structure could be proven.

Parallel to the ion-exchange reaction an incremental depolymerization of the cyclic metaphosphate structure to the final crystalline product potassium dihydrogen phosphate occurs. The drop in pH value due to the addition of the respective aluminium metaphosphate initiates a polycondensation of the potassium waterglass due to the decreasing stabilization of the waterglass. This process is increased by the depolymerization products of the metaphosphate, that remove further quantities of the alkali ions, which accelerates the polycondensation reaction due to a further decrease in pH value. The dissolved aluminium ions from the aluminium metaphosphate penetrate into the amorphous, hardening silica network and develops an aluminosilicate binder matrix.

Furthermore, amorphous hydrated aluminium phosphate phases develop in separate domains beside silicate, aluminosilicate phases, and the crystalline phase contents e.g. potassium dihydrogenphosphate and the incomplete reacted aluminium metaphosphate. Consequently, the chemically hardened potassium waterglass binder is not necessarily homogenous.

Regarding the mechanical and chemical properties, in summary with increasing alkali modulus the mechanical flexural strength, and the young modulus drop, while the chemical resistance towards acid attack, and the porosity of the samples increase.

The change in the cyclic structure from aluminium tetrametaphosphate to aluminium hexametaphosphate leads to a drop in the acid resistance, the porosity of the samples, the flexural strength, and the young modulus.

1. Einleitung und Zielsetzung

Die chemische Härtung von Kalium-Wassergläsern mit Aluminium-Tetrametaphosphat sowie deren Mischungen mit weiteren Aluminiumphosphaten findet schon seit langer Zeit eine breite Anwendung im Bereich des Säurebaus in Form von säurebeständigen Mörteln und Säurekitten.

Wassergläser selbst zeigen aufgrund ihrer chemischen Natur eine besonders hohe Beständigkeit gegenüber Korrosion in stark saurer Umgebung. Durch den Säureangriff wird das Gefüge weiter gefestigt, da mit sinkendem pH-Wert der Grad der Quervernetzung der Silikat-Strukturen zu dreidimensionalen Netzwerken durch Kondensationsreaktionen zwischen den entsprechenden Silanol-Gruppen unter Wasseraustritt gefördert wird. Die für die Anwendung als Säurekitt erforderlichen mechanischen Eigenschaften bleiben dabei erhalten.

In schwach saurer oder neutraler Umgebung nimmt jedoch die chemische Beständigkeit dramatisch ab und führt zu einem signifikanten Einbruch der mechanischen Eigenschaften bis hin zum Materialversagen. Durch den Eintrag von Aluminium-Tetrametaphosphat als chemischer Härter wird die chemische Beständigkeit im Bereich schwach saurer bis hin zu schwach alkalischer Umgebung signifikant ausgebaut. Da es sich bei der chemischen Härtung um einen irreversiblen Prozess handelt, bleiben die gewünschten Materialeigenschaften weiterhin bestehen.

In der Literatur gibt es einige Arbeiten, die sich mit der Phasenzusammensetzung bei der chemischen Härtung von Natrium-Wassergläsern mit Aluminium-Tetrametaphosphat auseinandersetzen, jedoch bleiben der Einfluss der Massenverhältniszahl des Wasserglases sowie die Modifikation des Aluminium-Metaphosphats unberücksichtigt.

Es besteht ein grundlegender Nachholbedarf in der Klärung des Abbindungsmechanismus von Wassergläsern mit Aluminium-Metaphosphaten sowie der Untersuchung der kristallinen und amorphen Phasenzusammensetzungen in Abhängigkeit der Molverhältniszahl, der Menge des eingesetzten chemischen Härters sowie dessen strukturellem Aufbau.

Für die vorliegende Arbeit wurde das Kalium-Wasserglas-System gewählt, da es einerseits eine hohe Säurebeständigkeit besitzt und andererseits im Kontakt mit Schwefelsäure Kaliumsulfat-Phasen ohne einen zusätzlichen Einbau von Kristallwasser ausbildet. Letzteres ist ein wesentlicher Vorteil für den praktischen Einsatz beispielsweise für säurefeste Auskleidungen in Rauchgasentschwefelungsanlagen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die strukturellen Parameter der chemischen Abbindung zu identifizieren und diese den makroskopischen mechanischen und chemischen Eigenschaften, wie bspw. der Biegefestigkeit, dem Elastizitätsmodul, dem kristallchemischen und röntgenamorphen Aufbau des Gefüges sowie der Säurebeständigkeit gegenüberzustellen. Ferner sollen die in dieser Arbeit erarbeitete strukturelle Einblicke für die Phasenzusammensetzung der verschiedenen Probereihen mit den makroskopischen Eigenschaften in Korrelation gebracht werden, um künftig erforderliche Eigenschaften der Binder-Härter-Systeme durch die gezielte Auswahl der eingesetzten Substanzen exakter anpassen zu können.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1. Binder-Systeme

Als Binder-Systeme oder auch Bindemittel werden definitionsgemäß nach Römpp organische und anorganische Produkte bezeichnet, die gleichartige oder verschiedenartige Stoffe miteinander verbinden.¹

Ein geeigneter Binder muss sowohl ausreichende adhäsive als auch kohäsive Bindungskräfte ausbilden. Als Kohäsionskräfte werden dabei die Bindungskräfte bezeichnet, die innerhalb des Bindemittels wirken. Die Adhäsionskräfte beschreiben die Bindungskräfte an der Grenzfläche des Binders zu dem zu verbindenden Stoffsystem, wie bspw. an der Phasengrenze zwischen Binder und dem zu bindenden Material.²

Die Art der Abbindung erfolgt im Allgemeinen durch unterschiedliche Prozesse, wie bspw. der physikalischen Trocknung, der Erstarrung, der chemischen Reaktion oder durch Hydratisierung wie z.B. bei der hydraulischen Abbindung von Zementen. Bei den ersten bekannten anorganischen Bindemitteln handelte es sich um Gips, dessen Einsatz auf die Jungsteinzeit um ca. 9000 v. Chr. in Kleinasien zurück geht.³ Die ersten organischen Binder gehen auf Bitumen zurück, das ca. 3000 v. Chr. in Mesopotamien anstelle von Lehmörtel im Mauerbau eingesetzt wurde.⁴

In den 1950er Jahren fanden zunehmend Binder auf der Basis organischer Systeme Einzug in die industrielle Fertigung von Bau- und Werkstoffen und verdrängten die klassischen anorganischen Systeme weitestgehend aufgrund der vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten zur Einstellung gewünschter Werkstoffeigenschaften.⁵ Zur gleichen Zeit wurde das Verfahren im Bereich der Kern- und Formherstellung für Gießereien durch das von Petrzela patentierte Wasserglas-CO₂-Verfahren revolutioniert.⁶

Durch das gestiegene Interesse an ökologischer Nachhaltigkeit, der Arbeitssicherheit sowie der Verringerung kostenaufwändiger Entsorgungen von als Sondermüll deklarierten Materialien nach deren Einsatz, ist das Interesse an anorganischen Bindersystemen wieder stark in den Fokus der Forschung und Entwicklung gerückt.

2.2. Wassergläser

Bei Wasserglas handelt es sich um einen Sammelbegriff unterschiedlich strukturierter Alkali-Silikat-Systeme, die in Form eines Sols oder getrocknet als Wasserglaspulver vorliegen. Innerhalb des Sols liegen Partikelgrößen im Bereich von ca. 10 nm bis einigen μm vor, weshalb Wasserglas als kolloidale Lösung bezeichnet wird.⁷ Zu den industriell wichtigsten Vertretern zählen das Natrium-Wasserglas und das Kalium-Wasserglas. Lithium-Wassergläser werden nur in geringen Mengen für Nischenanwendungen produziert.

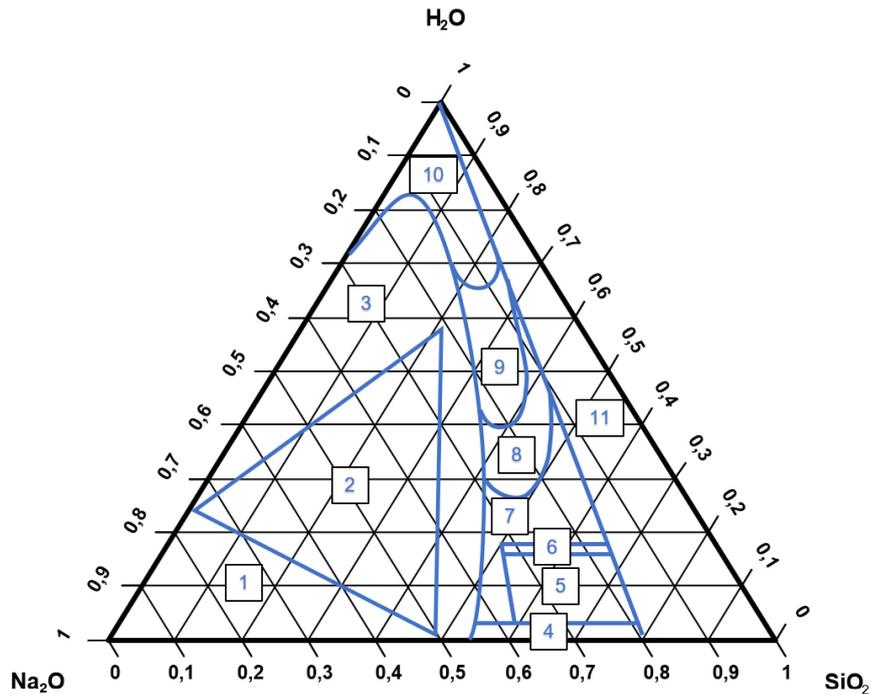
Die Eigenschaften von Wasserglas hängen sehr stark von dem strukturellen Aufbau der kolloidalen Teilchen ab. Zu den wichtigsten Parametern zählen das Verhältnis der Menge von SiO_2 zum jeweiligen Alkalioxid M_2O , das entweder als molares Verhältnis, Molverhältniszahl (MVZ), oder als Gewichtsverhältnis, Gewichtsverhältniszahl (GVZ), angegeben wird (siehe Gleichung [1]). Die GVZ wird in der Literatur auch öfters als Alkalimodul bezeichnet.

$$MVZ = \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{M}_2\text{O})} \qquad GVZ = \frac{m(\text{SiO}_2)}{m(\text{M}_2\text{O})} \qquad [1]$$

$n = \text{Stoffmenge [mol]}$; $m = \text{Masse[g]}$; $\text{M}_2\text{O} = \text{Alkalioxid}$

Entsprechend der MVZ werden Wassergläser in alkalische (2,0 bis 2,2), neutrale (3,3 bis 3,5) und kiesel-saure (3,9 bis 4,1) Wassergläser eingeteilt. Weiterhin werden die Eigenschaften der Wassergläser durch den Feststoffgehalt bzw. den Wasseranteil beeinflusst. Das Existenzfenster von Wasserglas im Dreistoffsystem Alkalioxid- SiO_2 - H_2O ist am Beispiel von Na_2O - SiO_2 - H_2O in Abbildung 1 dargestellt.

Durch die Anwesenheit von Alkali-Ionen ist der pH-Wert der Wassergläser stark alkalisch und liegt typischerweise im Bereich von ca. 10,5 bis 13,5. Die im Sol enthaltenen kolloidalen Partikel weisen eine Primärpartikelgröße von 10 nm bis hin zu einigen μm auf.⁷ Das Existenzfenster stabiler Wassergläser liegt bei einem gängigen Natrium-Wasserglas bei MVZ von 1,6 bis 4,0, im Falle von Kalium-Wasserglas bei 2,0 bis 3,0.⁸ Mit abnehmender Partikelgröße konnten Alkalimodule von bis zu 25 als stabiles Sol hergestellt werden.⁸



- | | |
|--|---|
| 1 Wasserfreie Natrium-Monosilikate im Gemisch mit NaOH | 7 Halbfeste Produkte, Herstellung weniger wirtschaftlich |
| 2 Kristalline Alkali-Silikate | 8 Viskose Flüssigkeiten, Herstellung nicht wirtschaftlich |
| 3 Teilweise kristalline Gemische, Herstellung nicht wirtschaftlich | 9 Gängige Flüssigkeiten |
| 4 Gläser | 10 Flüssigkeiten mit höher Fließfähigkeit |
| 5 Hydratisierte Gläser | 11 Instabile Flüssigkeiten und Gele |
| 6 Flüssigkeiten mit geringem Wasseranteil | |

Abbildung 1: Darstellung der verschiedenen Phasenzusammensetzungen im ternären Stoffsystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur. Abbildung modifiziert nach S. Böhmer, 1957.⁹

Die erste schriftliche Erwähnung datiert die Erfindung des Wasserglases auf das 16. Jahrhundert zurück. Es wird jedoch angenommen, dass schon ca. 3000 v.Chr. in Ägypten Wassergläser eingesetzt wurden, da ein direkter Zugriff auf die Rohstofflagerstätten von Soda und Quarzsand vorhanden waren.¹⁰ Erst Johann Nepomuk von Fuchs definierte den Begriff Wasserglas im Jahre 1859 mit einem umfangreichen Werk zu dessen Herstellung und Anwendung.¹¹ Durch den stark alkalischen Charakter besitzen die im Wasserglas enthaltenen kolloidalen Partikel eine negative Oberflächenladung. Basierend auf der Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie), erfolgt die Stabilisierung des Sols aufgrund der elektrostatischen Repulsion gleichartig geladenen Oberflächenladungen.¹²

Iler erklärt die Basis der Verfestigung von Wasserglas als Polymerisation bzw. Polykondensation der verschiedenen Silikat-Einheiten innerhalb des Wasserglases.⁸ Maßgeblich wird dieser Kondensationsprozess durch den pH-Wert, durch das jeweilige MVZ sowie durch den Eintrag pH-Wert-ändernder Stoffe, wie bspw. Säuren oder Phosphate beeinflusst. In Abbildung 2 ist der Einfluss des pH-Wertes auf die strukturellen Eigenschaften der Partikelgröße und des Kondensationsgrades von Wassergläsern dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es bei einer Erhöhung des pH-Wertes zu einem allmählichen Partikelwachstum kommt. Bei einer Absenkung des pH-Wertes erfolgt eine Quervernetzung der bestehenden Partikel zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

Molekülvergrößerung durch sukzessive Kondensationsreaktionen nach Änderung des äußeren Zustandes

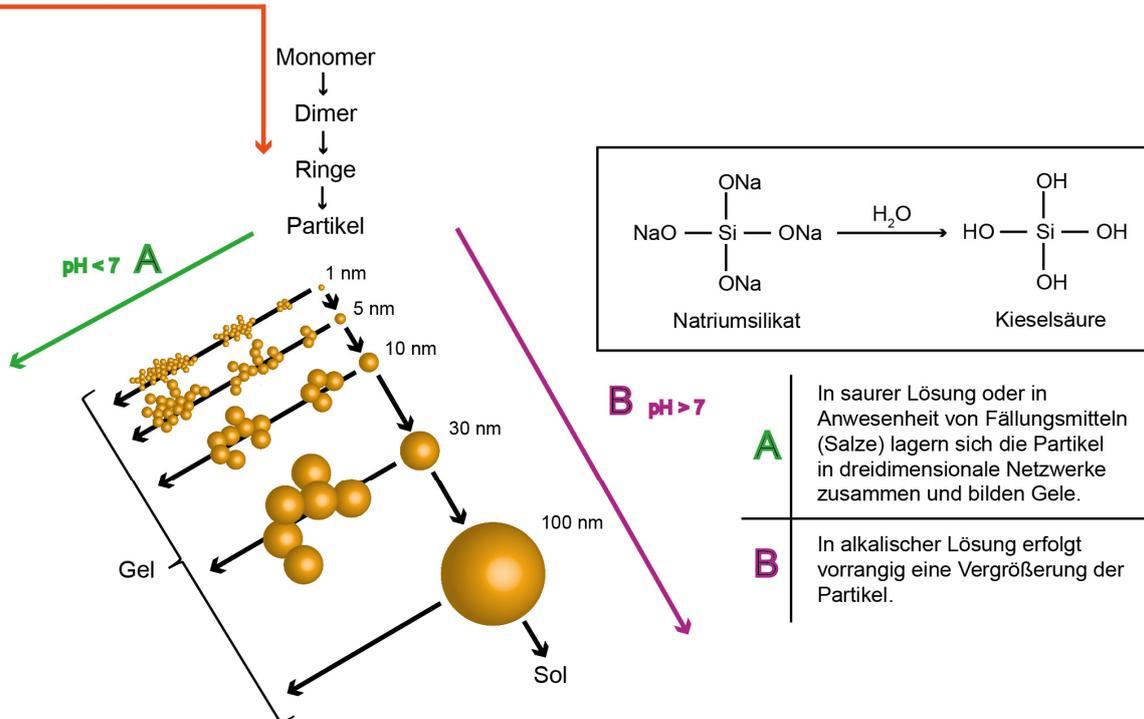


Abbildung 2: Darstellung des Einflusses des pH-Wertes auf die Partikelgröße sowie die Quervernetzung der Silikat-Einheiten am Beispiel von Natrium-Wasserglas. Abbildung modifiziert nach R. Iler, 1979.⁸

Zur näheren Verdeutlichung der sich ausbildenden Struktur-Einheiten innerhalb von Wassergläsern in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad ist in Abbildung 3 eine Übersicht der unterschiedlichen Anordnungen dargestellt.

Entsprechend der strukturellen Koordination der Silikat-Einheiten lassen sich diese durch ihre Anzahl an kondensierten Sauerstoff-verbrückten Si-Einheiten in verschiedene Q^n -Gruppen einordnen mit Exponent n als Anzahl der Sauerstoffbrücken pro SiO_2 -Tetraeder.

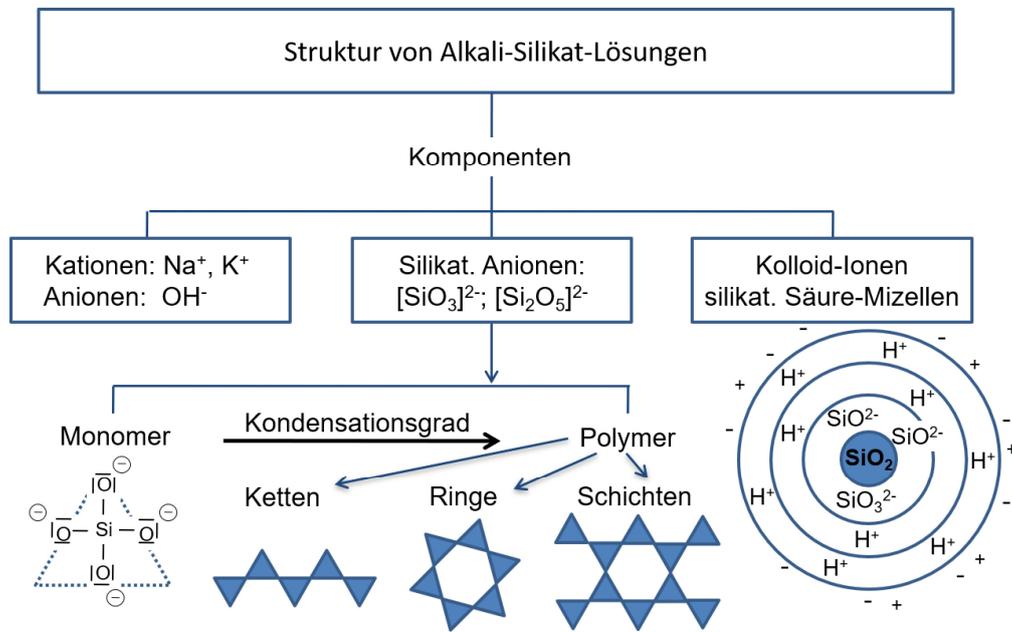


Abbildung 3: Darstellung der strukturellen Zusammensetzung von Wassergläsern. Abbildung modifiziert nach E. Flemming et al., 1993.¹³

Im Bereich der Silikat-Chemie wird häufig die Q^n Notation zur Beschreibung des Koordinationszustands der Silizium-Spezies verwendet.¹⁴ Dabei steht Q für ein Silizium-Atom, das tetraedrisch von Sauerstoff-Atomen umgeben ist. Der Exponent n gibt die Anzahl dessen Verbindung zu weiteren SiO_4 -Einheiten über Sauerstoffbrücken wieder. In Abbildung 4 sind die unterschiedlich stark koordinierten Silikat-Strukturen entsprechend ihrer Q^n -Zugehörigkeit dargestellt.

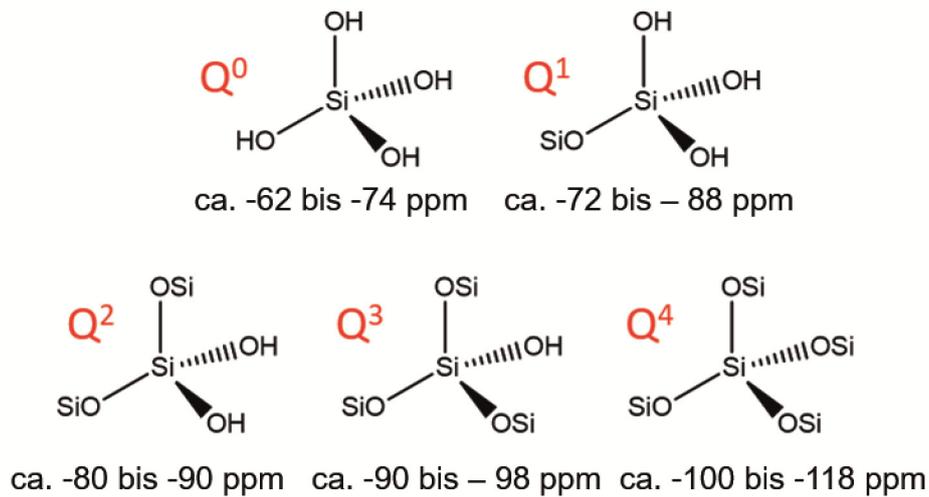


Abbildung 4: Die fünf verschiedenen Koordinationszustände in Silikaten entsprechend der Qⁿ Nomenklatur durch Sauerstoff-verbundene Si-Atome, eigene Darstellung.

Bei Q⁰ handelt es sich um eine freie Kieselsäure, Q¹ ist an einer Hydroxid-Gruppe über eine Sauerstoffbrücke mit einem weiteren Silizium-Atom verknüpft und stellt somit eine Endgruppe einer silikatischen Kette dar. Mit zunehmender Zahl n steigt der Grad der Verzweigung des zentralen Silizium-Atoms.

Eine Möglichkeit, die Verteilung der Qⁿ-Einheiten innerhalb von Wassergläsern experimentell zu bestimmen, ist die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie. Durch die unterschiedliche elektronische Umgebung der verschiedenen Qⁿ-Spezies lassen sich deren Signale im ²⁹Si-NMR-Experiment unter bestimmten Voraussetzungen getrennt auflösen und bestimmen. In Abbildung 5 sind die ²⁹Si-NMR-Spektren von Natrium-Wassergläsern mit unterschiedlichen MVZ dargestellt. Die verschiedenen Qⁿ-Gruppen sind markiert und damit durch ihre unterschiedlichen chemischen Verschiebungen den jeweiligen Signalen im NMR-Spektrum zuordenbar.

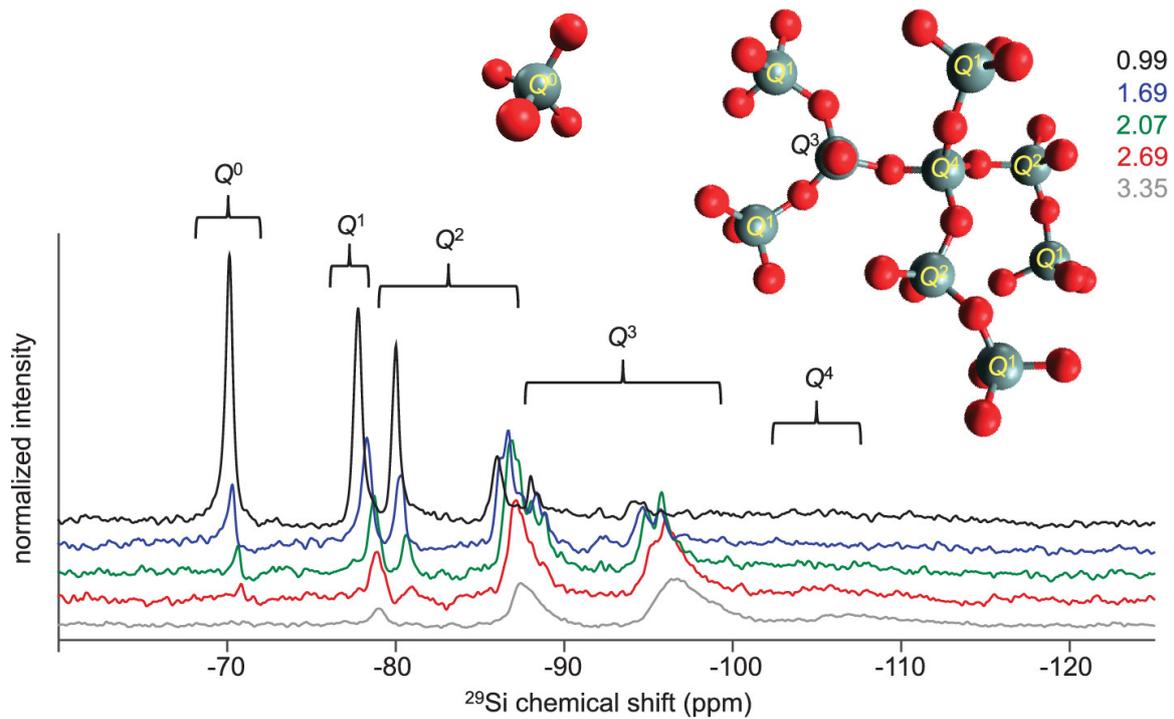


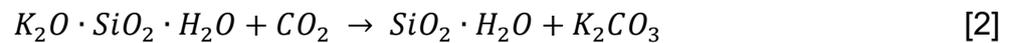
Abbildung 5: ^{29}Si -NMR Spektren von Natrium-Wassergläsern mit unterschiedlicher MVZ. Zuordnung der chemischen Verschiebung zu den Q^n -Einheiten. Abbildung übernommen aus H. Jansson et al., 2015.¹⁵

2.2.1. Kalium-Wassergläser

Bei Kalium-Wassergläsern handelt es sich um kolloidale Kalium-Silikat-Sole mit einer typischen MVZ in Bereich von ca. 2,0 bis 3,0. Döpp untersuchte den Einfluss von Kalium-Ionen in Natrium-Kalium-Wasserglas-Systemen. Er konnte nachweisen, dass der Eintrag von Kalium-Ionen zu einer Stabilisierung des Wasserglases gegenüber Alterungsprozessen und dem Verdampfen von Wasser führt. Die Binderfestigkeit stieg gegenüber reinen Natrium-Wassergläsern um 5-10% an, die Verfestigungsgeschwindigkeit wurde beschleunigt, Gießformen zeigten verbesserte Zerfallseigenschaften und die Wasseraufnahmefähigkeit nahm zu.¹⁶

Kalium-Wassergläser finden industriell hauptsächlich Verwendung als anorganischer Binder in silikatischen Farben und zur Verwendung als Korrosionsschutzmittel für Bauteile in saurer Umgebung.

Die von Keim Ende des 19. Jahrhunderts entwickelten, auf Kalium-Wasserglas basierenden Verfahren zur Herstellung von Silikatfarben, Keim-A und Keim-B, finden bis heute Anwendung. In Gleichung [2] sind die bei der Abbindung durch Carbonatisierung entstehenden Reaktionsprodukte schematisch dargestellt:¹⁰



In der Reaktion (2) reagiert das Kalium-Wasserglas mit dem CO₂ aus der Luft unter der Ausbildung von Kaliumcarbonat und einem Kieselgel. In der Reaktion (3) reagiert das Kalium-Wasserglas mit Farbpigmenten und Füllstoffen, wie z.B. Calciumhydroxid zu C-S-H-Phasen und zu weiterem Kaliumcarbonat mit CO₂ aus der Luft. In einem abschließenden Schritt führt das Verdampfen des Wassers zu einer Verdichtung der entstandenen Kieselgel-Struktur.

Im Säurebau werden gezielt Wasserglas-Binder eingesetzt, da sie eine ausgesprochen hohe chemische Resistenz gegenüber Säureangriff aufweisen.¹⁷ Hier wird insbesondere Kalium-Wasserglas verwendet, da es beim Kontakt mit Schwefelsäure zwar Kaliumsulfate bildet, diese aber im Gegensatz zu Natriumsulfaten kein Kristallwasser in das Gitter einbauen und somit keine Ausblühungen durch Kristallisationsdruck entstehen, die die Bauteile schädigen könnten.¹⁸

Auch in Kanalisationssystemen und Industrieböden wird daher hauptsächlich auf Kaliumwasserglas zurückgegriffen, da auch hier ein Kontakt mit Säuren, insbesondere mit biogener Schwefelsäure, vorliegt und daher die säurebeständigen Eigenschaften des Kalium-Wasserglases genutzt werden.¹⁹

2.2.2. Herstellung von Wassergläsern

Kommerziell erhältliche Wassergläser werden industriell hauptsächlich über zwei Herstellungsverfahren produziert. Im Schmelz-Löse-Verfahren werden Natrium- und Kalium-Wassergläser in einem Zwei-Stufen-Prozess durch die Mischung von gereinigtem Quarzsand und dem jeweiligen Alkali-Karbonat (Soda: Na_2CO_3 ; Pottasche: K_2CO_3) im gewünschten Verhältnis in einer Schmelzwanne bei Temperaturen von ca. $1300 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen.

Das homogene Gemisch wird anschließend schlagartig abgekühlt und die so erstarrten Bruchstücke, das sogenannte Stückenglas, in einem zweiten Schritt hydrothermal in einem Autoklav bei Temperaturen von ca. $140 \leq T \leq 180^\circ\text{C}$ und einem Druck von $4 \leq p \leq 9$ bar gelöst. Die MVZ ist durch die Mengenverhältnisse der Edukte bestimmt. Weitere Eigenschaften des Wasserglases, wie z.B. die Dichte und die Viskosität, können in einem abschließenden Konditionierungsschritt eingestellt werden.

Alternativ zum Schmelz-Löse-Verfahren kommt das Hydrothermal-Verfahren zum Einsatz. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von Natrium-, Kalium-, und Lithium-Wassergläsern in einer einstufigen Synthese. Der gereinigte Quarzsand wird mit dem entsprechenden Alkali-Hydroxid und Wasser in einem Autoklav hydrothermal zur Wasserglas-Lösung gelöst. Eine abschließende Einstellung der Dichte und Viskosität sind auch hier möglich. In Abbildung 6 ist eine Übersicht der beiden Herstellungsprozesse von Wassergläsern dargestellt.

Wasserglas wird meist direkt als Lösung eingesetzt. Durch die begrenzte Haltbarkeit und Lagerfähigkeit der Suspensionen werden Alkali-Silikat-Lösungen aber auch vollständig getrocknet und zu feinen Pulvern verarbeitet.

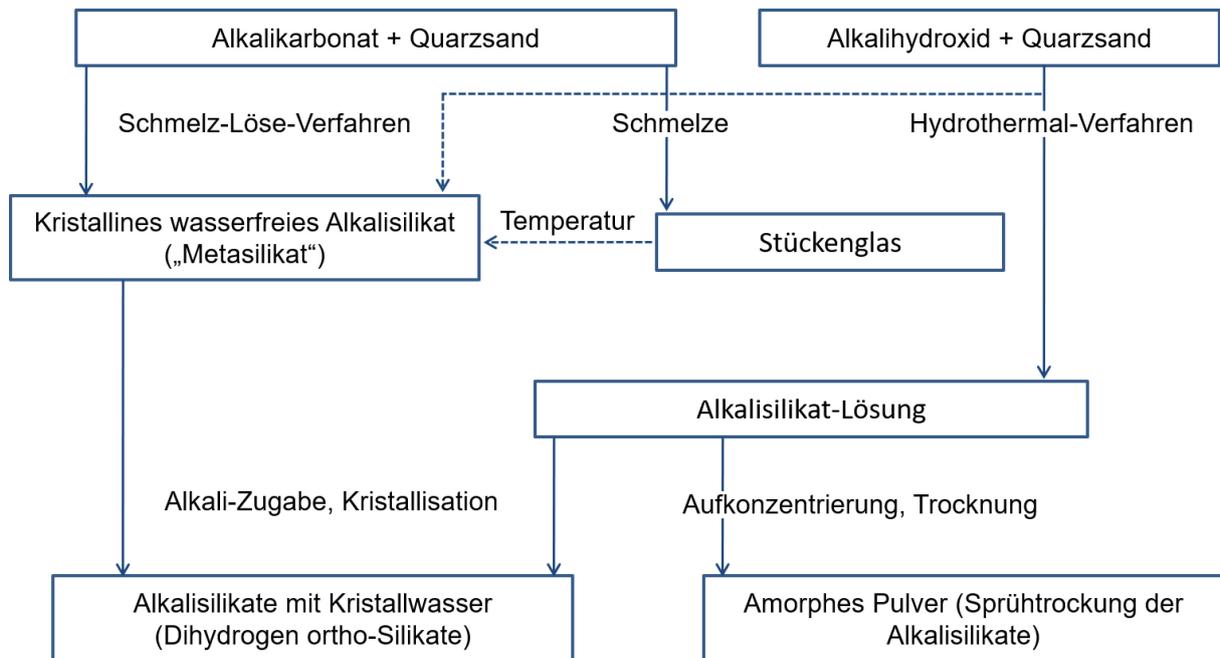


Abbildung 6: Schematische Darstellung der industriellen Syntheserouten kommerziell erhältlicher Wassergläser. Abbildung modifiziert nach G. Gettwert, 1996.²⁰

2.2.3. Anwendung von Wassergläsern

Weltweit werden industriell ca. 3,5 Millionen Tonnen an Stückenglas hergestellt, die weiter zu Wasserglas umgesetzt werden können. Schätzungsweise werden in Westeuropa jährlich 40000 Tonnen an Wasserglas-Lösungen produziert, die in Silikatfarben und Silikatputzen eingesetzt werden.²¹ Der Hauptteil der in der Industrie hergestellten Wassergläser entfällt auf Natrium-Wassergläser. Die mengenmäßig größte Anwendung finden Natrium-Wassergläser in der Papierindustrie als Klebstoff für Papier und Karton.²² Weiter werden Natrium-Wassergläser im Bereich der Form- und Kernherstellung für Gießereien eingesetzt.⁵ Hier wird auf die hohe Härtungsgeschwindigkeit und auf gutes Zerfallsverhalten ein besonderer Wert gelegt.

Eine Übersicht der technologischen Eigenschaften von Wasserglas in Abhängigkeit von der MVZ ist in Tabelle 1 dargestellt.

<i>Kennwert / Eigenschaft</i>	<i>Modul hoch (> 2,5)</i>	<i>Modul niedrig (<2,5)</i>
<i>Härtungsgeschwindigkeit</i>	hoch	gering
<i>Verarbeitungszeit</i>	gering	länger (günstiger)
<i>Lagerfähigkeit der Mischung</i>	gering	länger
<i>Endfestigkeit des Formteils</i>	mittel	hoch
<i>Plastische Deformation</i>	gering	höher
<i>Restfestigkeit (Sekundärfestigkeit)</i>	geringer	höher
<i>Zerfallsverhalten</i>	gut	schlechter
<i>Regenerierbarkeit</i>	mittel	schlechter
<i>Lagerfähigkeit</i>	schlecht (kurz)	besser (länger)
<i>Viskosität</i>	höher	niedriger
<i>Reaktivität</i>	hoch	niedriger

Tabelle 1: Übersicht über die technologischen Eigenschaften von Wasserglas-Bindern in Abhängigkeit vom Alkalimodul. Tabelle modifiziert nach E. Fleming et al., 1993.¹³

Nach einer Publikation von Weldes und Lange hängen die Eigenschaften von Wassergläsern hauptsächlich von folgenden drei Faktoren ab:²³

- Alkali-Metall
- MVZ bzw. GVZ
- Feststoffgehalt

Seit den letzten 15 Jahren besteht ein stark gestiegenes Forschungsinteresse an Wasserglas-Systemen. Als relevante Gründe hierfür sind das Bestreben zur Verminderung von Emissionen und damit die Verbesserung des Arbeitsschutzes durch die Senkung organischer Bestandteile in den Bindern zu nennen. Damit erleben anorganische Binder-Systeme auf der Basis von Wasserglas neue Einsatzgebiete in diversen industriellen Anwendungen.

In Abbildung 7 ist die Zahl der Publikationen mit dem Schlagwort „Wasserglas“ bzw. „waterglass“ aus den letzten einhundert Jahren dargestellt. Es zeigt sich ein signifikant ansteigendes Forschungsinteresse seit etwa dem Jahr 2000 zu diesem an sich schon jahrhundertlang bekannten anorganischen Werkstoff.

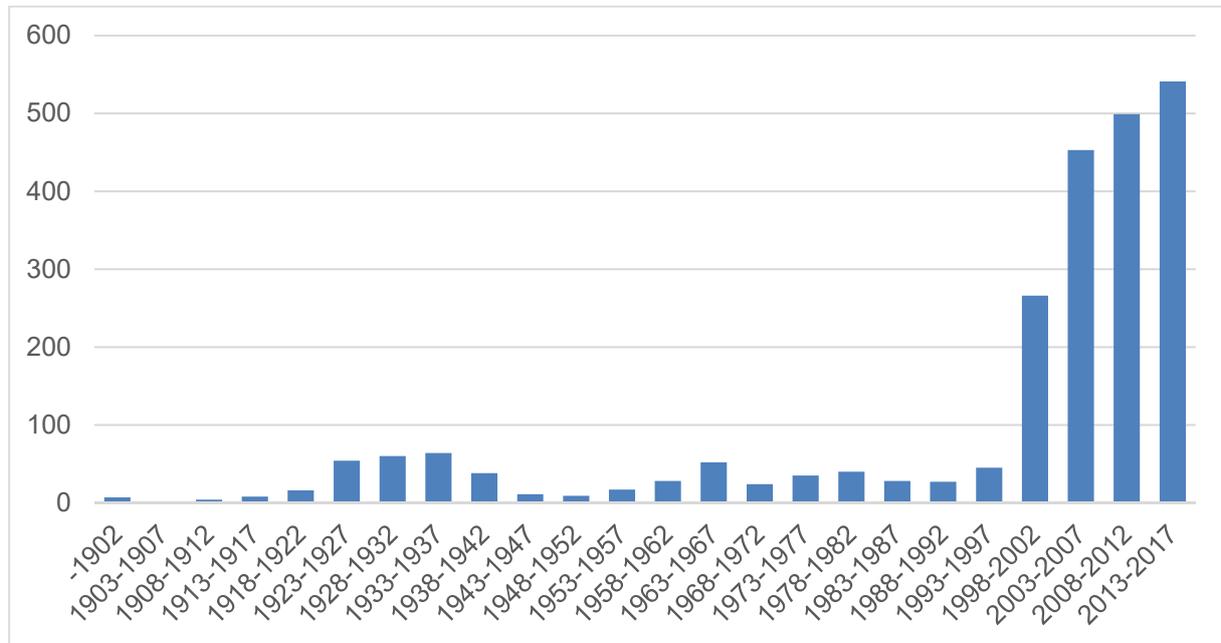


Abbildung 7: Darstellung der veröffentlichten wissenschaftlichen Beiträge mit dem Schlagwort „Wasserglas“ bzw. „waterglass“ seit 1900; Quelle SciFinder 2017.²⁴

2.2.4. Aushärtung von Wassergläsern

Bei der Nutzung von Wasserglas als anorganischer Binder ist eine kontrollierte Aushärtung und Netzwerkbildung essenziell für die später gewünschten Materialeigenschaften. Die Aushärtung kann über drei verschiedenen Mechanismen ablaufen:

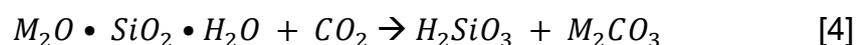
- CO₂-Verfahren
- Dehydratisierung
- Chemische Härtung

2.2.4.1. Wasserglas-CO₂-Verfahren

Beim Wasserglas-CO₂-Verfahren, auch als „Cold-Box“-Verfahren bezeichnet, erfolgt die Verfestigung von Wassergläsern durch die Begasung mit Kohlendioxid-Gas. In einer Carbonatisierungsreaktion bilden sich eine dichte Alkalicarbonat-Schicht und in der Folge Kieselsäure-Derivate und ihre Kondensationsprodukte aus (siehe Gleichung [4]).

Die entstandene Carbonat-Schicht agiert als Diffusionsbarriere, wodurch der Eintrag von weiterem CO₂ ins Innere des Gefüges gehemmt wird. Damit findet keine vollständige Carbonatisierung der Alkalien des Wasserglases statt, was dazu führt, dass nur eine relativ geringe mechanische Festigkeit erreicht wird.

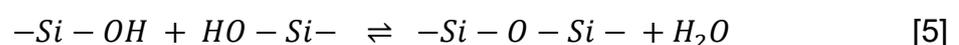
Im Bereich der Kern- und Formherstellung findet dieses Verfahren mit Natrium-Wassergläsern heute noch in Gießereien Anwendung, da eine zu hohe mechanische Festigkeit hierbei unerwünscht ist, um nach der Abformung ein gutes Zerfallsverhalten der Kerne bzw. der Formen zu erhalten.¹³



2.2.4.2. Dehydratisierung

Durch die thermische Behandlung von Wasserglas-Lösungen findet eine Härtungsreaktion aufgrund der physikalischen Dehydratisierung statt. Durch Lufttrocknung oder mittels thermischer Behandlung wird dem Wasserglas Wasser in Form einer reversiblen Polykondensationsreaktion entzogen. Dies erfolgt durch die Vernetzung von Silanol-Gruppen zu Siloxan-Gruppen unter der Entstehung von Wasser, welches durch die Wärmeeinwirkung dem Reaktionsgleichgewicht entzogen und somit das Gleichgewicht in Richtung der Kondensationsprodukte verschoben wird.

Bei erneutem Kontakt mit Wasser erfolgt die Rückreaktion unter Wasserverbrauch in der Spaltung der vernetzten Siloxan-Gruppen zu Silanol-Gruppen (Gleichung [5]).



Durch Hydratation abgebundene Wassergläser zeigen demnach keine chemische Beständigkeit in wässrigen Lösungen und finden daher nur bedingt Einsatz in industriellen Prozessen.

2.2.4.3. Chemische Härtung

Die chemische Härtung von Wasserglas kann durch die Zugabe von organischen oder auch anorganischen Zusatzstoffen erfolgen. Im Bereich organischer Härter werden Ester verwendet, die sich reversibel zu Säuren und Alkoholen umsetzen. Das Wasser wird durch die Hydrolyse des Esters aus dem Wasserglas entzogen, wodurch der entstehende Alkohol und die Säure wiederum mit dem Wasserglas reagieren. Im Bereich anorganischer Härter werden verschiedene Aluminiumphosphate und deren Gemische, Mineralsäuren, kristalline Di- und Tricalciumsilikate sowie Bentonit oder Ton eingesetzt.⁵ Durch das steigende Interesse an umweltfreundlicheren Stoffen für die chemische Härtung liegt der Fokus gegenwärtig im Bereich der Nutzung anorganischer chemischer Härter.

Das Aluminium-Tetrametaphosphat $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ und dessen Gemische mit weiteren Aluminiumphosphaten finden als Wasserglas-Härter industriell im Bereich des Säurebaus in Säurekitten und säurebeständigen Mörteln Anwendung. Die genaue Art der Verfestigungsreaktion ist jedoch in der Literatur nur unzureichend beschrieben. Die Abbindung Aluminium-Tetrametaphosphat-gehärteter Wassergläser ist ein irreversibler Prozess, der sogar bei niedrigen Temperaturen und auch in feuchter Umgebung abläuft.²⁵

2.3. Metaphosphate

Bei Metaphosphaten, in der Literatur auch häufig als Cyclophosphate bezeichnet, handelt es sich um die Salze der ringförmigen Metaphosphorsäuren mit der Summenformel $(\text{HPO}_3)_n$.

Sie bestehen aus dem cyclischen Metaphosphat-Anion $[P_nO_{3n}]^{3n-}$, kombiniert aus eckenverknüpften PO_4 -Tetraedern, die in Ringgrößen von $n=3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ und 12 vorkommen.²⁶ In Abbildung 8 ist die Kristallstruktur einiger Metaphosphate mit ihren PO_4 -Koordinationspolyedern dargestellt.

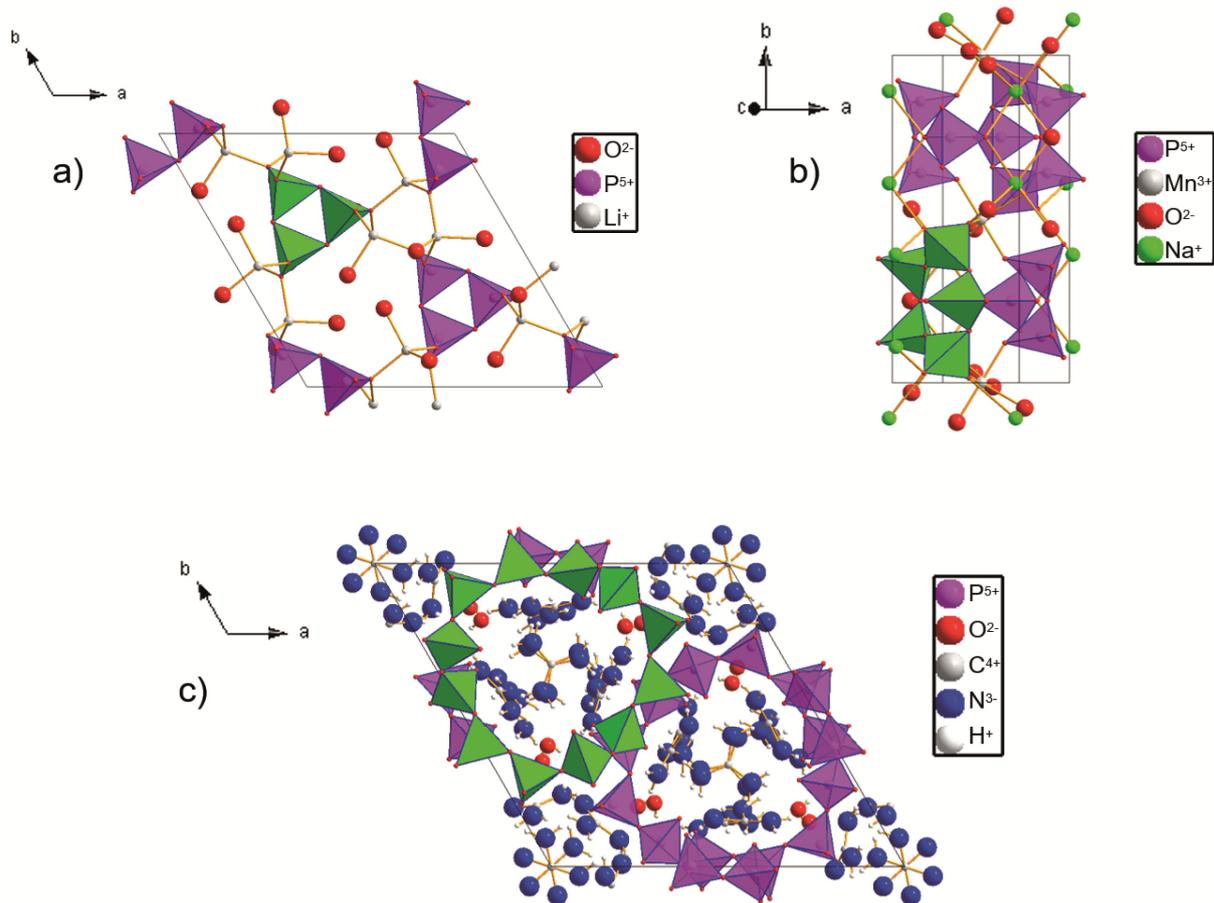


Abbildung 8: Struktureller Aufbau der PO_4 -Einheiten in a) Lithium-Trimetaphosphat-Hydrat ($Li_3P_3O_9 \cdot 3 H_2O$)²⁷, b) Natrium-Magnesium-Pentametaphosphat ($Na_2MnP_5O_{15}$)²⁸ und c) Guanidinium-Dodecametaphosphat ($(C(NH_2)_3)_{12}P_{12}O_{36} \cdot 6 H_2O$)²⁹. Zur Verdeutlichung der zyklischen Struktur der PO_4 -Koordinationspolyeder wurde in allen Strukturen ein Ring grün markiert. Abbildung erstellt aus den Strukturdaten mit Diamond 4.5.0.³⁰

Die meisten in der Literatur verfügbaren Informationen zu Metaphosphaten beschränken sich auf rein strukturelle Einkristall-Untersuchungen, da nur ein Bruchteil dieser Materialien in größerem Maßstab synthetisierbar ist und somit auch kommerziell nicht zu Verfügung steht.

Die Herstellung definierter Metaphosphate für industrielle Anwendungen, beispielsweise in Reinigungsmitteln und Hygieneartikeln, ist zu aufwändig, da für diese Anwendungen Gemische von Meta- und Polyphosphaten genügen. Bei den meisten Syntheseprodukten handelt es sich um Produktgemische aus verschiedenen Metaphosphat-Modifikationen und Anteilen von nicht umgesetztem Edukt und Zwischenprodukten.

Analog zur Q^n -Notation silikatischer Struktureinheiten (siehe 2.2.) im NMR-Experiment lassen sich die Struktureinheiten in Phosphaten in ^{31}P -NMR-Experimenten in Q^0 , Q^1 , Q^2 und Q^3 einteilen. Die dazugehörigen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Aufgrund der Position von Phosphor in der fünften Hauptgruppe können in phosphorhaltigen Verbindungen im Gegensatz zu silikatischen Systemen keine Q^4 -Einheiten vorliegen.

<i>Struktureinheit</i>	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3
<i>chemische Verschiebung [ppm]</i>	10 bis -8	3 bis -25	-20 bis -25	-32 bis -47

Tabelle 2: Zuordnung der chemischen Verschiebung von Phosphaten zu Q^n -Einheiten im ^{31}P -NMR-Spektrum. Tabelle erstellt nach MacKenzie et al., 2002.³¹

2.3.1. Aluminium-Metaphosphate

In der Literatur werden vier verschiedene Metaphosphate des Aluminiums beschrieben. Das erste Aluminium-Metaphosphat, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ wurde erstmals 1847 von Maddrell hergestellt.³² Seine Struktur wurde 1976 von van der Meer untersucht und als monoklines, langkettiges Aluminium-Polyphosphat aufgelöst.³³ Damit ist das $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ trotz der in der allgemeinen Summenformel enthaltenen $(\text{PO}_3)^-$ -Einheiten kein Metaphosphat im eigentlichen Sinne. Das Aluminium-Tetrametaphosphat $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ wurde erstmals von Hendricks und Wyckoff im Jahre 1927 beschrieben.³⁴ 1985 stellten Kanepet et al. erstmals das Aluminium-Hexametaphosphat $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ her.³⁵

Im Jahre 2000 berichteten Fratzky et al. vom ersten und bisher einzigen Metaphosphat mit einer Neun-Ring-Struktur der Phosphat-Tetraeder, das Aluminium-Nonameta-phosphat $\text{Al}_3\text{P}_9\text{O}_{27}$.³⁶ In Abbildung 9 sind die Strukturen der vier Aluminium-Meta-phosphat-Modifikationen in ihrer Polyeder-Darstellung abgebildet.

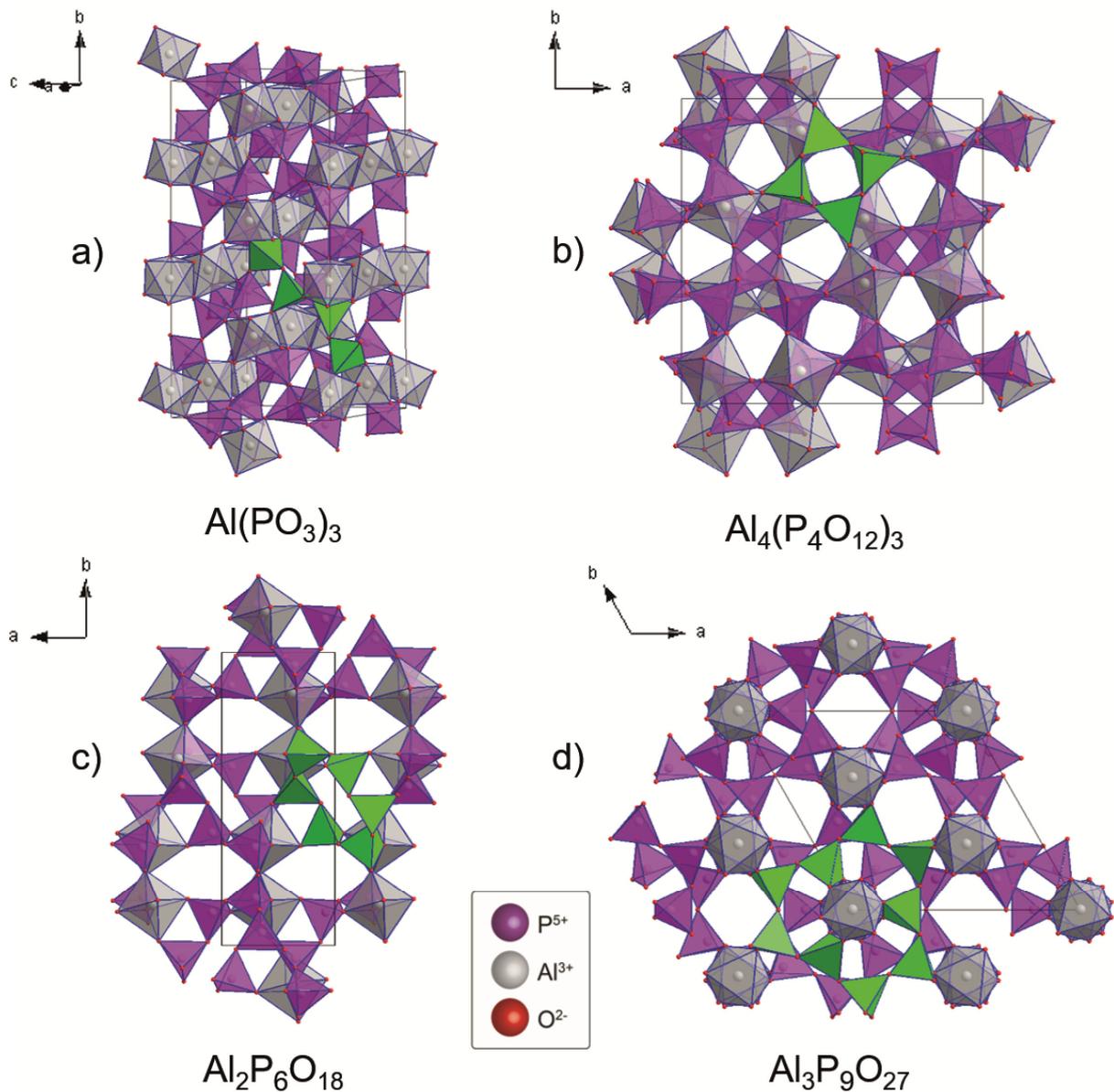


Abbildung 9: Strukturelle Darstellung der Metaphosphate des Aluminiums mit Koordinationspolyedern, a) $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]$ ³³, b) $[\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3]$ ³⁴, c) $[\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]$ ³⁷ und d) $[\text{Al}_3\text{P}_9\text{O}_{27}]$ ³⁶. Abbildung erstellt aus den Strukturdaten mit Diamond 4.5.0.³⁰

Die von d'Yvoire³⁸ sowie vom Rémy und Boullé³⁹ eingeführte Einteilung der unterschiedlichen Metaphosphat-Modifikationen ist die folgende:

- **A-Typ:** tetrameres Phosphat-Anion ($P_4O_{12}^{4-}$)
- **B-Typ:** hexameres Phosphat-Anion ($P_6O_{18}^{6-}$)
- **C-Typ:** langkettiges Polyphosphat (PO_3^-)
- **D und E-Typ:** bisher keine genauen Angaben, jedoch entspräche beispielsweise das Aluminium-Nonametaphosphat mit dem ($P_9O_{27}^{9-}$ -Anionen einem der beiden Typen.

Entsprechend der chemischen Umgebung aluminiumhaltiger Oxide lässt sich deren Koordination in (AlO_4)-, (AlO_5)- und (AlO_6)-Gruppen einteilen.⁴⁰ In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Al-Koordinationen dargestellt.

Koordination	AlO_4	AlO_5	AlO_6
chemische Verschiebung [ppm]	60 bis 80	20 bis 45	-25 bis 20

Tabelle 3: Bereiche der chemischen Verschiebung von AlO_4 , AlO_5 und AlO_6 -Bausteinen im ^{27}Al -NMR-Spektrum. Tabelle erstellt nach Choi et al., 1993.⁴⁰

2.3.2. Herstellung von Metaphosphaten

Die Synthese der Metaphosphate erfolgt entweder über eine homogene Festkörperreaktion mit einer Metall-Quelle in Form des Oxides, Hydroxides oder Chlorids und einer Phosphorquelle in Form von Phosphorpentoxid oder Ammoniumhydrogenphosphat. Alternativ kann eine heterogene Synthese mit einer Lösung als Phosphorquelle, z.B. als Phosphorsäure oder als Diphosphorsäure durchgeführt werden.

Je nach Temperaturprofil der Reaktion und den Halte- und Abkühlungszeiten lassen sich unterschiedlich stark kondensierte Metaphosphate herstellen.

Neben den genannten Parametern spielt aber auch der Wasserdampf-Partialdruck eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung der unterschiedlichen Metaphosphat-Modifikationen.¹⁹ Es ist anzumerken, dass es in den wenigsten Fällen zu einer vollständigen Umsetzung zum jeweiligen Reaktionsprodukt kommt. Nur thermodynamisch stabile Modifikationen lassen sich in reiner Form oder mit einem Überschuss von Phosphor-Pentoxid synthetisieren.

Alle Metaphosphat-Anionen besitzen die allgemeine Summenformel $(\text{PO}_3)^-$ und haben ein definiertes stöchiometrisches Verhältnis zum entsprechenden Kation. Da jedoch die Reaktionstemperaturen $\geq 450^\circ\text{C}$ liegen, müssen sowohl bei der homogenen als auch der heterogenen Synthese die Phosphorquellen im Überschuss eingesetzt werden, da sich bei diesen Temperaturen die Phosphorquelle zersetzt und oxidiertes Phosphor-Pentoxid sublimiert, dabei aus dem Reaktionsgefäß entweicht, um an kälteren Oberflächen zu kondensieren.

Da Metaphosphate in wässriger Umgebung fast ausschließlich schwer löslich sind, kann durch einen Waschprozess das nicht reagierte oder intermediär entstandene P_2O_5 zu Phosphorsäure umgesetzt und nach Filtration von dem Reaktionsprodukt entfernt werden. Durch eine anschließende Trocknung entsteht das gereinigte Produkt.

2.3.3. Anwendung von Aluminium-Metaphosphaten

Aluminium-Metaphosphate finden Anwendung als hochtemperaturbeständige Binder-Systeme in der Feuerfestindustrie und kommen hauptsächlich der reine A-Typ sowie Gemische aus A- und B-Typ zum Einsatz.⁴¹ Als chemische Härter für Wasserglas-Binder werden der A-Typ und Gemische mit weiteren Aluminiumphosphaten im Bereich des Säurebaus und des Säureschutzes eingesetzt.⁴²

Aluminium-Metaphosphate finden außerdem Anwendung als Rohstoff zur Herstellung von Phosphatgläsern, die niedrige Glasübergangstemperaturen und hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Sie finden beispielsweise Anwendung im Bereich von Spezialdichtungen bei Tieftemperaturanwendungen.⁴³

Die Synthese von reinen Aluminium-Metaphosphaten ist bis auf das Aluminium-Tetrametaphosphat problematisch. Häufig werden die Modifikationen nur in Begleitung von anderen Phosphatphasen hergestellt. Das ist der Grund, weshalb weitere Aluminium-Metaphosphat-Modifikationen kommerziell nicht verfügbar sind. Trotzdem besteht ein großes Forschungsinteresse an neuen Syntheserouten und der Strukturaufklärung neuer Modifikationen für neue industrielle Anwendungsgebiete. Diese Tatsache lässt sich durch die Abbildung 10 verdeutlichen. Es sind alle in der Literatur veröffentlichten Beiträge mit dem Schlagwort „aluminium metaphosphate“ bzw. „aluminum metaphosphate“ seit dem Jahr 1900 grafisch als Balkendiagramm zusammengefasst. Es zeigt sich, dass es seit Mitte der 1950er Jahre ein konstantes Interesse auf dem Gebiet der Erforschung von Aluminium-Metaphosphaten besteht, wobei die Aktivitäten hierzu in den letzten vier Jahren nochmal stark angestiegen sind.

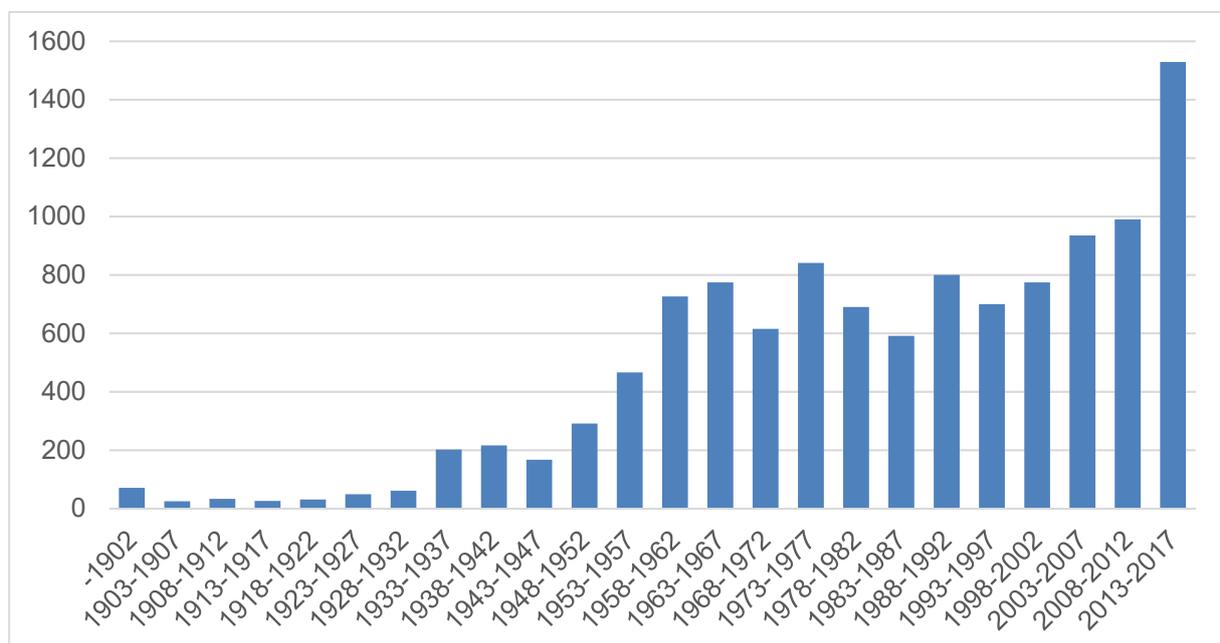


Abbildung 10: Grafische Darstellung der Datenbankeinträge von wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit dem Schlagwort „Aluminium-Metaphosphate“ bzw. „aluminium (aluminum) metaphosphates“; Quelle SciFinder 2017.²⁴

3. Experimentelle Durchführung

3.1. Verwendete Chemikalien

3.1.1. Kalium-Wassergläser

Es wurden zwei Kalium-Wassergläser der Betol-Reihe der Firma Wöllner verwendet, die nachfolgend als K1 und K2 benannt werden. Die Datenblatteinträge beider Wassergläser sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

<i>Kalium- Wasserglas</i>	<i>Feststoffgehalt [Gew.-%]</i>	<i>pH- Wert</i>	<i>Dichte [g/cm³]</i>	<i>dynamische Viskosität bei 20°C [mPas]</i>
K1	40,0	12,0	1,40	30
K2	35,0	11,0	1,32	55

Tabelle 4: Charakteristische Parameter der eingesetzten Kalium-Wassergläser K1 und K2.

Um den tatsächlichen Feststoffgehalt der eingesetzten Wassergläser zu bestimmen wurden Eigenmessungen durchgeführt. Der Feststoffgehalt der Wassergläser wurde dabei gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden definierte Mengen am jeweiligen Wasserglas in einem vorher gewogenen Korund-Tiegel überführt und in einem Muffelofen mit folgendem Temperaturprogramm behandelt:

RT $\xrightarrow{1h}$ 110°C 2h HZ $\xrightarrow{2h}$ 250°C, 2h HZ $\xrightarrow{2h}$ 450°C, 2h HZ $\xrightarrow{2h}$ 1100°C, 6h HZ \longrightarrow RT

Die Zwischenhaltezeiten (HZ) wurden so gewählt, dass das Wasserglas durch die Blasenbildung beim Abdampfen nicht aus dem Becherglas austrat und somit eine Verfälschung des Masseverlusts erfolgte. Die Zieltemperatur wurde auf T=1100°C gewählt, sodass sowohl frei gebundenes Wasser, in der Struktur enthaltenes Kristallwasser sowie chemisch gebundenes Wasser aus der Probe entzogen werden konnte.

Da mit Schwankungen der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Chargen im Produktionsprozess von Wassergläsern zu rechnen ist, wurde die elementare Zusammensetzung der getrockneten Wasserglas-Proben mittels der Röntgenfluoreszenz-Analyse (XRF, x-ray fluorescence) zusätzlich zu den Datenblattangaben experimentell bestimmt (Tabelle 5) und die tatsächlich vorliegenden GVZ berechnet sowie über Gleichung [6] in die MVZ umgerechnet. Die Ergebnisse der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

$$MVZ_{\text{Kalium-Wasserglas}} = GVZ \cdot \frac{M(\text{SiO}_2)}{M(\text{K}_2\text{O})} = GVZ \cdot \frac{94,195 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{60,083 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = GVZ \cdot 1,57 \quad [6]$$

$$M(\text{SiO}_2) = \text{Molmasse von SiO}_2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]; M(\text{K}_2\text{O}) = \text{Molmasse von K}_2\text{O} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

Komponente	K1[Gew.-%]	K2 [Gew.-%]
SiO ₂	65,99	68,86
K ₂ O	33,58	30,54
Na ₂ O	0,17	0,17

Tabelle 5: Ergebnis der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse der eingesetzten Kalium-Wassergläser nach Trocknung aus der Feststoffgehalt-Bestimmung, an einem Bruker S8 Tiger Röntgenfluoreszenz-Spektrometer.

Kalium-Wasserglas	MVZ	GVZ	Feststoffgehalt [%]
K1	3,09	1,97	40,23
K2	3,53	2,25	35,45

Tabelle 6: Berechnete MVZ und GVZ aus der RFA-Analyse der Kalium-Wassergläser K1 und K2.

Aus vorherigen Arbeiten wurde der Koordinationszustand der in dieser Arbeit eingesetzten Kalium-Wassergläser mittels Flüssig-NMR-Spektroskopie bestimmt.⁴⁴

Es wurden die ^{29}Si -NMR-Spektren mit der RIDE-Pulssequenz⁴⁵ verwendet, um das Silizium-Signal der im Probenkopf verbauten Borsilikat-Gläser zu unterdrücken. In Abbildung 11 sind die ^{29}Si -RIDE-NMR-Spektren der beiden Wassergläser dargestellt. Die jeweiligen Q^n -Einheiten sind markiert. Die Intensitätsverhältnisse sind im jeweiligen Tortendiagramm zu erkennen.

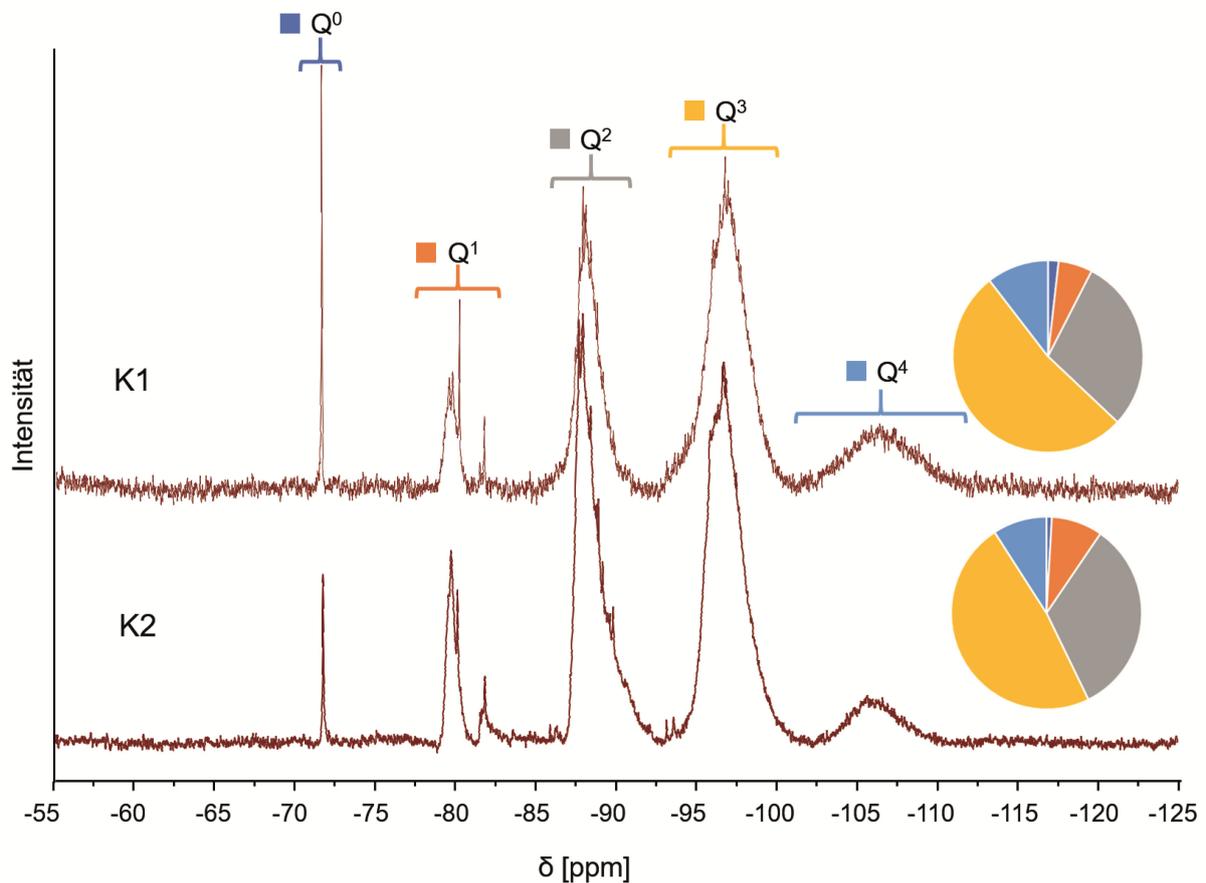


Abbildung 11: ^{29}Si -RIDE Spektren der eingesetzten Wassergläser K1 und K2 sowie das quantitative Verhältnis der Q^n -Einheiten als Tortendiagramm. Abbildung entnommen aus Masoudi Alavi, 2019.⁴⁴

3.1.2. Aluminium-Tetrametaphosphat

Das verwendete Aluminium-Tetrametaphosphat ist ein kommerziell erhältliches Metaphosphat [Chemische Fabrik Budenheim], das als feines, weißes Pulver vorliegt. Vor dem Einsatz wurde das Material auf seine Reinheit mittels der Pulverdiffraktometrie (PXRD) überprüft. In Abbildung 12 ist das Pulverdiffraktogramm des Aluminium-Tetrametaphosphats dargestellt. Die Zuordnung erfolgte anhand der indizierten Reflexe aus Datenbankeinträgen (ICDD PDF-2 2014). Die roten Reflexe entsprechen hierbei den Signalen des Aluminium-Tetrametaphosphats. Die blauen Reflexe kommen durch den Beitrag von K_{β} -Strahlung zustande (Messung ohne Ni-Filter).

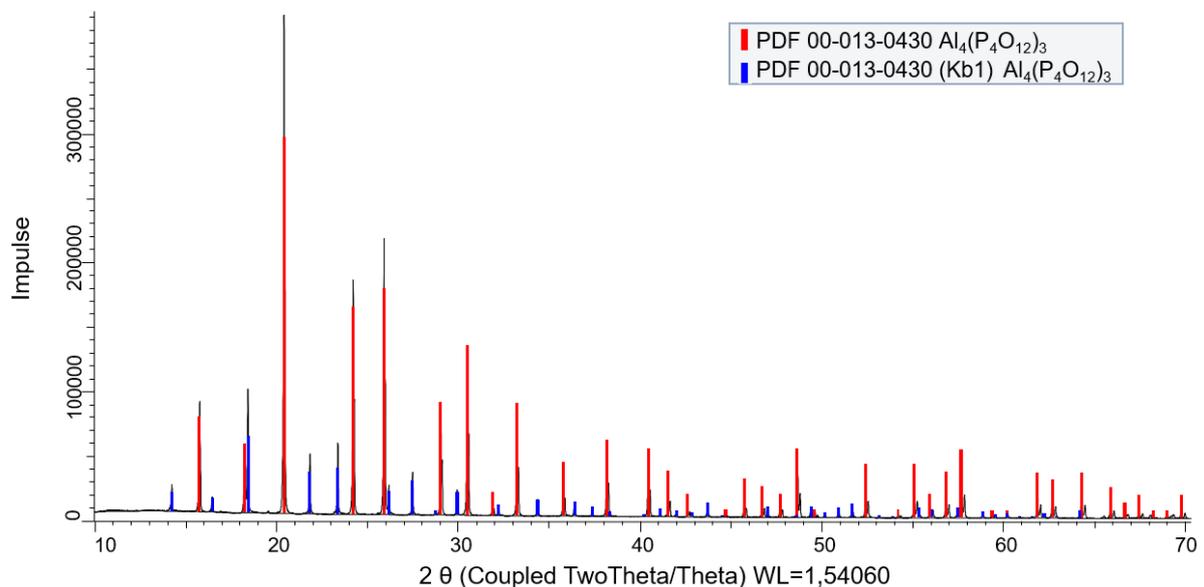


Abbildung 12: Pulverdiffraktogramm des eingesetzten chemischen Härter Aluminium-Tetrametaphosphats $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ bei Raumtemperatur, Messung ohne Ni-Filter mit K_{β} , bei 298 K.

3.2. Synthese des Aluminium-Hexametaphosphats $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$

Das Aluminium-Hexametaphosphat $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ wurde über eine Festphasen-Reaktion aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ [Sigma Aldrich] und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [Sigma Aldrich] hergestellt. Die beiden Feststoffe wurden in einem molaren Mengenverhältnis des Aluminiumhydroxids zum Ammoniumdihydrogenphosphat von 1:3,5 eingesetzt.

Die Edukte wurden aufgemahlen, homogenisiert und in einem Korund-Tiegel in einem Muffelofen mit einer Heizrate von 5 K/min auf $T=425^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 60 Stunden bei freier Abkühlung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der stark saure Rückstand wurde in mehreren Waschvorgängen mit destilliertem Wasser zur Entfernung der sich gebildeten Phosphorsäure aus der Hydratation von überschüssigem P_2O_5 gereinigt. Nach anschließender Trocknung wurde ein feines, weißes Pulver des Aluminium-Hexametaphosphates mit geringen Verunreinigungen an Aluminium-Tetrametaphosphat erhalten. In Abbildung 13 ist das Pulverdiffraktogramm des Syntheseprodukts dargestellt.

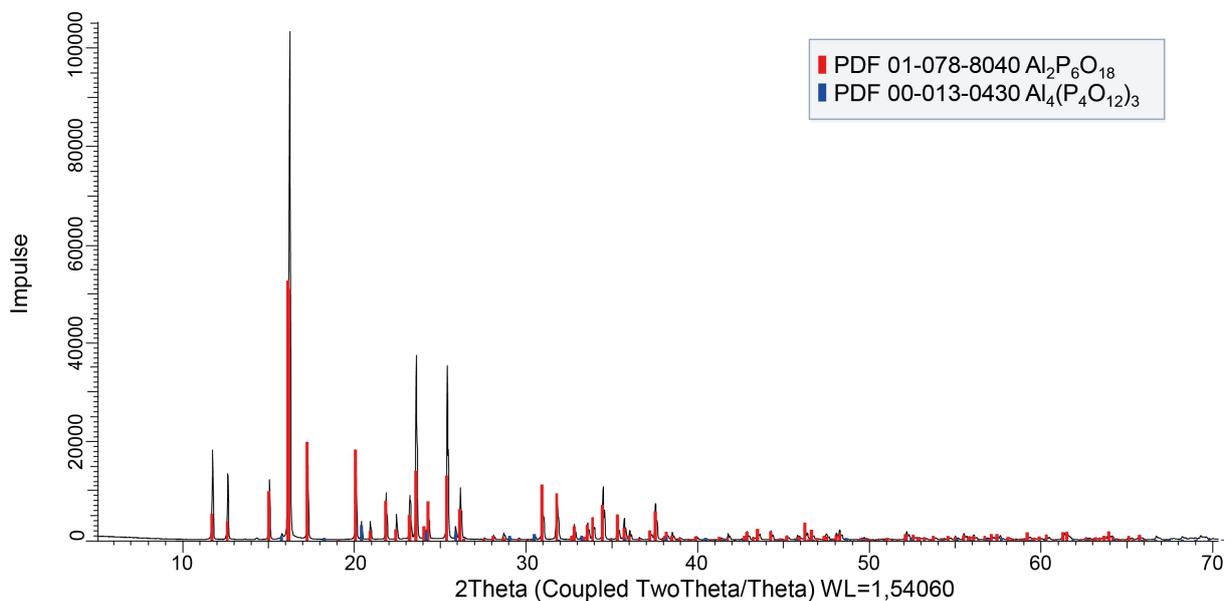


Abbildung 13: Pulverdiffraktogramm des synthetisierten Aluminium-Hexametaphosphats, $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ mit geringen Verunreinigungen an Aluminium-Tetrametaphosphat, bei 298 K.

3.3. Auswahl der experimentellen Untersuchungsmethoden

Zur Darstellung des strukturellen Aufbaus der chemisch gebundenen Kalium-Wassergläser mit Aluminium-Metaphosphaten wurden die kristallinen Phasen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) qualitativ untersucht. Durch eine Rietveld-Verfeinerung der Strukturdaten unter der Zuhilfenahme von Zinkit als internem Standard wurden die kristallinen Phasen sowie der Anteil an röntgenamorphen Phasen quantifiziert.

Für die Untersuchung des röntgenamorphen Phasenbestandes wurden die Festkörper-NMR-, die Infrarot- und die Raman-Spektroskopie herangezogen. Diese Methoden erfordern keinen zwingend hohen Grad an Kristallinität der Probe. Damit lassen sich Information über den strukturellen Probenaufbau ermitteln, die durch Röntgenbeugungsexperimente nicht zugänglich sind.

Um einen Einblick in den Abbindungsmechanismus zu erhalten, wurden pH-Wert-abhängige Löslichkeitsuntersuchungen der beiden eingesetzten Aluminium-Metaphosphate durchgeführt, wobei die Konzentration der gelösten Aluminium-Ionen sowie des gelösten Phosphors mittels Elektronenabsorptions- (UV-Vis) bzw. optischer Emissionsverfahren (ICP-OES) spektroskopisch bestimmt wurden.

Als makroskopische Eigenschaften der Probesubstanzen wurden der Elastizitätsmodul, die Biegefestigkeit, die Porosität und die Säurebeständigkeit bestimmt und abschließend den aus der strukturellen Untersuchung ermittelten Parametern gegenübergestellt, um eine Korrelationen des Alkalimoduls sowie der Struktur des Aluminium-Metaphosphats mit den makroskopischen Eigenschaften der Proben herzustellen.

3.4. Strukturelle Untersuchungsmethoden

3.4.1. Röntgenpulverdiffraktometrie, PXRD

Für eine qualitative und quantitative Analyse des kristallinen Phasenbestandes wurden Proben aus den Wassergläsern K1 und K2 vorgelegt und mit je 5, 10, 15, 20 und 30 Gew.-% des jeweiligen chemischen Härterers versetzt. Die eingewogenen Wassergläser wurden in Kunststoff-Flaschen vorgelegt und mit der entsprechenden Menge an Härter versetzt. Nach einer manuellen Homogenisierung durch starkes Schütteln wurden die Proben in einen Taumelmischer TURBULA Maschine T2C der Firma Willy A. Bachofen AG überführt und vier Tage lang bei einer Drehzahl des Mixers von 90 U/Min bis zur Verfestigung homogenisiert.

Im nächsten Schritt wurden die Proben für eine ausreichende Aushärtungszeit bei einer Temperatur von $T=25^{\circ}\text{C}$ und einer Luftfeuchtigkeit von 70% in einer Klimakammer der Firma Binder für einen Zeitraum von sechs Wochen ausgelagert.

Die festen, abgeordneten Proben wurden nach der Auslagerung in einem Achat-Mörser manuell aufgemahlen und zerkleinert. Für die Quantifizierung der Phasenanteile wurde den Proben mit dem Aluminium-Tetrametaphosphat-Härter zusätzlich 10 Gew.-% an Zinkit (Alfa Aesar, Reinheit: 99,9%) als interner Standard zugemischt. Die Pulverproben wurde für die PXRD-Messungen über die Vorderseite in die Probenträger präpariert und anschließend am Diffraktometer gemessen.

Die Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat wurden rückwärts in einem „back-loading“ Probenträger präpariert und mit einem Anteil von ca. 50 bis 80 Gew.-% an Zinkit gemessen. Die Quantifizierung des amorphen Phasengehalts wurde mittels der internen Standard-Methode durchgeführt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden an einem Bruker D8 Discovery in einer Bragg-Brentano-Geometrie mit einem Goniometer-Radius von 300 mm durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Kupferröhre verwendet, die bei einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und mit 40 mA betrieben wurde. Die verbauten Blenden und Komponenten sind mit ihren Parametern in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Einstellungen der Messparameter sind in Tabelle 8 dargestellt.

<i>Bauteil</i>	<i>KenngroÙe</i>	<i>Effekt</i>
<i>Ni-Filter</i>	0,02 mm	Cu-K _β Eliminierung
<i>Divergenzblende</i>	0,6 mm [→ 0,3°]	optimale Belichtung bei Messungen bei unteren Winkelbereichen
<i>Primäre, sekundäre Sollerblende</i>	à 2,5°	Verbesserte Auflösung
<i>Anti-Streu-Blende</i>	automatisch	Unterdrückung der Luftstreuung
<i>LynxEye LT, linearer Detektor</i>	2,731° Öffnungswinkel	Optimale Auflösung für Pulverdaten

Tabelle 7: Verbaute Einheiten im Bruker D8 Diffraktometer und ihre Parameter.

Alle Proben wurden mit folgenden Messparametern untersucht:

<i>Probenträgerdurchmesser</i>	25 mm
<i>Probenpräparation</i>	front loading / back-loading
<i>Rotationsfrequenz</i>	15 U/min
<i>Messbereich</i>	5°-130° (5°-90°) 2 θ
<i>Schrittweite</i>	0,005-0,05°
<i>Zeit pro Schritt</i>	1 s

Tabelle 8: Art der Präparation, Messeinstellungen sowie Auflösung der PXRD-Untersuchungen.

3.4.2. Rietveld-Verfeinerung und quantitative Phasenanalyse

Für die quantitative Phasenanalyse der kristallinen Phasen und die Ermittlung des amorphen Phasengehalts wurden die Pulverdiffraktogramme der Proben mittels Rietveld-Methode verfeinert. Durch den Zusatz einer eingewogenen Menge an ZnO als interner Standard konnten der amorphe Phasengehalt sowie der absolute Phasenanteil der kristallinen Phasen bestimmt werden.

Die Strukturdaten der aus der qualitativen Phasenanalyse mit der Software EVA von Bruker sowie unter der Zuhilfenahme der PDF 2014 Datenbank von ICDD ermittelten Phasen wurden aus den Erstveröffentlichungen sowie durch die Suche der cif-Dateien aus der ICSD Datenbank mit der Software Find It von FIZ Karlsruhe in das Rietveld-Programm Topas 5.0 von Bruker geladen. Die Instrumentenparameter wurden vom Bruker D8 Diffraktometer eingetragen. Als Emissionsquelle wurde das von Berger et al.⁴⁶ vorgeschlagene Emissionsprofil für Kupfer K α für Labordiffraktometer eingesetzt, das um die Emissionslinie von K β (=1,39222 Å) erweitert ist, wenn ohne Ni-Filter gemessen wird.

Es wurden folgende Parameter verfeinert:

- Gitterparameter (a , b , c , α , β und γ)
- Kristallitgröße
- Mikrospannungen
- Null-Punkt-Fehler
- Untergrund
- Einsatz von Peak-Phasen zur Beschreibung des breiten amorphen Signals

Durch den verfeinerten Skalierungsfaktor konnten die Gewichtsanteile der jeweiligen Phasen im Verhältnis zur Gesamtzahl der kristallinen Phasen bestimmt werden. Mit Zinkit als internem Standard konnte dessen Gewichtsanteil eingetragen und durch eine weitere Verfeinerung der absolute Gewichtsanteil der kristallinen Phasen berechnet werden. Der amorphe Phasenanteil ergibt sich im Weiteren durch die Differenz der absoluten Gewichtsanteile der kristallinen Phasen zu 100%.

3.4.3. Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie, Festkörper-NMR

Für Festkörper-NMR-Messungen wurden die getrockneten Wassergläser K1 und K2 aus den Untersuchungen des Feststoffgehalts aus Abschnitt 3.1.1. verwendet. Weiterhin wurden die Proben K1A30, K2A30 und K2B30 aus Abschnitt 3.4.1. eingesetzt. Die zu messenden Proben wurden in 4 mm MAS-Rotoren aus ZrO_2 überführt, mit einem Werkzeug verdichtet, mit dem Rotordeckel verschlossen und in den Probenkopf eingesetzt.

Bei den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden Einzelmessungen sowie teilweise Kreuzpolarisationsmessungen (CP-Messungen) an den Kernen 1H , ^{27}Al , ^{29}Si und ^{31}P sowie zweidimensionale 1H - ^{31}P -CP-MAS-Messungen durchgeführt. Durch Einzelmessungen erfolgt eine Anregung des zu untersuchenden Kerns durch einen 90° Puls (bei den ^{31}P -NMR-Untersuchungen 20° Pulse) mit der jeweiligen kernspezifischen Resonanzfrequenz. Die Datenaufzeichnung durch die Empfängerspule erfolgt während der Relaxation der angeregten Spins in den Grundzustand.

Das dabei aufgezeichnete NMR-Zeitsignal ist das eigentliche Messergebnis, das nach einer Fourier-Transformation in ein Spektrum in die Frequenzdomäne transformiert wird. Die bei NMR-Spektren typischerweise dargestellte chemische Verschiebung ist dabei auf ein Standardmaterial referenziert, dessen chemische Verschiebung zu null definiert wird. In Gleichung [7] ist die chemische Verschiebung in Bezug auf Tetramethylsilan (TMS) dargestellt.

$$\delta = \frac{\nu_{Probe} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \quad [7]$$

δ = chemische Verschiebung [ppm]; ν = Resonanzfrequenz [Hz]

Trotz der kernspezifischen Resonanzfrequenz von zu untersuchenden Kernen zeigen sich in den Spektren unterschiedliche chemische Verschiebungen der Signale. Dies ist auf die elektronische Umgebung des zu untersuchenden Kerns zurückzuführen. Nach der Regel von Lenz bauen den Kern umgebende Elektronen ein dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtetes Magnetfeld auf, was dieses abschwächt. In diesem Zusammenhang wird von einer Abschirmung gesprochen. Die chemische Verschiebung wird zu niedrigeren Resonanzfrequenzen (Hochfeld-Verschiebung, zu größeren δ -Werten) verschoben. Liegen an einem Kern weniger Elektronen in der Umgebung vor, so führt dies zu einer Verschiebung zu höheren Resonanzfrequenzen (Tiefeld, zu niedrigeren δ -Werten) und es wird von einer Entschirmung gesprochen. Aus dem Höhe-Breite-Verhältnis des Festkörper-NMR-Signals lässt sich auf den Grad der Kristallinität einer Phase schließen. Je schärfer ein Signal vorliegt, desto höher ist die Kristallinität dieser Phase. Ein sehr breites Signal lässt auf eine Phase geringerer Kristallinität schließen.

Bei Kreuzpolarisationsmessungen (CP-Messungen) erfolgt eine Anregung des zu untersuchenden Kerns durch einen Polarisationstransfer von angeregten Protonen. Damit lassen sich spezifisch nur Kerne anregen, die Protonen in ihrer unmittelbaren Umgebung vorliegen haben. Hierbei verschwinden alle Signale aus den Einpuls-Messungen, bei denen keine Protonen in der Nachbarschaft vorliegen. Struktureinheiten mit Protonen in ihrer näheren Umgebung können einfach identifiziert werden, was für die Strukturaufklärung eine wichtige Rolle spielt.

Zudem können bei Kernen, deren magnetische Eigenschaften ungünstige Parameter für die Anregung besitzen, wie beispielsweise eine sehr lange Relaxationszeit, durch den Polarisationstransfer Messungen mit deutlich kürzeren Messzeiten durchgeführt werden.

Die Festkörper-spektroskopischen Messungen erfolgten an einem Avance II+ 400 MHz Spektrometer (9,4 Tesla) der Firma Bruker mit einem 4 mm Breitband Zwei-Kanal-Probenkopf am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Buntkowsky. Die Experimente wurden durch Herrn AOK Dr. Hergen Breitzke durchgeführt. Gemessen wurden die Proben K1A30, K2A30 und K2B30. Zudem wurden vorgetrocknete Wassergläser auf ihre Q^n -Verteilung über Einpuls- ^{29}Si -MAS-NMR-Experimente untersucht. Die Proben wurden in einem Achatmörser manuell zerkleinert und in die entsprechenden 4 mm Probenröhrchen gepackt und verdichtet. Die jeweiligen Messungen wurden bei Rotationsfrequenzen von 5 kHz bis 12 kHz durchgeführt. Genaue Angaben zu den Rotationsgeschwindigkeiten sind aus dem Ergebnisteil der jeweiligen Messung zu entnehmen.

3.4.4. Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie, ATR-IR

Für die Untersuchung der funktionellen Gruppen der Aluminium-Metaphosphat-gehärteten Kalium-Wassergläser wurden die präparierten Pulverproben aus Abschnitt 3.4.1. verwendet. Es wurden die Pulverprobenproben K1A30, K2A30 und K2B30 auf dem Diamant-Kristall verteilt und mit dem Anpressstempel die Probe verpresst.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem ATR-IR-Spektrometer IRPrestige-21 der Firma Shimadzu. Dabei wurde ein polychromatischer Keramiklaser im mittleren Infrarotbereich von 7800 bis 240 cm^{-1} verwendet, was einer Wellenlänge von 41,7 bis 1,3 μm entspricht. Mit einem pyroelektrischen, deuterierten L-Alanin dotierten Triglycinsulfat-Detektor (DLATGS) wurde die Transmission aufgezeichnet. Es erfolgte zunächst eine Leermessung, um Untergrundsignale von den eigentlichen Messsignalen mittels Subtraktion zu eliminieren.

Gemessen wurden 500 Scans in einem Wellenzahlbereich von ca. 1500 bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 0,5 cm^{-1} bei Raumtemperatur. Die Auswertung erfolgte mit der Software IRsolution der Firma Shimadzu.

3.4.5. Raman-Spektroskopie

Für die ramanspektroskopische Untersuchung wurden die Pulverproben K1A30, K2A10, K2A30 und K2B30 (aus Abschnitt 3.4.1.) bei Raumtemperatur verwendet. Das Probenmaterial wurde in den Quarzprobenträger präpariert und mit der Mikroskop-Einheit fokussiert und anschließend gemessen.

Die ramanspektroskopischen Messungen erfolgten an einem inVia Raman Microscope RE04 der Firma Renishaw am Institut für Mineralogie und Geodynamik der Universität Tübingen und wurden von Herrn Dr. Yannick Hemberger durchgeführt. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit der Software Wire 3.2 der Firma Renishaw.

Die verwendeten Bauteile sowie die eigentlichen Messparameter sind in folgender Tabelle dargestellt:

<i>Messgerät</i>	<i>Renishaw inVia Raman Microscope RE04</i>
<i>Laser</i>	grün, 532 nm
<i>Detektor</i>	Renishaw CCD Kamera
<i>optisches Gitter</i>	1800 Linien/mm
<i>Objektiv</i>	5x Vergrößerung
<i>Expositionszeit</i>	10 s
<i>Anzahl akkumulierter Spektren</i>	2-3
<i>Laserintensität</i>	10 bis 100%
<i>Raman-Shift</i>	100 bis 4500 cm^{-1}

Tabelle 9: Messparameter und instrumenteller Aufbau der Raman-Messungen.

3.4.6. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie, REM/EDX

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an den Bruchstücken von Prüfriegeln in der Dimension 8 x 8 x 50 mm³. Dafür wurden zunächst Negativformen aus Silikon von Messing-Riegeln, die auf einer Plexiglasplatte aufgeklebt waren, hergestellt. Es wurde die Silikonmasse Elastosil M 4601 der Firma Wacker verwendet. Nach ca. 24 Stunden Vernetzung wurde die Silikonform mit den Riegeldimensionen als Negativ entnommen. Es wurden Prüfriegel aus Aluminium-Metaphosphat gehärteten Kalium-Wassergläsern mit einem Quarzgemisch als Füller der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	<i>Wasserglas</i> [Gew.-%]	<i>Füller</i> [Gew.-%]	<i>Härter, on top</i> [Gew.-%]
<i>Prüfriegel</i>	30	70	10 – 20 – 30

Tabelle 10: Zusammensetzung der eingesetzten Prüfriegel.

Für die Herstellung der Prüfkörper wurden Massen aus 30 Gew.-% des jeweiligen Wasserglases mit 70 Gew.-% eines Füllergemischs aus Quarzsand (60 Gew.-% Quarzsand H33 (Körnung <0,5 mm) und 40 Gew.-% Quarzmehl W3 (Körnung <0,25 mm)) [Quarzwerke Frechen] in einem Mischer homogenisiert. Zu den jeweiligen Wasserglas-Quarz-Körnungs-Gemischen wurden entsprechend 10, 20 und 30 Gew.-% des entsprechenden Aluminium-Metaphosphat-Härters (A-Typ bzw. B-Typ), bezogen auf das Wasserglas hinzugegeben und homogenisiert. Die fließfähige Masse wurde in die Silikonformen gegossen und in einer Klimakammer der Firma Binder bei T=25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70% für einen Zeitraum von ca. 14 Tagen ausgelagert. Nach der Voraushärtung wurden die Riegel aus den Silikonformen herauspräpariert und erneut 30 Tage in der Klimakammer zur vollständigen Verfestigung ausgelagert, da die Polykondensation der silikatischen Netzwerkbildung unter Wasserabspaltung abläuft und somit die Diffusion des entstehenden Wassers erleichtert wird.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem JSM-6360 REM der Firma Jeol mit einem EDX Detektor der Firma Röntec am Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik in Höhr-Grenzhausen durch Frau Dr. Almuth Sax durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung wurde auf 25 kV gewählt.

Die Bruchstücke der unterschiedlichen Probenmaterialien wurden mit Hilfe von Kupferdraht parallel zueinander, mit deren Bruchfläche auf gleicher Höhe, fixiert. Dieser so erhaltene Probenarray wurde mit Kohlenstoff an einem SEM coating system der Firma Polaron bedampft und in das Rasterelektronenmikroskop geladen. Es erfolgten Übersichts- und Detailmessungen mit Sekundärelektronen bei Vergrößerungen von 25- bis 250-fach.

3.5. Untersuchung des Auflösungsmechanismus der Aluminium-Metaphosphate

3.5.1. Löslichkeitsuntersuchung der Aluminium-Metaphosphat-Härter in alkalischer Umgebung

Um einen Einblick in den Abbindungsmechanismus der Wasserglas-Härtung mit Aluminium-Metaphosphaten zu erhalten, wurde eine kontrollierte alkalische Umgebung mittels Natronlauge als wässrige Lösung bei vier verschiedenen pH-Werten typischer Wassergläser (pH= 11,0; 11,5; 12,0; und 12,5) eingestellt. Aluminium-Tetrametaphosphat bzw. Aluminium-Hexametaphosphat wurden bei einer festen Konzentration (1 g/l bzw. 5 g/l) in der alkalischen Umgebung für unterschiedliche Zeiten (3 Tage, 5 Tage, 8 Tage, 15 Tage, 21 Tage und 34 Tage) ausgelagert. Das Ziel war die Untersuchung des pH-Wert-abhängigen Auflösungsverhaltens mittels spektroskopischer Bestimmung des gelösten Aluminiumgehalts durch Elektronenabsorption (UV-Vis) sowie des gelösten Phosphorgehalts durch optische Emission (ICP-OES). Für die Phosphorbestimmungen in Lösung der beiden Aluminium-Metaphosphate $Al_4(P_4O_{12})_3$ und $Al_2P_6O_{18}$ wurden jeweils 50 mg des Phosphats mit 10 ml der alkalischen Lösung bedeckt und der gelöste Phosphorgehalt nach unterschiedlichen Zeiten untersucht. Die Messung der Phosphorkonzentration in Lösung erfolgte mittels ICP-OES-Analyse.

3.5.2. Elektronenabsorptionsspektroskopie, UV-Vis

Bei der Bestimmung des gelösten Aluminiumanteils wurde das jeweilige Aluminium-Metaphosphat in einem festen Verhältnis zu Natronlauge der entsprechenden Konzentration gegeben und unter Rühren nach unterschiedlichen Zeitpunkten herausgenommen und vom verbliebenen Feststoffanteil abfiltriert.

Der grobe Konzentrationsbereich des gelösten Aluminiums wurde in einer Voruntersuchung anhand halbquantitativer Teststreifen MQuant der Firma-Merck bestimmt, deren Messbereich bei 10 bis 250 mg/l lag.

Dieser Test beruht auf der Umsetzung der Aluminium-Ionen in Aluminat, das mit Aurintricarbonsäure einen roten Farbkomplex bildet. Dazu wurden 5 ml der zu untersuchenden Probe in ein Testglas gefüllt und das Reagenz Al-1 tropfenweise hinzugegeben, bis der pH-Wert bei 13 lag. Dann wurde das Teststäbchen eine Sekunde in die Lösung eingetaucht und anschließend ein Tropfen des Reagenzes Al-2 auf die Reaktionszone des Teststäbchens gegeben und eine Minute einwirken lassen. Die überschüssige Flüssigkeit wurde mit einem Papiertuch entfernt und nach einer weiteren Minute die Farbe der Reaktionszone mit der Farbskala des Etiketts verglichen, die für die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche (10 – 25 – 50 – 100 – 250 mg/l) unterschiedlich farblich markiert war.

Für die genaue Bestimmung der gelösten Aluminium-Konzentration wurde der Spectroquant Aluminium-Test 114825 der Firma Merck verwendet. Dazu wurden 5 ml der jeweils auf den geeigneten Verdünnungsgrad eingestellten Proben in ein Reagenzglas gefüllt und mit ca. 500 mg des Reagenzes Al-1 versetzt und geschüttelt, bis dieses vollständig gelöst war. Weiterhin wurden 1,2 ml des Reagenzes Al-2 in die Vorlage pipettiert und gemischt und als letztes 0,25 ml des Reagenzes Al-3 hinzu pipettiert und homogenisiert. Nach einer Haltezeit von 2 Minuten zur Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes wurde die Probe in eine 10 mm Glasküvette gefüllt und mittels Photometer die Aluminiumkonzentration gemessen. Der erhaltene Wert der Konzentration der Aluminium-Ionen wurde noch mit dem Verdünnungsgrad auf die eigentliche Konzentration der Messprobe verrechnet. Der Messbereich der Al-Konzentrationsbestimmung mit einer 10 mm Küvette lag bei 0,10 - 1,20 mg/l.

Der bei dieser Bestimmung verwendete Aluminium-Test beruht auf der Farbreaktion von Aluminium-Ionen, die in schwach saurer, acetatgepuffter Lösung mit Chromazurol S eine blauviolette Farbe ausbilden. Die Konzentration wurde mittels einer auf dem Photometer gespeicherten Kalibrierkurve durch Extinktion nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz referenziert.

Die photometrische Untersuchung des gelösten Aluminiumgehalts der Probe wurde an einem photoLab 7600 UV-Vis der Firma WTW durchgeführt. Der Messbereich des Al-Tests lag bei 0,020 bis 1,20 mg/l. Die zu untersuchenden Proben wurden dazu im Rahmen der halbquantitativen Untersuchung auf den jeweiligen Konzentrationsbereich mit destilliertem Wasser verdünnt und gemessen.

3.5.3. Optische Emissionsspektroskopie, ICP-OES

Um den Einfluss des gelösten Phosphorgehalts bei der Depolymerisationsreaktion der beiden Aluminium-Metaphosphat-Härter zu bestimmen, wurden die Filtrate aus den Auslagerungsversuchen (siehe Abschnitt 3.5.1.) nach den unterschiedlichen Auslagerungszeiten mittels optischer Emissionsspektroskopie mit einem Kalibrierprogramm mit dem Messbereich von 1 bis 5 mg/l untersucht. Da kein geeigneter halbqualitativer Vortest vorlag, mussten die Proben bei Messwerten außerhalb des Kalibrierungsbereichs weiter verdünnt werden. Bei den Untersuchungen wurde auf die Messung von Phosphorstandards verzichtet, womit die Phosphorbestimmung semiquantitativ ist.

Die Messungen erfolgten an einem Spectroblue ICP-OES der Firma Ametek am Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik in Höhr-Grenzhausen mit einer Plasmaleistung von 1,45 kW. Die Messungen wurden durch Herrn Armin Wäschenbach durchgeführt.

3.6. Untersuchungen der makroskopischen Eigenschaften

3.6.1. Bestimmung der Dichte und der Porosität der Prüfkörper

Für die Bestimmung der Dichte und der Porosität wurden Prüfkörper, wie in Kapitel 3.4.6. beschrieben, hergestellt. Zur Bestimmung der Rohdichte wurden Prüfriegel der Abmessung 8 x 8 x 50 mm³ verwendet. Die Rohdichte wurde aus Volumen und Gewicht (siehe Tabelle 11) nach Gleichung [8] berechnet.

$$\rho_{roh} = \frac{m}{V} \quad [8]$$

$$\rho_{roh} = \text{Rohdichte} \left[\frac{g}{cm^3} \right]; m = \text{Masse} [g]; V = \text{Volumen} [cm^3]$$

In Tabelle 11 sind die Dimensionen der Prüfriegel zusammengefasst und denen die Rohdichte bestimmt wurde.

<i>Probe</i>	<i>Masse m [g]</i>	<i>Länge l [mm]</i>	<i>Breite b [mm]</i>	<i>Höhe h [mm]</i>
<i>K1A10</i>	6,263±0,001	50,777±0,124	7,976±0,141	8,189±0,064
<i>K1A20</i>	6,247±0,001	50,905±0,047	7,992±0,187	8,114±0,096
<i>K1A30</i>	6,010±0,001	50,552±0,078	7,824±0,044	7,826±0,024
<i>K2A10</i>	5,851±0,001	50,544±0,022	7,963±0,182	8,019±0,195
<i>K2A20</i>	5,890±0,001	50,716±0,021	7,964±0,143	8,332±0,038
<i>K2A30</i>	5,765±0,001	50,598±0,029	7,912±0,195	8,292±0,075
<i>K2B10</i>	5,723±0,001	50,736±0,054	7,886±0,086	7,935±0,017
<i>K2B20</i>	5,639±0,001	50,498±0,076	7,858±0,109	7,861±0,026
<i>K2B30</i>	5,852±0,001	50,638±0,022	8,033±0,287	8,093±0,169

Tabelle 11: Geometrie der Prüfkörper mit den Dimensionen 8 x 8 x 50 mm³ für die Biegefestigkeitsuntersuchungen.

Für die Untersuchung der Reindichte mittels Pyknometer-Verfahren wurden die stückigen Prüfriegel aus 3.6.3. verwendet. Hierfür wurde ein Helium-Pyknometer Pycnomatic-ATC der Firma ThermoFisher Scientific genutzt. Die Proben wurden in die kalibrierte Messkammer des Gaspyknometers eingebracht und evakuiert.

Durch den Eintrag an Heliumgas konnte die Volumenverdrängung durch die poröse Probe bestimmt werden. Aus dem Gewicht und der Volumenverdrängung der porösen Proben wurde die Reindichte ermittelt.

Die Porosität der Proben wurde aus den Werten der Rohdichte und der Reindichte nach einem Zusammenhang gemäß Gleichung [9] errechnet.

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}} \quad [9]$$

ϕ = Porosität [dimensionslos]; ρ_{rein} = Reindichte [$\frac{g}{cm^3}$]; ρ_{roh} = Rohdichte [$\frac{g}{cm^3}$]

3.6.2. Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, RFDA

Die RFDA-Untersuchungen wurden an einem Mk5 Industrial der Firma GrindoSonic am Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik in Höhr-Grenzhausen in Anlehnung an die Prüfnorm DIN EN 843-2 durchgeführt. Die Proben wurden für die flexurale Anregung bei einem Abstand von 0,22 der Gesamtlänge auf beiden Enden auf parallele Auflagen gelegt und mittels Stahldrähte fixiert.

Die Anregung erfolgte durch manuelles Klopfen mit einem Impulsgeber an beiden Enden. Die Positionierung des Mikrofons erfolgte mittig und oberhalb des Prüfkörpers. In Abbildung 14 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Die Berechnung des dynamischen Elastizitätsmoduls erfolgte anhand der Gleichung [10]:

$$E = 0,946 \cdot \frac{mf_f}{b} \cdot \left(\frac{l}{h}\right)^3 \cdot T_1 \quad [10]$$

E =Elastizitätsmodul bzw. Young-Modul [N/m^2]; f_f =Resonanzfrequenz der Biegegrundschwingung [Hz]; b =Breite des Prüfkörpers [m]; h =Dicke des Prüfkörpers [m]; m =Masse des Prüfkörpers [kg]; T_1 =Formfaktor

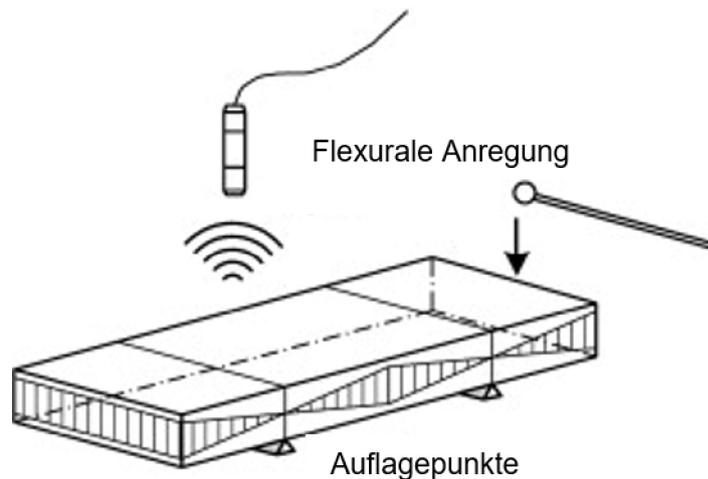


Abbildung 14: Darstellung des Messaufbaus für die flexurale Anregung einer Probe gemäß Prüfnorm DIN EN 843-2. Abbildung modifiziert nach Bahr et al., 2013.⁴⁷

3.6.3. Bestimmung der Biegefestigkeit mittels Drei-Punkt-Biegeprüfung

Die Messungen für die Biegefestigkeit erfolgten als Drei-Punkt-Biegeprüfung an einem Zmart.Pro der Firma Zwick Roell am Deutschen Institut für Feuerfest und Keramik in Höhr-Grenzhausen mit einer 1 bis 10000 N Kraftdose und einer relativen Messungengenauigkeit von 0,39%. Es wurden Messungen mit zwei verschiedenen Prüfkörperdimensionen durchgeführt. Die Stützweite wurde auf 40 mm eingestellt. Die Riegel wurden mit der planparallelen Seite auf die Auflagepunkte gelegt und mit einer Vorkraft von 2 N belastet. Die Prüfgeschwindigkeit wurde auf 0,05 MPa/s gewählt.

In Abbildung 15 ist eine schematische Darstellung des Messaufbaus der Biegefestigkeitsprüfung dargestellt. Die Biegefestigkeit selbst wird durch die Geometrie der zu untersuchenden Probe sowie der maximalen Kraft, die auf den Prüfkörper wirkt, nach Gleichung [11] ermittelt:

$$\sigma_f = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad [11]$$

σ_f = Biegefestigkeit [Pa]; F = maximale Kraft auf den Prüfkörper [N]; l = Abstand zwischen den Widerlagern [m]; b = Breite des Prüfkörpers [m]; h = Höhe des Prüfkörpers [m]

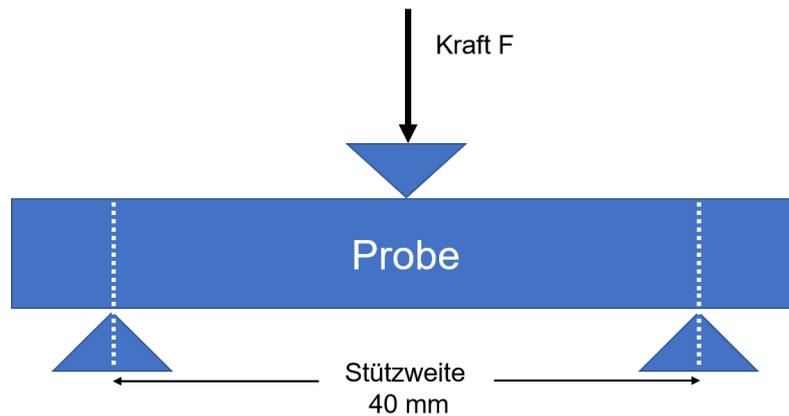


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Drei-Punkt-Biegeprüfung. Abbildung modifiziert nach Klute et al., 2014.⁴⁸

3.6.4. Bestimmung der Säurebeständigkeit

Die Säureprüfung erfolgte in Anlehnung an der DIN 51 102 Teil 1 „Bestimmung der Säurebeständigkeit an stückigem Prüfgut“.⁴⁹ Dazu wurden die Proben aus der Biegefestigkeitsprüfung (Abschnitt 3.6.3.) zunächst bei Raumtemperatur eingewogen. Jede Prüfung wurde als Dreifachbestimmung durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in einem 500 ml Kieselglas-Rundkolben eingebracht, mit 200 ml 70%iger Schwefelsäure bedeckt und in einem siedenden Wasserbad fünf Stunden lang erhitzt und anschließend für eine Stunde abgekühlt.

Nachfolgend wurden die Proben mehrfach mit destillieren Wasser gewaschen bis zu einem neutralen pH-Wert des Rückstands und in einem Trockenschrank bei 110°C über Nacht getrocknet. Die Proben wurden in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid weiter getrocknet bis zu einer Gewichtskonstanz von $\pm 0,5$ mg und anschließend die Gewichtsänderung bestimmt.

4. Ergebnisse

4.1. Strukturelle Eigenschaften

4.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie, PXRD

In Abbildung 16 sind die Pulverdiffraktogramme der Mischungen der Kalium-Wassergläser K1 und K2 mit dem Aluminium-Tetrametaphosphat dargestellt. Am breiten Untergrundsignal mit dem Maximum bei etwa $28^\circ 2\theta$ ist zu erkennen, dass mit steigendem Härteranteil der absolute Anteil an röntgenamorphen Phasen abnimmt.

Die qualitative Auswertung der Diffraktogramme zeigt, dass neben nicht vollständig umgesetztem Härter in geringen Mengen eine kaliumhaltige Metaphosphat-Phase, das Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat ($K_4P_4O_{12} \cdot 2 H_2O$), entsteht. Zudem bildet sich eine Kaliumdihydrogenphosphat-Phase (KH_2PO_4) aus. In einigen Diffraktogrammen zeigt sich eine zinkhaltige Phosphat-Phase, Kalium-Zinkphosphat-Hydrat ($KZn(PO_4) \cdot 0,8 H_2O$), welches sich durch die Homogenisierung der Pulverproben mit dem internen Standard Zinkit (ZnO) gebildet hat. Für die quantitative Phasenanalyse der kristallinen Phasen sowie der Quantifizierung des röntgenamorphen Phasengehalts wurden alle Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode ausgewertet.

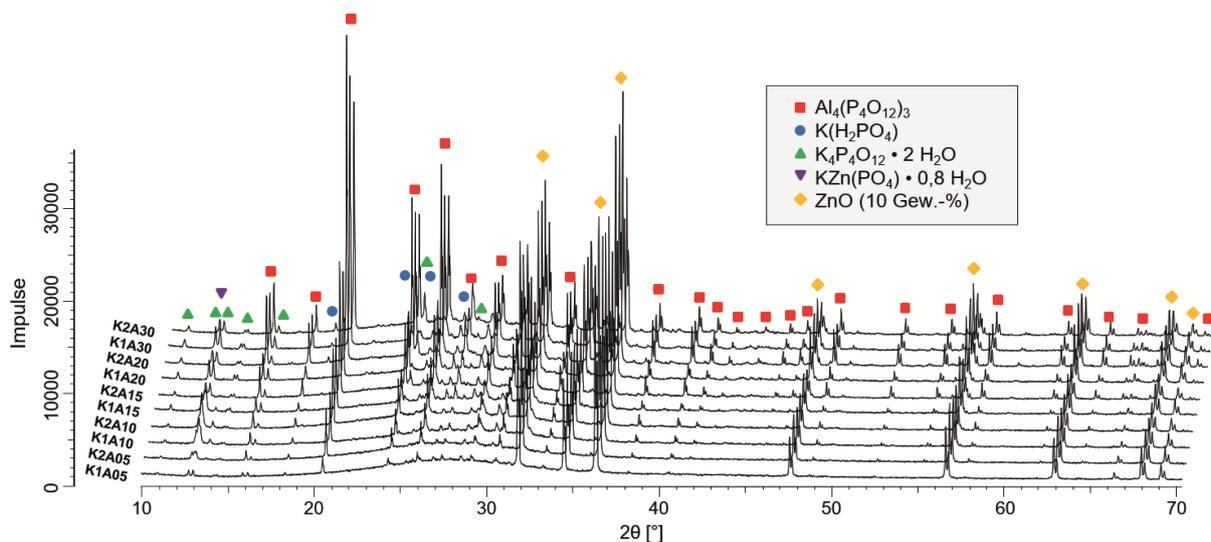


Abbildung 16: Diffraktogramme der Probenreihen der Wassergläser K1 und K2 mit dem chemischen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat bei 298 K im Wasserfalldiagramm mit den indizierten Phasen $Al_4(P_4O_{12})_3$, $K_4P_4O_{12} \cdot 2 H_2O$, KH_2PO_4 , $KZn(PO_4) \cdot 0,8 H_2O$ und ZnO nach qualitativer Auswertung.

In Abbildung 17 sind die Pulverdiffraktogramme des Kalium-Wasserglases K2 mit dem Härter Aluminium-Hexametaphosphat dokumentiert. Aufgrund der geringen Intensitäten der Reflexe der Probenreihe K2BXX ist ein vergrößerter Ausschnitt des Diffraktogramms mit den relevanten Phasen dargestellt. Neben dem Anteil an nicht vollständig umgesetztem Aluminium-Hexametaphosphat wurde ausschließlich das Kaliumdihydrogenphosphat als kristalline Phase gefunden.

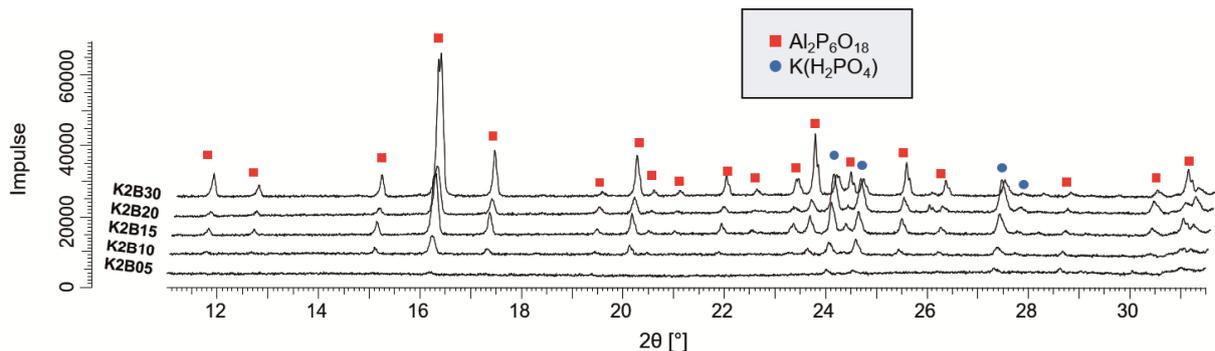


Abbildung 17: Vergrößerter Ausschnitt der Diffraktogramme der Probenreihe K2BXX bei 298 K im Wasserfalldiagramm mit den indizierten Phasen $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ und KH_2PO_4 nach qualitativer Auswertung.

4.1.2. Rietveld-Verfeinerung und quantitative Phasenanalyse

In Abbildung 18 ist die graphische Auswertung der Rietveld-Methode der Probenreihe mit Wasserglas K1 und Aluminium-Tetrametaphosphat dargestellt. Die schwarze Kurve entspricht dabei dem gemessenen Diffraktogramm. Das aus der Rietveld-Verfeinerung berechnete Diffraktogramm ist in Rot dargestellt. Die graue Kurve entspricht der Differenz aus dem experimentell bestimmten und dem berechneten Diffraktogramm und ist ein Indikator für die Güte der Rietveld-Verfeinerung.

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Bei allen Proben zeigt sich eine Abnahme des röntgenamorphen Phasengehalts mit steigender Menge an Aluminium-Tetrametaphosphat. Zudem ist zu erkennen, dass mit steigender Menge an Edukt die Menge an Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat von ca. 3% bei K1A05 auf ca. 11% bei K1A30 zunimmt.

Das Kaliumdihydrogenphosphat kommt nur bei Probe K1A30 vor. In allen Proben liegt zusätzlich das zinkhaltige Kaliumphosphat-Hydrat als Reaktionsprodukt mit dem internen Standard vor.

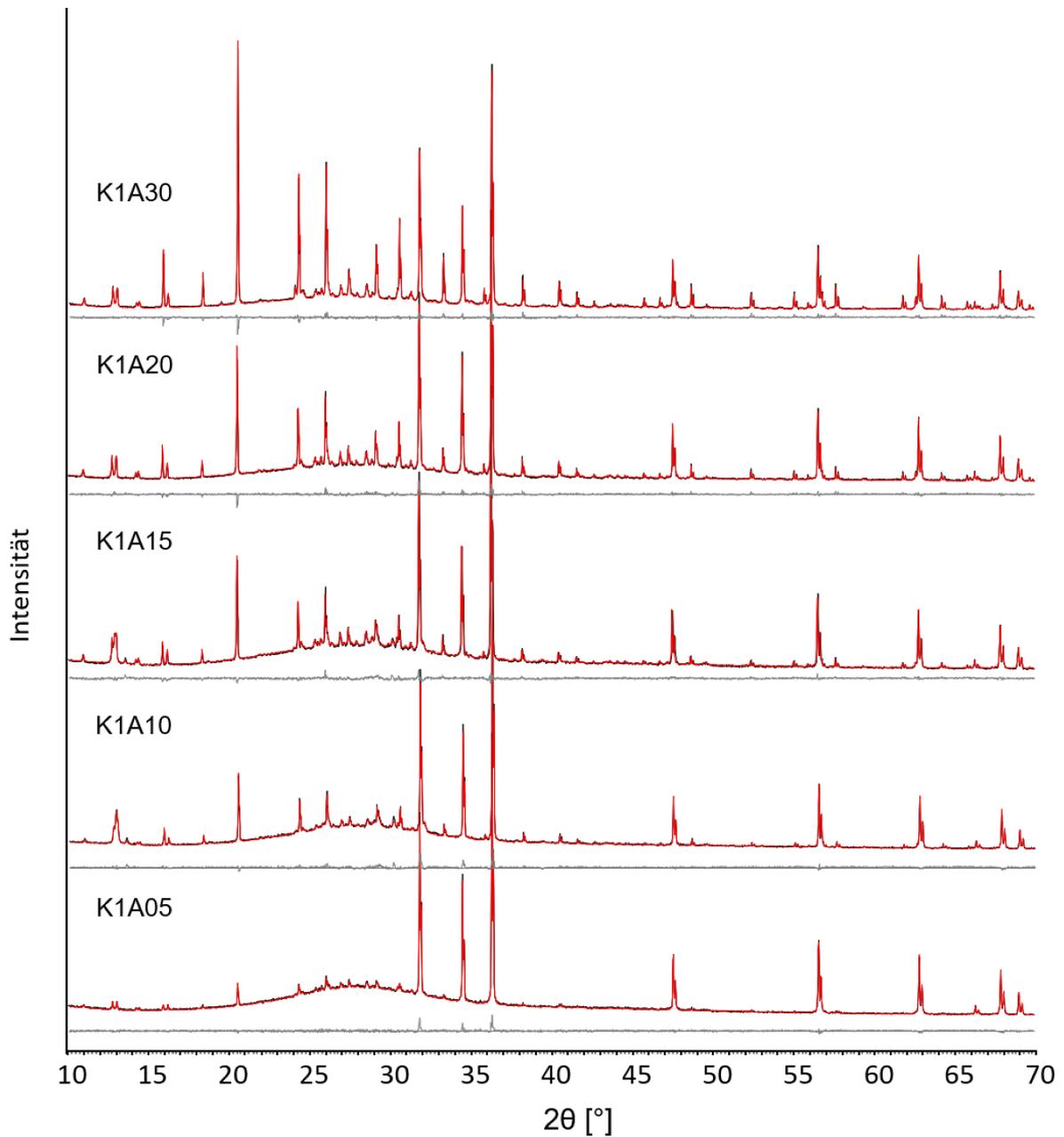


Abbildung 18: Ergebnis der Rietveld-Analyse der Probenreihe aus Wasserglas K1 und Aluminium-Tetrametaphosphat, bei 298 K.

<i>Probe</i>	<i>R_{WP}</i>	<i>amorph</i>	<i>Al₄(P₄O₁₂)₃</i>	<i>K₄P₄O₁₂•2H₂O</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>KZn(PO₄)•0,8H₂O</i>
<i>K1A05</i>	3,9	95,2	1,6	3,2	0	3,2
<i>K1A10</i>	4,4	86,0	5,9	3,8	0	3,8
<i>K1A15</i>	3,9	81,6	7,6	7,8	0	3,0
<i>K1A20</i>	4,1	81,3	10,3	7,8	0	0,6
<i>K1A30</i>	4,5	65,9	21,9	10,5	1,5	0,2

Tabelle 12: Quantitative Phasenanalyse der Messreihe aus Wasserglas K1 und Aluminium-Tetrametaphosphat nach Rietveld-Verfeinerung der Proben mit 10 Gew.-% ZnO als interner Standard.

In Abbildung 19 ist die Rietveld-Verfeinerung an der Probenreihe aus Wasserglas K2 und dem chemischen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat dargestellt. Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Härter-Anteil der amorphe Phasengehalt von 92,7% bei K2A05 zu ca. 47% bei K2A30 abnimmt. Bei Probe K2A05 bleiben 3,6% unreaktiertes Edukt zurück. Das Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat nimmt von K2A05 nach K2A30 von ca. 3% auf über 10% zu.

<i>Probe</i>	<i>R_{WP}</i>	<i>amorph</i>	<i>Al₄(P₄O₁₂)₃</i>	<i>K₄P₄O₁₂•2H₂O</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>KZn(PO₄)•0,8H₂O</i>
<i>K2A05</i>	4,5	92,7	3,6	2,6	0	1,0
<i>K2A10</i>	4,2	82,8	8,7	4,3	0	4,3
<i>K2A15</i>	4,2	65,9	19,6	8,1	4,6	1,7
<i>K2A20</i>	4,5	57,4	28,5	8,2	5,8	0
<i>K2A30</i>	4,4	46,4	31,3	10,7	11,6	0,1

Tabelle 13: Quantitative Phasenanalyse der Messreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Tetrametaphosphat nach Rietveld-Verfeinerung der Proben mit 10 Gew.-% ZnO als interner Standard.

Das Kaliumdihydrogenphosphat entsteht erst bei einem Härteranteil von ≥ 15 Gew.-% und nimmt zum K2A30 von ca. 5% auf 12% zu. In allen Proben liegt wieder zusätzlich das zinkhaltige Phosphat-Hydrat $\text{KZn}(\text{PO}_4) \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$ vor.

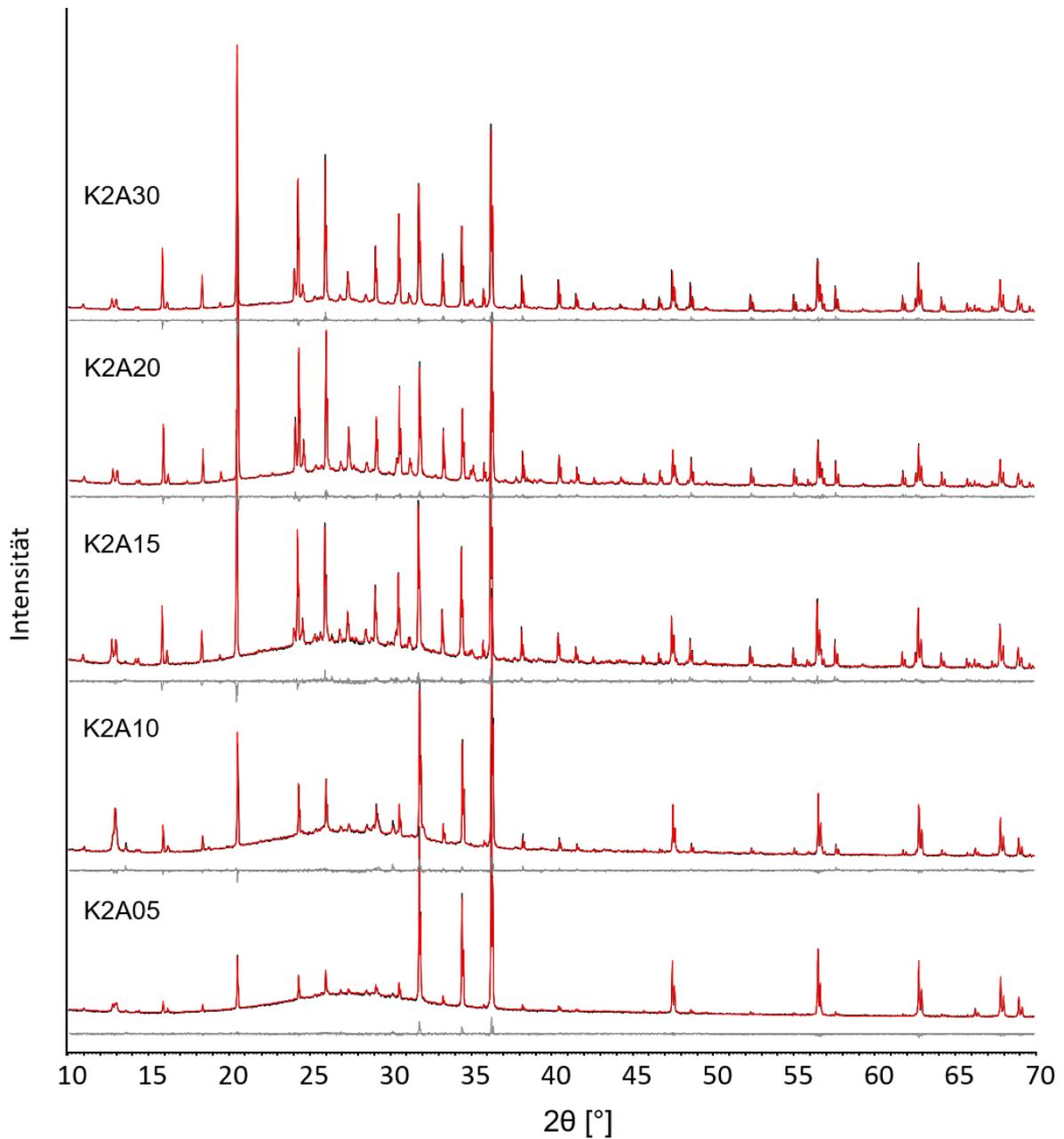


Abbildung 19: Ergebnis der Rietveld-Analyse der Probenreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Tetrametaphosphat bei 298 K.

In Abbildung 20 ist der Rietveld-Fit der Probenreihe aus Wasserglas K2 und dem chemischen Härter Aluminium-Hexametaphosphat dargestellt mit Aluminium-Hexametaphosphat als chemischer Härter. Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Aufgrund der sehr geringen Substanzmenge des hergestellten Aluminium-Hexametaphosphats, mussten kleine Probenmengen der K2BXX-Reihe angesetzt werden.

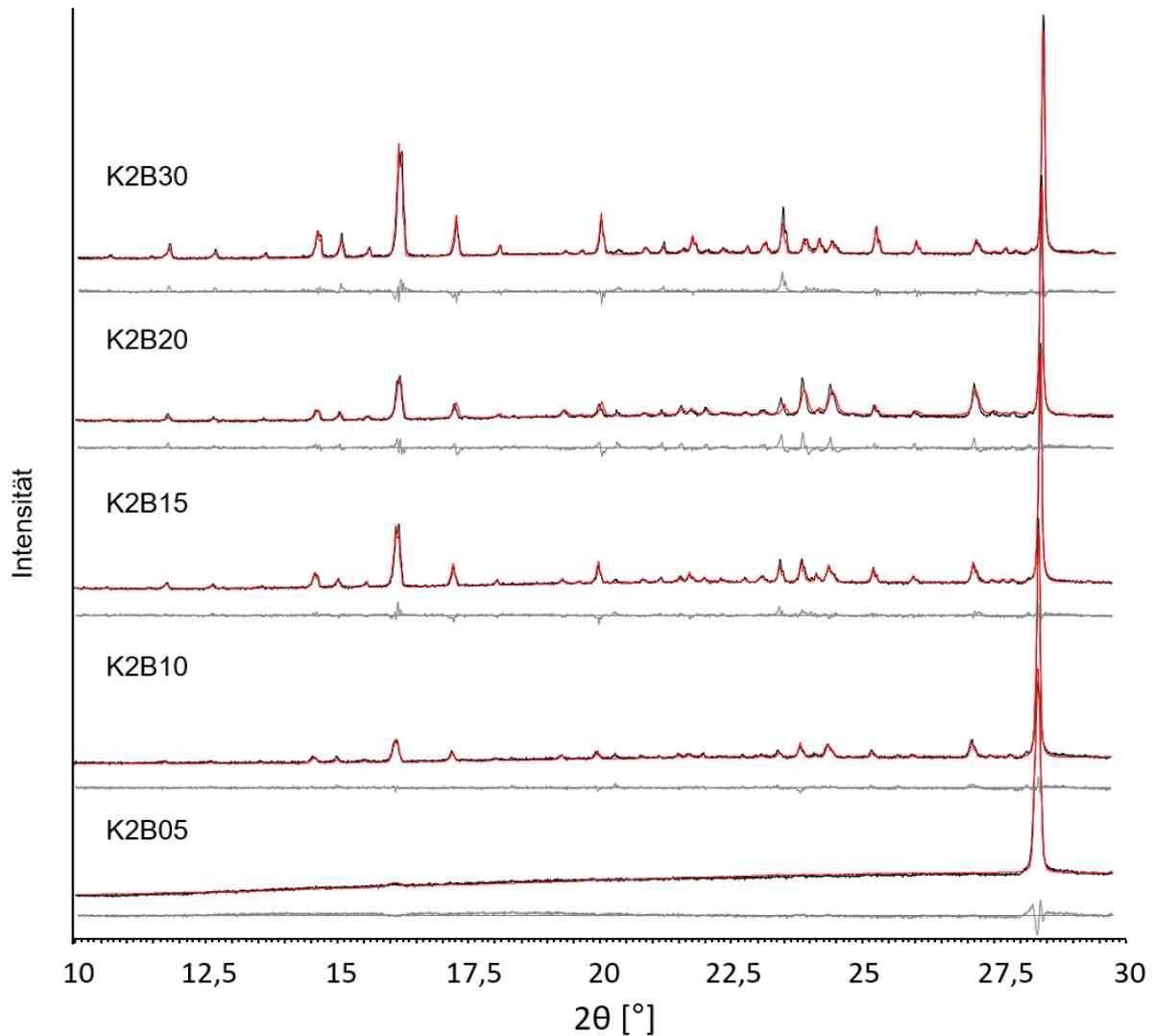


Abbildung 20: Ergebnis der Rietveld-Analyse der Probenreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Hexametaphosphat bei 298 K.

Für die Pulverdiffraktogramme wurde dazu der Anteil an internem Standard gegenüber den Probereihen mit Aluminium-Tetrametaphosphat als chemischen Härter auf ca. 50 bis 80% deutlich erhöht, um die Probenträger für die XRD-Untersuchungen korrekt präparieren zu können.

Aus der K2BXX Messreihe in Tabelle 13 geht hervor, dass mit steigendem Härteranteil der amorphe Phasengehalt von 98,1% bei K2A05 auf ca. 36,9 % bei K2B30 abnimmt. Im Vergleich zu den anderen Proben bilden sich bei der K2BXX Messreihe bis auf Probe K2B05 mehr kristalline Phasenanteile aus. Aus Gründen der Analogie zu den Messreihen mit Aluminium-Tetrametaphosphat wurde bei den Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat als chemischer Härter die Bildung einer Kalium-Hexametaphosphat-Phase erwartet. Aus den Pulverdiffraktogrammen konnte jedoch eine solche Phase nicht nachgewiesen werden. Neben dem unvollständig umgesetzten Aluminium-Hexametaphosphat liegt dagegen Kaliumdihydrogenphosphat vor, dass bei K2B20 fast 35% der Probe ausmacht, bei K2BXX jedoch wieder abfällt. Es ist zu vermuten, dass bei K2B30 der eingesetzte Härter aufgrund von einer schlechteren Homogenisierung sowie der Bildung von Agglomeraten weniger mit dem Wasserglas reagiert. Damit lässt sich auch die deutlich geringe Menge an gebildeten Kalium-Dihydrogenphosphat innerhalb der Probe erklären.

Neben dem eingesetzten Zinkit als internen Standard konnten keine weiteren kristallinen Phasen oder auch durch Reaktion des Standards und der Probe gebildete Phasen gefunden werden.

<i>Probe</i>	<i>R_{WP}</i>	<i>amorph</i>	<i>Al₂P₆O₁₈</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>(ZnO)</i>
<i>K2B05</i>	2,7	98,1	1,9	0	80,0
<i>K2B10</i>	3,5	76,8	10,6	12,6	49,8
<i>K2B15</i>	3,1	56,5	26,6	16,9	49,5
<i>K2B20</i>	2,6	44,7	21,7	33,6	49,9
<i>K2B30</i>	2,7	36,9	51,7	11,4	49,0

Tabelle 14: Quantitative Phasenanalyse der Messreihe aus Wasserglas K2 und Aluminium-Hexametaphosphat nach Rietveld-Verfeinerung der Proben mit 50 bis 80 Gew.-% ZnO als interner Standard.

4.1.3. Festkörper-Kernresonanzspektroskopie, Festkörper-NMR

a) Untersuchung der getrockneten Wassergläser K1 und K2

^{29}Si -MAS-Untersuchungen

In Abbildung 21 sind die ^{29}Si -MAS NMR-Spektren der getrockneten Wassergläser K1 und K2 dargestellt. Die Spektren ähneln sich in ihrem Verlauf. Es sind jeweils zwei deutliche Signale bei ca. -93 und -100 ppm zu erkennen. Diese Signale stehen für Q^2 bzw. Q^3 Einheiten. Bei K1 ist bei einer chemischen Verschiebung von ca. -90 ppm eine Schulter zu erkennen, die ebenfalls auf Q^2 -Einheiten zurückzuführen ist.

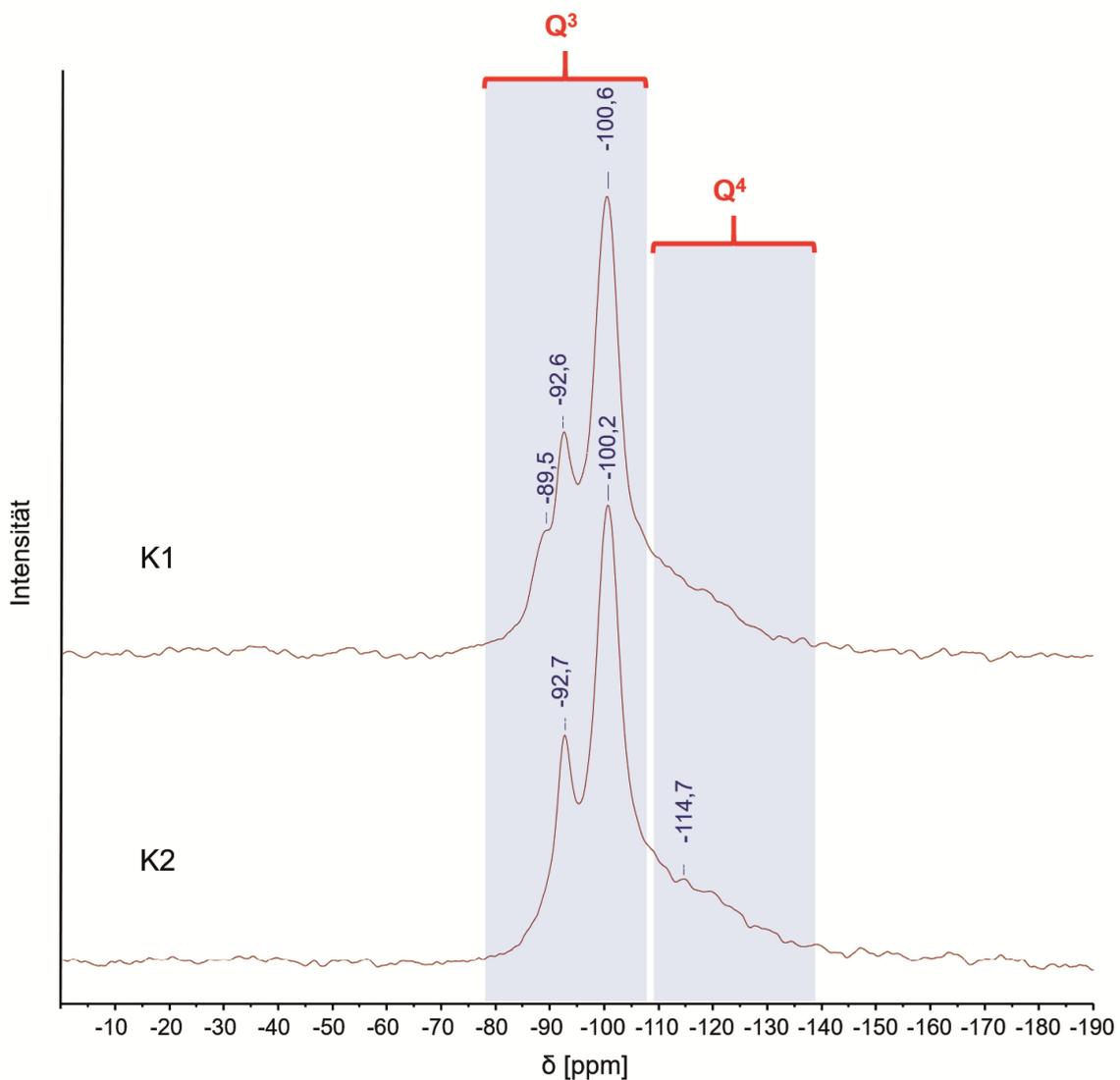


Abbildung 21: ^{29}Si -MAS-NMR Spektren der getrockneten Wassergläser K1 und K2 bei 12 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.

Der breite asymmetrische Abfall in Richtung Hochfeld-Verschiebung (kleinere ppm-Werte) der Kurve deutet dabei auf das Vorhandensein einer breiten Q^4 -Einheit mit dem Zentrum bei ca. -110 ppm hin. Beim Vergleich der verschiedenen Q^n -Einheiten aus den ^{29}Si -MAS NMR-Experimenten mit den Messungen der Wassergläser mittels ^{29}Si -Flüssig-NMR fallen zunächst die deutlich breiteren Signale bei den Festkörper-NMR-Spektren auf. Dies liegt zum einen an der Anisotropie der Kristalle und zum anderen daran, dass im Gegensatz zur Flüssig-NMR keine Brown'sche Molekularbewegung vorliegt, die für eine ausreichende Homogenität der Probe sorgt. Beide Effekte führen zu einer generellen Signalverbreiterung in Festkörper-NMR-spektroskopischen Experimenten. Des Weiteren ist eine höhere Koordination der Silikat-Einheiten gegenüber der Flüssigmessungen zu erkennen. Dies ist in der vorherigen thermischen Trocknung der Wassergläser bei Temperaturen von $400 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$ begründet, wodurch eine stärkere Quervernetzung der Silikate durch Dehydratisierung erzwungen wird, was das Fehlen der Q^0 und Q^1 Signale aus dem Festkörper-NMR-Spektrum erklärt.

^{29}Si -CP-MAS-Untersuchungen

In Abbildung 22 sind die Spektren der ^{29}Si -CP-MAS-Experimente der Wassergläser K1 und K2 gegenübergestellt. Durch die Kreuzpolarisation erfolgt ein Polarisationstransfer von ^1H -Kernen auf ^{29}Si -Kerne, wodurch es möglich ist, mehr Silizium-Kerne anzuregen als im einfachen Einpuls-Experiment. Es sind deutlich schmalere Signale sowie eine bessere Auflösung der Signale zu beobachten, was bei dem Dublett von K2 bei ca. -89 ppm deutlich zu erkennen ist. Dieses Dublett resultiert aus der schwach ausgeprägten Schulter aus dem ^{29}Si -MAS-Experiment (siehe Abbildung 21). Auffällig ist, dass die Signale zum Hochfeld symmetrisch abfallen und keine Anzeichen auf Q^4 zu finden sind. Dies ist jedoch auch zu erwarten, da Signale im CP-Experiment nur durch den Polarisationstransfer zwischen benachbarten Protonen zu Silizium-Kernen zustande kommen. Da die Q^4 Gruppe keine Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft hat, kann auch kein Signal im CP-Experiment entstehen.

Die Signale bei -88 bis -93 ppm sind den Q^2 -Einheiten, das Signal bei ca. -100 ppm der Q^3 -Einheit zuzuordnen. Ein Vergleich der Q^n -Verhältnisse zeigt, dass bei K1 die Q^2 -Einheiten deutlich stärker ausgeprägt sind und somit bei K2 ein deutlich höherer Koordinationsgrad vorliegt.

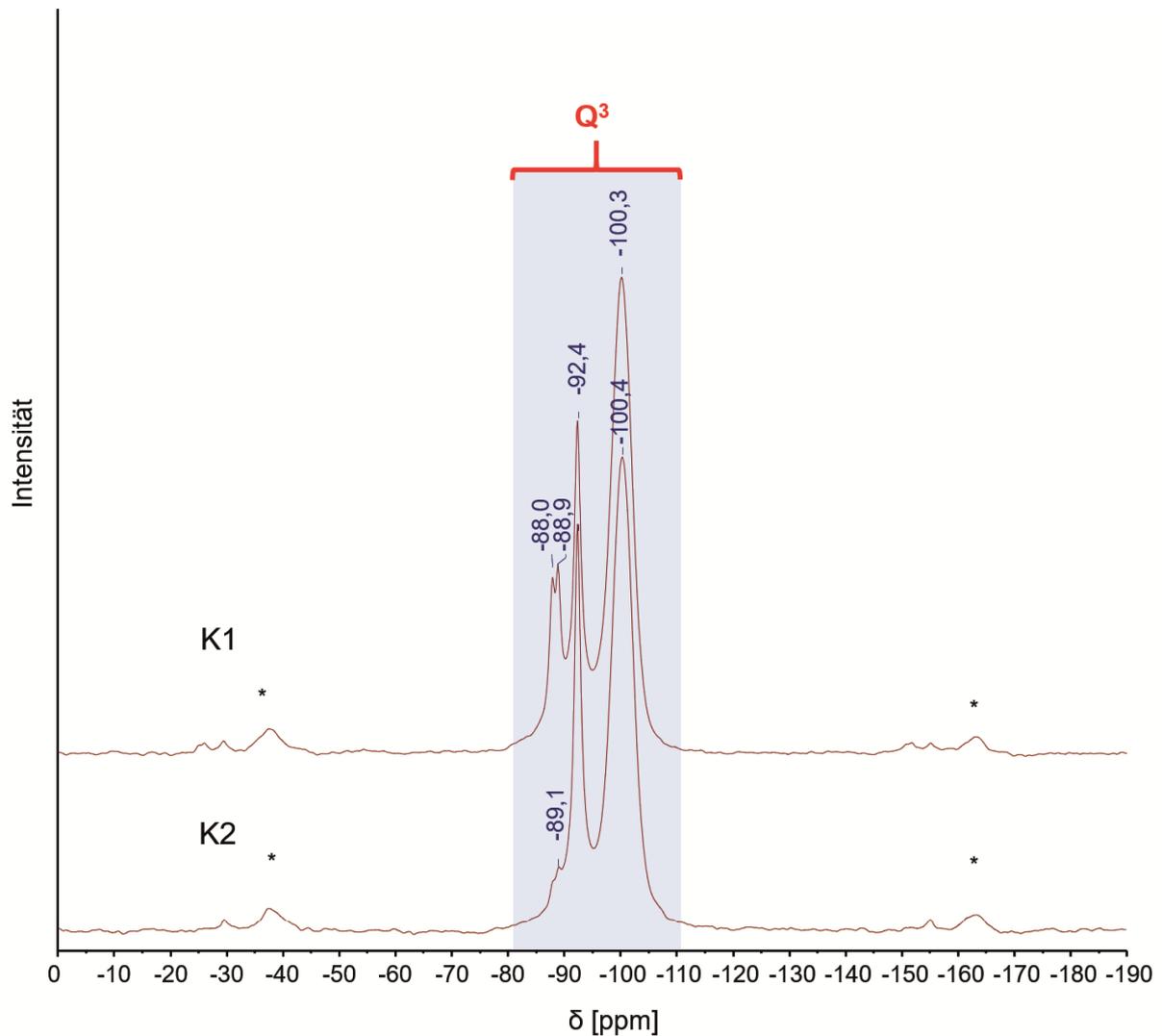


Abbildung 22: ^{29}Si -CP-MAS NMR Spektrum der getrockneten Wassergläser K1 und K2 bei 5 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{29}Si bei 79,5 MHz, CP-Kontaktzeit von 6,5 ms, Entkopplungsfeldstärke von 70 kHz, Entkopplungssequenz = BB, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

b) Untersuchungen der Proben K1A30, K2A30 und K2B30:

^{27}Al -MAS-Untersuchungen

In Abbildung 23 sind die Spektren der ^{27}Al -MAS-NMR-Experimente dargestellt. Die Spektren von K1A30 und K2A30 zeigen einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Es ist ein starkes Signal bei ca. -21,5 ppm zu beobachten. Dabei handelt es sich um das Signal des nicht vollständig umgesetzten Aluminium-Tetrametaphosphats $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$.¹⁸

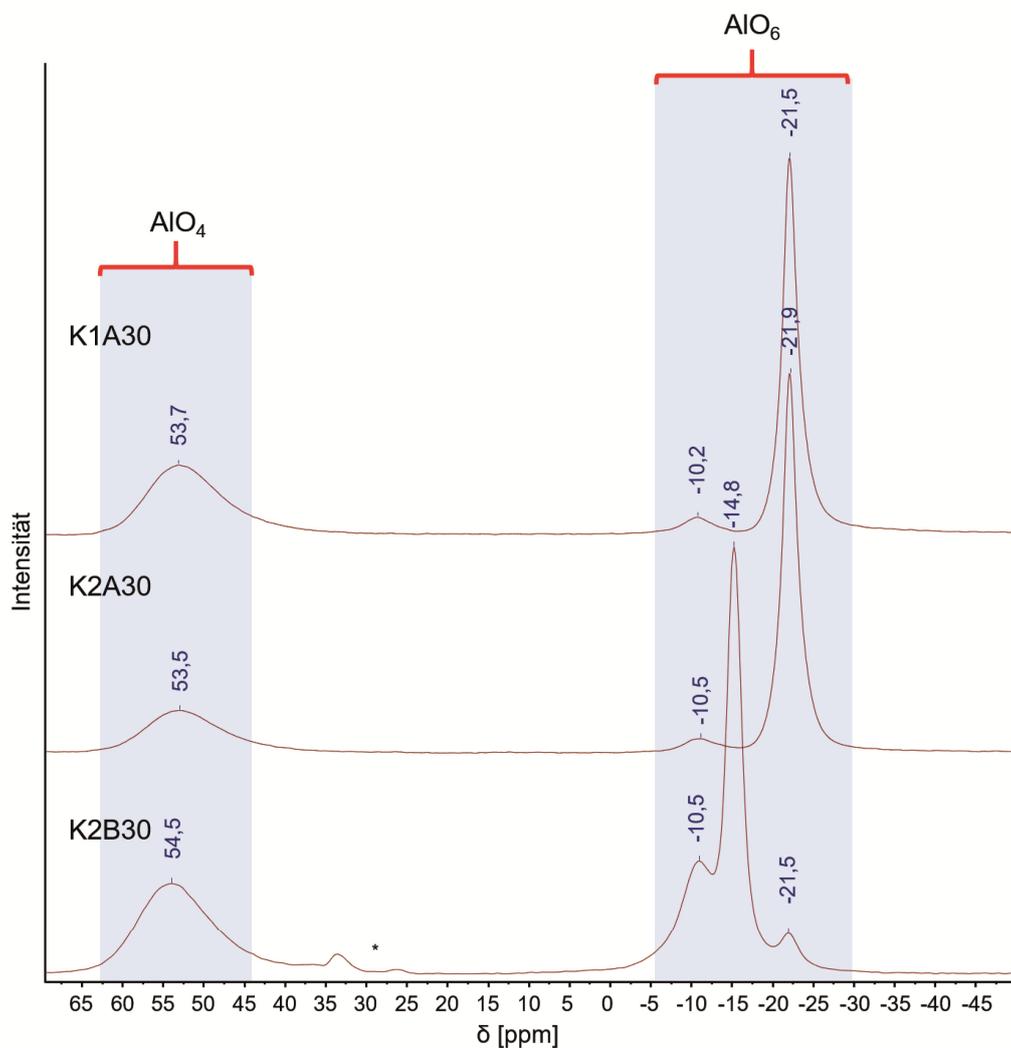


Abbildung 23: ^{27}Al -MAS-NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz (K1A30 bei 5 kHz). Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 104,3 MHz bei 300 K.

Zusätzlich liegen zwei breite Signale bei ca. -10,5 ppm und -55 ppm vor, die aufgrund ihres Höhe-zu-Breite-Verhältnisses aluminiumhaltigen Phasen in einer amorphen Umgebung zugeordnet werden können. Beim ersten Signal handelt es sich aufgrund der chemischen Verschiebung analog zum Signal bei -21,5 ppm um eine oktaedrisch koordinierte Aluminium-Spezies mit AlO_6 -Einheiten. Die Signale bei ca. -55 ppm geben tetraedrisch koordinierte AlO_4 -Gruppen wieder. Probe K2A30 zeigt eine deutlich höhere Intensität der tetraedrisch koordinierten Aluminium-Spezies gegenüber Probe K1A30. Das ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von K2B30 zeigt neben der Verunreinigung durch Aluminium-Tetrametaphosphat bei -21,5 ppm ein sehr starkes Signal bei ca. -15 ppm, welches vom Aluminium-Hexametaphosphat stammt.

Durch den Abgleich mit den Ergebnissen der Pulverdiffraktogramme muss es sich bei den tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Aluminium-Spezies um röntgenamorphe Phasen handeln. Es wird vermutet, dass die tetraedrischen AlO_4 -Einheiten bei -55 ppm als alumosilikatische Phasen vorliegen. Durch den tetraedrischen Aufbau können diese AlO_4 -Struktureinheiten in das tetraedrische SiO_4 -System eingebaut werden. Das Signal der oktaedrischen AlO_6 -Einheiten bei -11 ppm kann amorphen Aluminiumphosphat-Phasen zugeordnet werden.⁵⁰

^{27}Al -CP-MAS-Untersuchungen

In Abbildung 24 sind die Spektren der ^{27}Al -CP-MAS-NMR-Experimente dargestellt. Bei allen drei Proben ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 54 ppm zu erkennen. Dieses Signal kann tetraedrischen AlO_4 -Einheiten zugeordnet werden, die Wasserstoffatome bzw. Wasser in ihrer unmittelbaren Umgebung aufweisen.

Die Proben mit Wasserglas K2 zeigen eindeutig zwei unterschiedlich starke Signale bei ca. 54 ppm und -11 ppm. Damit liegen Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft der AlO_6 sowie der AlO_4 -Einheiten vor. Dabei fällt auf, dass die Intensitätsverhältnisse von AlO_4 zu AlO_6 zwischen K2A30 und K2B30 umgekehrt zueinander vorliegen. Bei K2A30 ist das Signal bei 54 ppm deutlich stärker ausgeprägt. Bei K2B30 ist das Signal bei -11 ppm etwas stärker als bei der AlO_4 -Einheit. Im Falle von Probe K1A30 ist jedoch nur ein Signal bei ca. 54 ppm zu beobachten, d.h. in diesem Fall befinden sich keine Protonen in Nachbarschaft zu den AlO_6 -Einheiten.

Durch die Zuordnung der tetraedrischen AlO_4 -Einheiten zu aluminosilikatischen Phasen ist ein Einfluss der chemischen Verschiebung der Q^n -Einheiten im ^{29}Si -NMR-Experimenten zu erwarten. Zudem sollte beim Vorliegen von hydratisierten oktaedrisch koordinierten Aluminiumphosphat-Phasen eine Zuordnung der Protonensignale mit den entsprechenden Phosphorsignalen gefunden werden können.

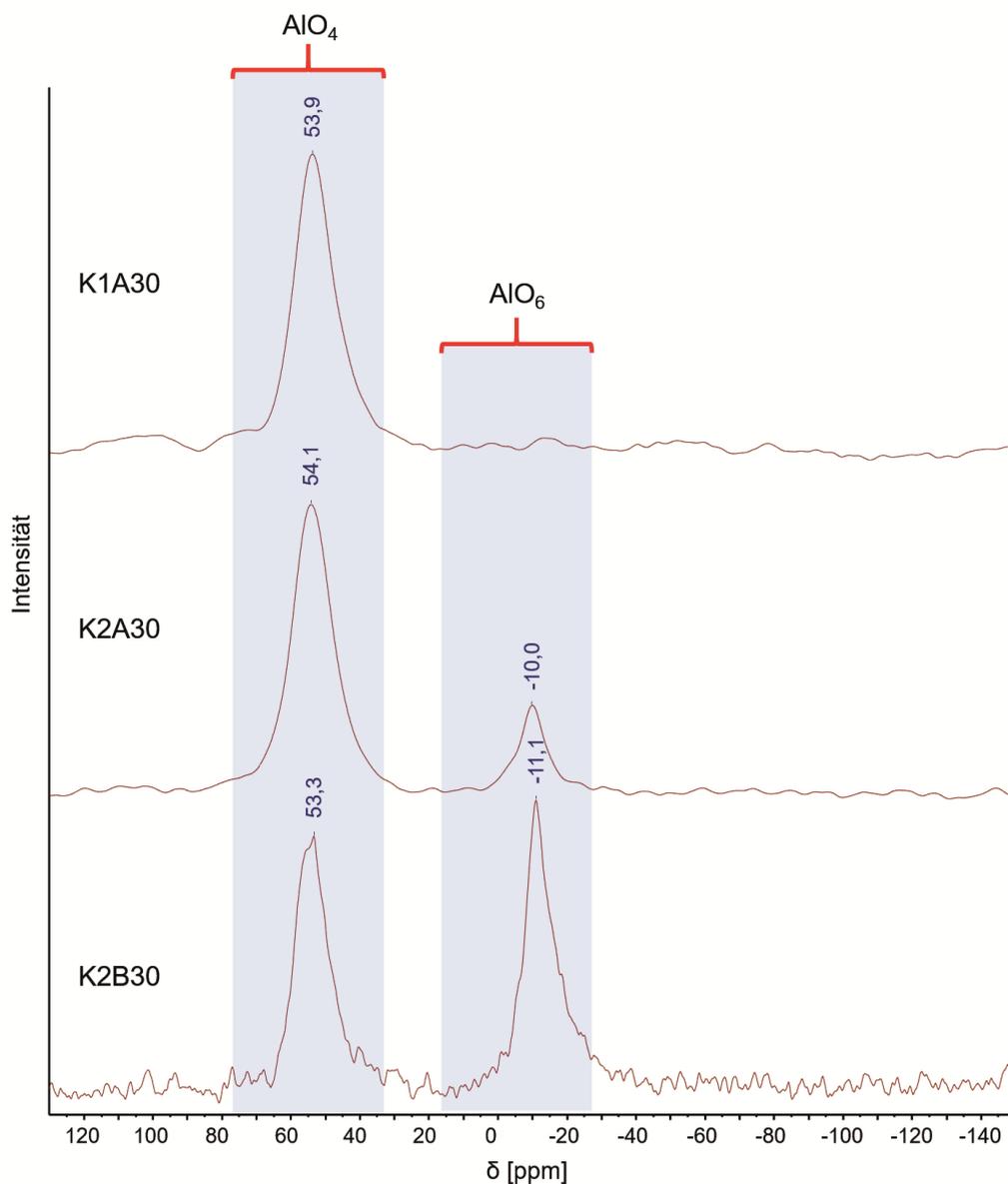


Abbildung 24: ^{27}Al -CP-MAS NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei Raumtemperatur, MAS-Frequenz: 5 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{27}Al bei 104,3 MHz, CP-Kontaktzeit von 0,8 ms, Entkopplungsfeldstärke von 70 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM15, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

^{29}Si -MAS-Untersuchungen

In Abbildung 25 sind die stark überlagerten Signale im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 dargestellt. Die ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchung von silikatischen Materialien führt aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des NMR-aktiven ^{29}Si -Isotops und der geringen Empfindlichkeit des Kerns zu einer starken Verbreiterung der Signale, die oft nicht mehr getrennt aufgelöst werden können.

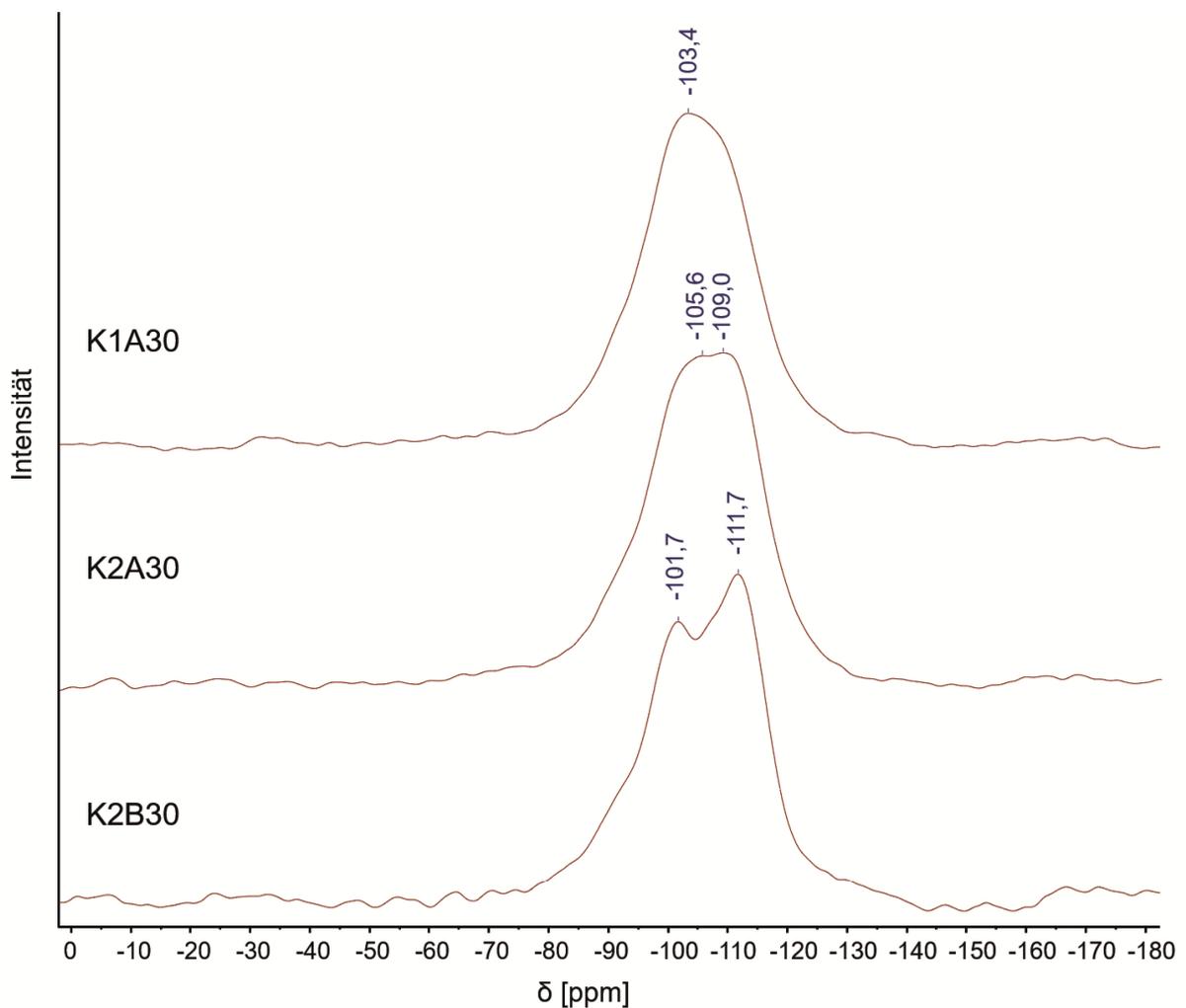


Abbildung 25: ^{29}Si -MAS NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz und 300 K.

Zudem besitzen amorphe Silizium-Spezies sehr lange longitudinale Relaxationszeiten (ca. 200 bis 10000 s), was insbesondere in der Festkörper-NMR-Spektroskopie zu extrem langen Messzeiten führt.

Es sind bei allen drei Proben breite Signale von ca. -80 ppm bis ca. -140 ppm zu sehen. Ansatzweise lassen sich Doppelbanden im Falle von Probe K2A30 bei ca. -106 und -109 ppm erkennen. Im Falle von K2B30 ist eine überlagerte Doppelbande bei ca. -102 ppm und bei -112 ppm zu erkennen. Um die überlagerten Signale korrekt zu separieren und die Information über den vorliegenden Koordinationsgrad der Silikat-Einheiten zu bewerten, wurde für das weitere Auswerten der Spektren das Prinzip der Entfaltung (engl.: deconvolution) herangezogen (siehe Abbildung 26-28).

Entfaltung der ^{29}Si -MAS NMR Spektren

Bei einer Entfaltung wird eine Kurve aus überlagerten Signalen mathematisch durch eine möglichst minimale Anzahl an Einzelkurven berechnet, die durch ihre Überlagerung den experimentellen Kurvenverlauf korrekt beschreiben.

Die Entfaltung wurde im Bereich des grün markierten Rechtecks vorgenommen. Die dunkelrote Linie entspricht dabei der gemessenen Kurve, die dunkelblauen Kurven stehen für die durch die Entfaltung aufgelösten ^{29}Si -Signale, die pinkfarbene Kurve entspricht dem berechneten Kurvenverlauf der Überlagerung der separierten Einzelsignale und die rote Kurve ist die Differenzkurve zwischen dem gemessenen und dem durch Überlagerung der Einzelsignale berechneten Kurvenverlauf, die als Maß für die Güte der Entfaltung herangezogen werden kann.

Die Entfaltung des ^{29}Si -MAS NMR Spektrums von Probe K1A30 in Abbildung 26 zeigt vier Signale bei den chemischen Verschiebungen -97, -102, -109 und -113 ppm. In Abbildung 27 sind bei Probe K2A30 drei Signale bei den chemischen Verschiebungen -95, -101 und -111 ppm zu beobachten. Ein ähnliches Bild ergibt das Spektrum von K2B30 in Abbildung 28. Es sind vier Signale bei den chemischen Verschiebungen von -95, -101, -107 und -113 ppm zu erkennen.

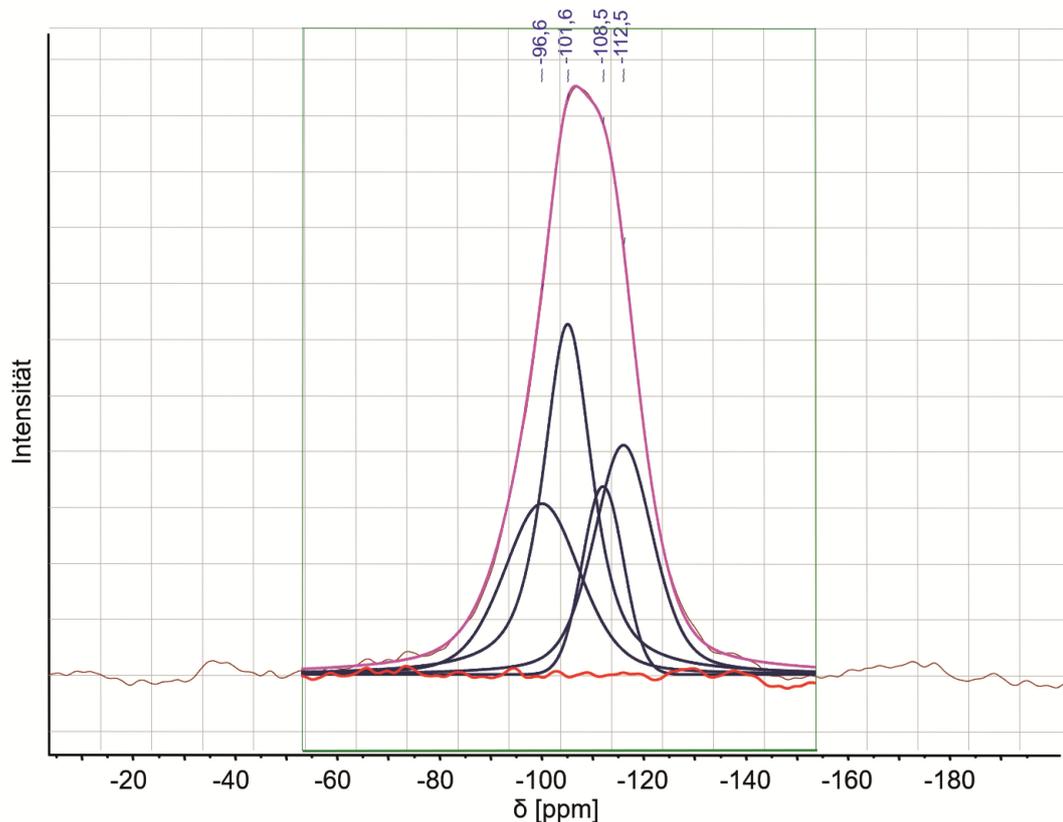


Abbildung 26: Entfaltung des ^{29}Si -MAS-NMR Spektrums der Probe K1A30 bei Raumtemperatur, MAS-Frequenz: 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.

Entsprechend der chemischen Verschiebungen der Q^n -Einheiten liegen hierbei Q^3 und Q^4 vor. Gleiches gilt für K1A30 mit vier Signalen bei -97, -102, -109 und -113 ppm. Durch einen Vergleich mit Literaturdaten der chemischen Verschiebung von Silikaten in ^{29}Si -NMR-Experimenten lassen sich die Signale bei ca. -108 und -112 ppm den Q^3 - und Q^4 -Einheiten zuordnen. Die Signale bei ca. -95 und -101 ppm sind jedoch für rein silikatische Strukturen deutlich Tieffeld, d.h. zu größeren ppm-Werten, verschoben. Diese Tieffeld-Verschiebung kommt durch den Einfluss von tetraedrisch koordinierten AlO_4 -Einheiten innerhalb alumosilikatischer Strukturen zustande.

Gemäß der Regel nach Löwenstein dürfen tetraedrisch koordinierte AlO_4 -Einheiten innerhalb eines silikatischen Netzwerkes nur über SiO_4 -Tetraeder in der sekundären Koordinations-sphäre verknüpft sein, wodurch eine vorliegende Al-O-Al-Bindung nicht möglich ist.⁵¹ Thomas et al. konnten bei Untersuchungen an Zeolithen feststellen, dass die chemischen Verschiebungen der Q^n -Einheiten durch den Einfluss des Aluminiums

in der sekundären Koordinationssphäre des Siliziums in Si-O-Al-Bindungen zu einer Tieffeld-Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum führen.⁵²

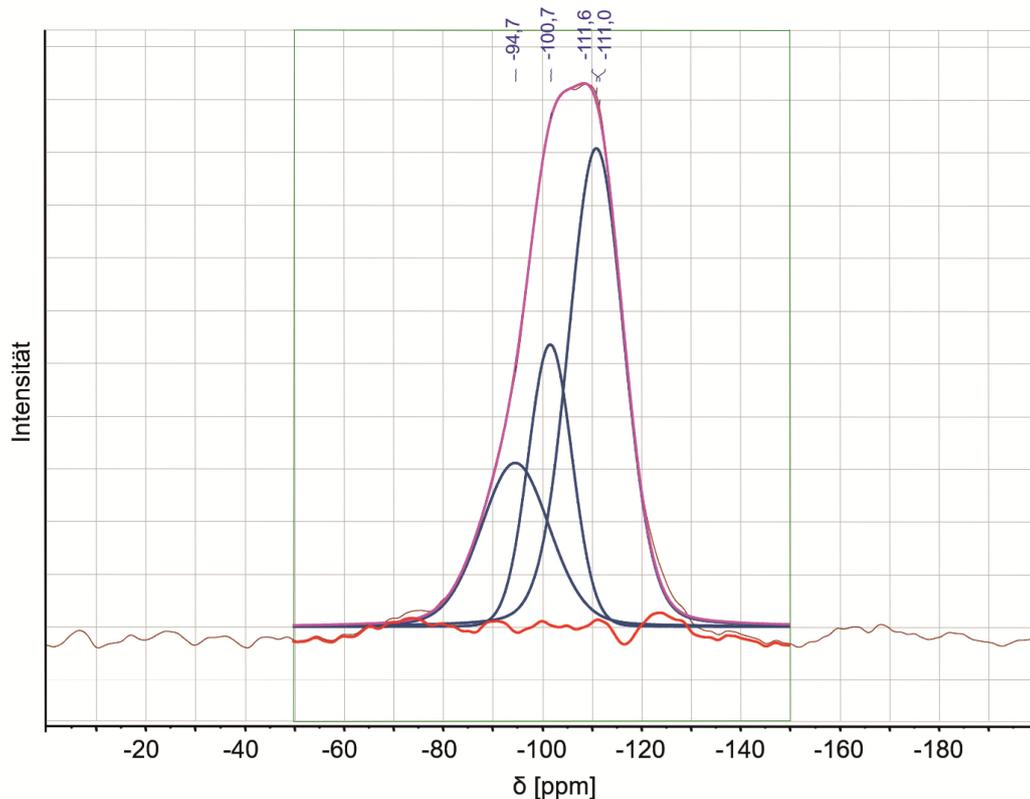


Abbildung 27: Entfaltung des ^{29}Si -MAS NMR Spektrums der Probe K2A30 bei Raumtemperatur, MAS-Frequenz: 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.

In Tabelle 15 sind die Signale aus den ^{29}Si -NMR-Experimenten der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 den jeweiligen Q^n -Einheiten alumosilikatischer Phasen zugeordnet. Aus den Integralen der jeweiligen Signale wurden die Verhältnisse der Q^n -Einheiten zueinander bestimmt. Bei allen drei Proben fehlen Hinweise auf Q^0 , Q^1 und Q^2 -Einheiten.

Ein Vergleich mit den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der getrockneten Wassergläser (Abbildung 21) zeigt, dass der Koordinationsgrad der chemischen Härtung der Wassergläser mit Aluminium-Metaphosphaten gegenüber der Trocknung deutlich höher liegt. Es fällt jedoch auf, dass bei den Proben K2A30 und K2B30 das Intensitätsmaximum bei Q^4 liegt, wohingegen bei K1A30 die höchste Intensität bei Q^3 bei ca. -102 ppm auftritt.

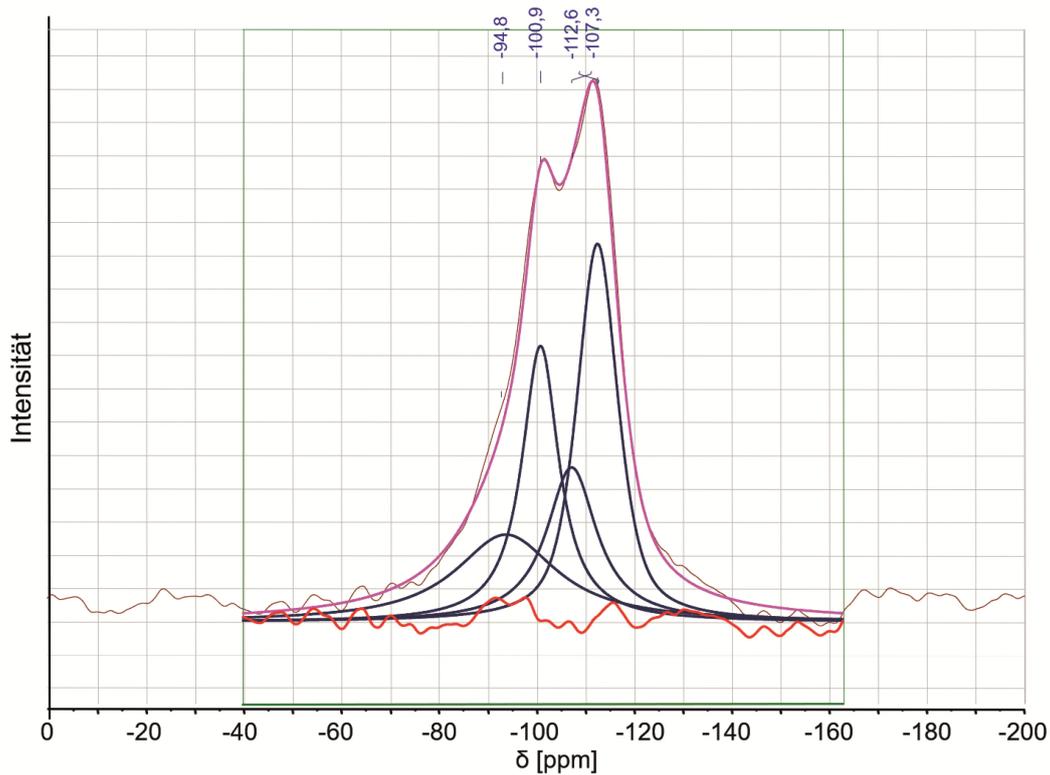


Abbildung 28: Entfaltung des ^{29}Si -MAS-NMR Spektrums der Probe K2B30 bei Raumtemperatur, MAS-Frequenz: 5 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 79,5 MHz bei 300 K.

Probe	Intensitätsverhältnisse der Signale			
	Q ⁴ (Al ³) Q ³ (Al ¹) bei -95 ppm	Q ³ Q ⁴ (Al ²) bei -101 ppm	Q ⁴ (Al ¹) bei -108 ppm	Q ⁴ bei -112 ppm
K1A30	1,8	2,9	1	2,2
K2A30	1	1	0	2,4
K2B30	2,6	1	5,8	3,8

Tabelle 15: Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu Qⁿ-Gruppen nach Thomas et al., 1983.⁵² Darstellung deren Intensitätsverhältnisse bei den Proben K1A30, K2A30 und K2B30.

^{29}Si -CP-MAS-Untersuchungen

In Abbildung 29 sind die ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren dargestellt. Der Verlauf der Spektren der drei Proben ist sehr ähnlich. Es ist bei allen drei Proben ein sehr schmales Signal bei ca. -71 ppm und ein breites Signal, teilweise überlagert, bei ca. -101 ppm zu erkennen.

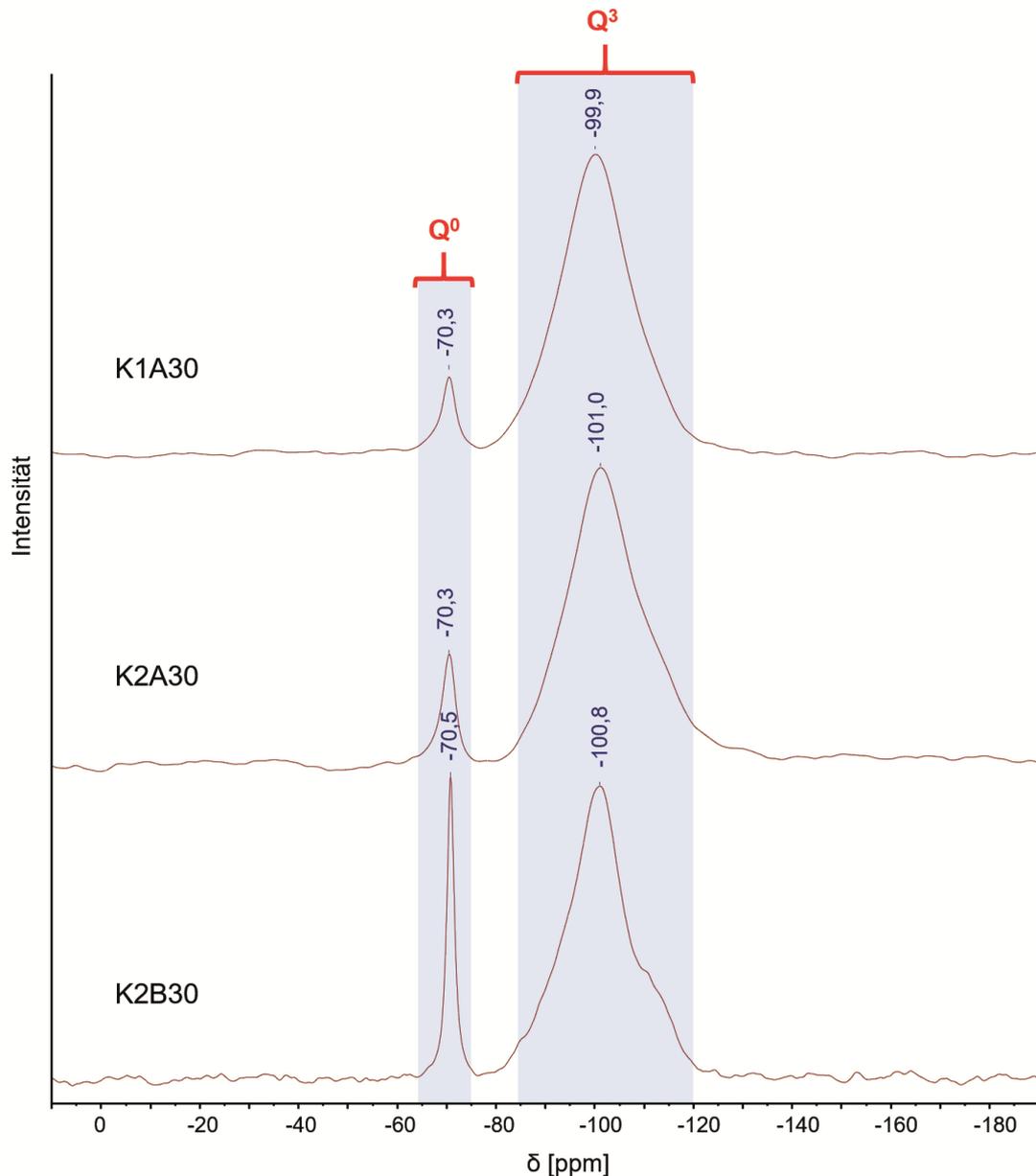


Abbildung 29: ^{29}Si -CP-MAS NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 5 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{29}Si bei 79,5 MHz, CP-Kontaktzeit von 6,5 ms, Entkopplungsfeldstärke von 70 kHz, Entkopplungssequenz = BB, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

Das Signal bei -101 ppm lässt sich eindeutig der Q³-Einheit zuordnen. Das Signal bei -71 ppm liegt im Bereich für Q⁰-Gruppen. Aus den Entfaltungen der ²⁹Si-NMR-Experimente wurden keine Anzeichen für vorliegende Q⁰-Gruppen gefunden. Zusätzlich ist dieses sehr schmale Signal recht untypisch für amorphe silikatische Strukturen. Es könnte auf geringe Mengen an teilkristallinen (jedoch trotzdem röntgenamorphen) hydratisierten Silikat-Phasen zurückgeführt werden, welche jedoch in keiner anderen Messung beobachtet werden konnten.

³¹P-MAS-Untersuchungen

In Abbildung 30 sind die ³¹P-MAS-NMR-Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 dargestellt. In den ersten beiden Spektren sitzt das Hauptsignal bei ca. -52 ppm und entspricht der chemischen Verschiebung des Phosphorkerns des Aluminium-Tetrametaphosphat-Härters.¹⁹ Weiterhin sind eine Vielzahl an Signalen im Bereich von ca. 2 bis -24 ppm zu beobachten.

Bei Probe K2B30 liegen die ³¹P Signale des Aluminium-Hexametaphosphat-Härters bei den chemischen Verschiebungen von -38, -39 und -45 ppm. Die Phosphat-Tetraeder liegen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor und haben drei verschiedene Positionen innerhalb der Einheitszelle (vgl. Anhang, S. 132 ff), wodurch es zu den drei verschiedenen Phosphor-Signalen im ³¹P-MAS-NMR-Spektrum kommt.

Entsprechend der Qⁿ-Einheiten in Phosphaten lassen sich die Signale bei 1,5 und -1,5 Q⁰-Einheiten zuordnen und entsprechen damit ortho-Phosphat-Strukturen. Das Signal bei ca. 6,5 ppm lässt sich nicht klar einordnen, da es zwischen Q⁰ und Q¹ liegt. Das Signal bei -10 ppm gehört zu den Q¹-Gruppen, die in kettenförmigen Phosphat-Strukturen, z.B. als Di-, Tri-, Oligo- und Polyphosphaten, vorliegen. Die Signale im Bereich von ca. -19 bis -25 ppm stehen typischerweise für Q²-Gruppen, die in vernetzten und cyclischen Phosphaten vorkommen. Die Q⁰-Gruppen bei 1,5 und -1,5 ppm lassen sich dem kristallinen Kaliumdihydrogenphosphat, KH₂PO₄, das Signal bei -10 ppm bisher unbekanntem linearen Phosphat-Strukturen und die Signale im Bereich von -19 bis -25 ppm dem kristallinen Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat, K₄P₄O₁₂ • H₂O zuordnen. Das Signal bei der chemischen Verschiebung von -7 ppm ist entweder einer ortho-Phosphat-Struktur oder einer linearen Phosphat-Struktur zuzuschreiben.

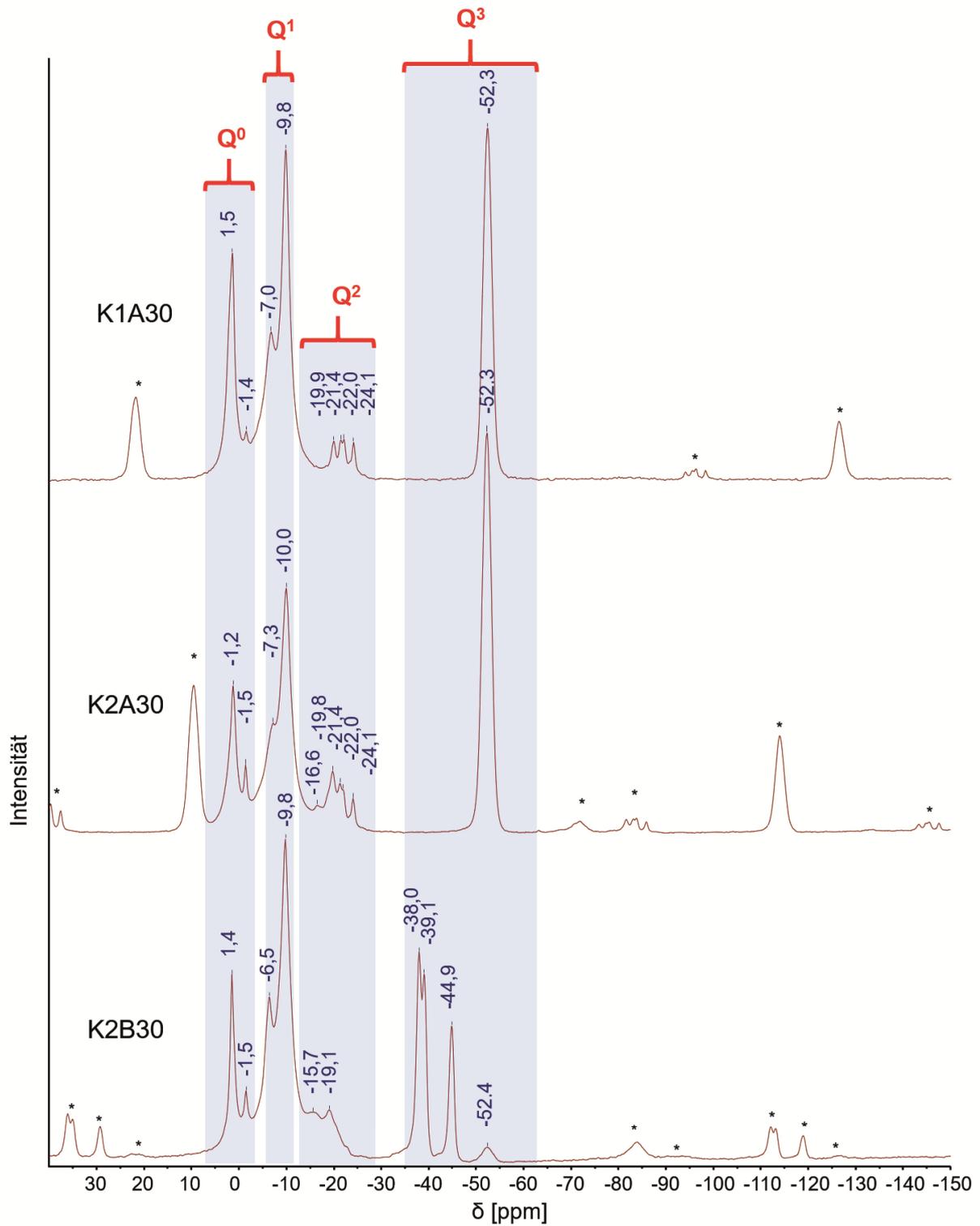


Abbildung 30: ^{31}P -MAS-NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 162,0 MHz und 300 K.

^{31}P -CP-MAS-Untersuchungen

In Abbildung 31 sind die Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 aus den ^{31}P -CP-MAS-NMR-Experimenten zu sehen. Das stärkste Signal liefert bei allen Proben das Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. -1 ppm.

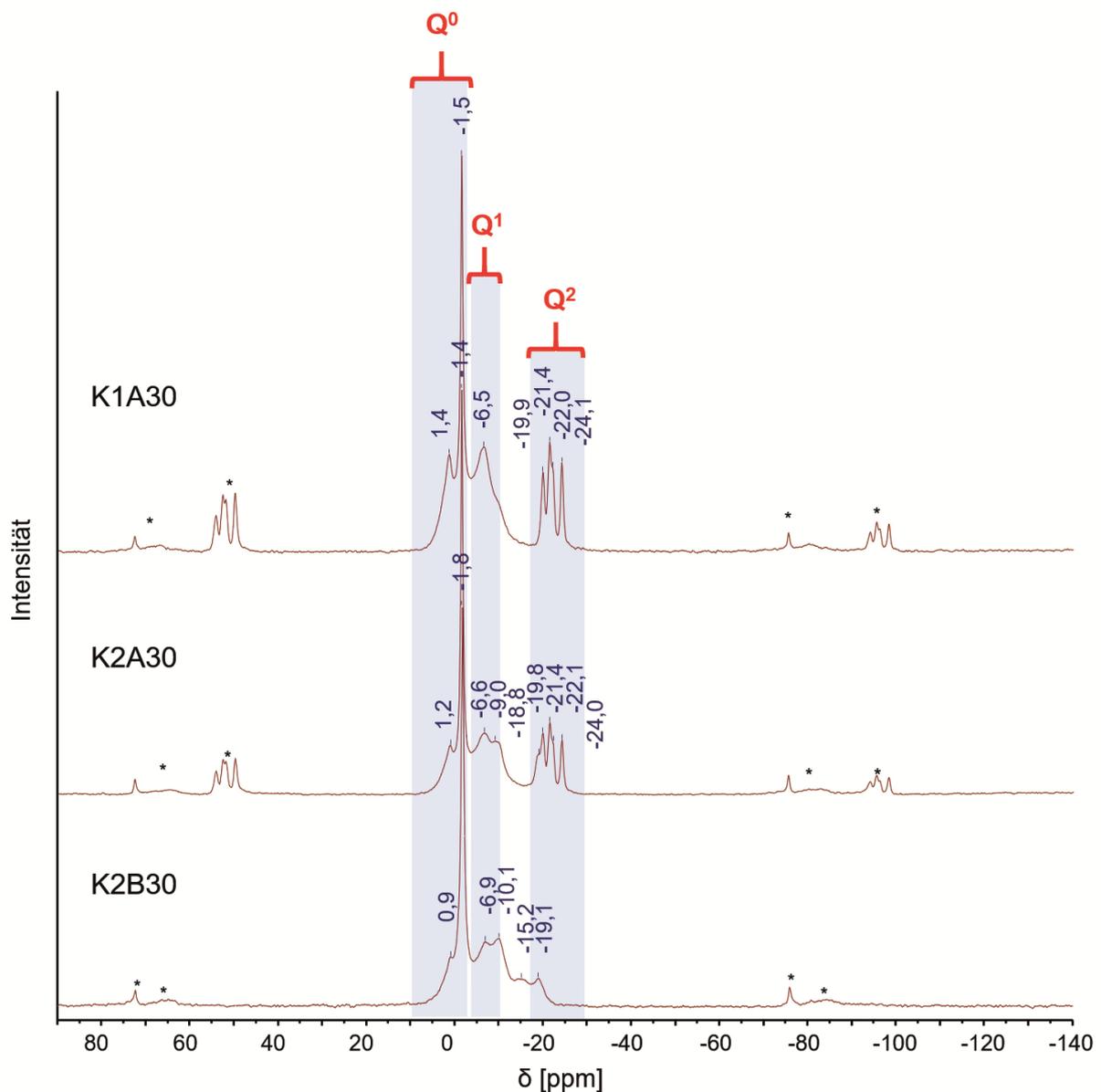


Abbildung 31: ^{31}P -CP-MAS-NMR Spektrum der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke von 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

Da das Signal sehr schmal ist, ist davon auszugehen, dass es sich um eine kristalline Verbindung handelt, die Protonen in ihrer Nachbarschaft hat. Dieses Signal kann dem kristallinen Kaliumdihydrogenphosphat aus der XRD-Untersuchung zugeordnet werden. Die Signalschar aus vier Signalen im Bereich von ca. -22 bis -19 ppm liegt nur bei den Proben K1A30 und K2A30 vor. Die Intensitätsverhältnisse bei beiden Spektren sind sehr ähnlich. Diese Phosphor-Signale können aufgrund der vier unterschiedlichen Phosphorpositionen innerhalb der Einheitszelle (vgl. Anhang, S. 133) dem kristallinen Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat $K_4P_4O_{12} \cdot 2 H_2O$ zugeordnet werden.

Alle Phosphor-Signale, mit Ausnahme der eingesetzten Aluminium-Metaphosphate, der ^{31}P -MAS-NMR-Experimente sind in den Kreuzpolarisationsuntersuchungen zu finden. Damit liegen die bei der chemischen Härtung gebildeten phosphorhaltigen Phasen entweder als Hydrat-Phasen oder mit Wasser in der näheren Umgebung vor. Die breiten Signale im Bereich von -6 bis -10 ppm zeigen teilweise Überlagerungen von einzelnen Peaks.

1H -MAS-Untersuchungen

In Abbildung 32 sind die 1H -MAS-NMR Spektren der Proben K1A30, K2A30 sowie K2B30 dargestellt. Es ist jeweils ein starkes Signal bei ca. 5 ppm zu erkennen. Eine sehr schwach ausgeprägte Schulter ist bei ca. 1 ppm bei allen drei Proben zu beobachten. Bei den Proben mit dem Härter Aluminium-Tetrametaphosphat ist zusätzlich eine breite, aber schwach ausgebildete Schulter bei ca. 12 ppm zu beobachten. Aufgrund der Signale in den CP-MAS Spektren von ^{27}Al , ^{29}Si und ^{31}P müssen mehrere, unterschiedliche Protonensignale vorliegen.

Entsprechend den ^{29}Si und 1H Untersuchungen an Natrium-Wassergläsern durch Li et al. lässt sich das starke Protonensignal bei ca. 5 ppm den 1H -Signalen der Q^2 und Q^3 -Einheiten der kondensierten Wassergläser zuordnen.⁵³

Die Wasserstoffatome aus den ^{27}Al -CP-MAS Signalen der Proben K1A30 und K2A30 bei ca. -11 ppm deuten auf Protonen in der Umgebung von oktaedrisch koordinierten AlO_6 -Strukturen hin.

Da die oktaedrischen AlO_6 -Signale neben den eingesetzten wasserfreien Edukten in amorphe Aluminiumphosphat-Strukturen zu finden sind, wurden für die weitere Zuordnung der Protonensignale zweidimensionale ^1H - ^{31}P -CP-MAS-Korrelationsuntersuchungen durchgeführt, speziell für die weitere Klärung der beiden Signale bei 1 ppm und 12 ppm.

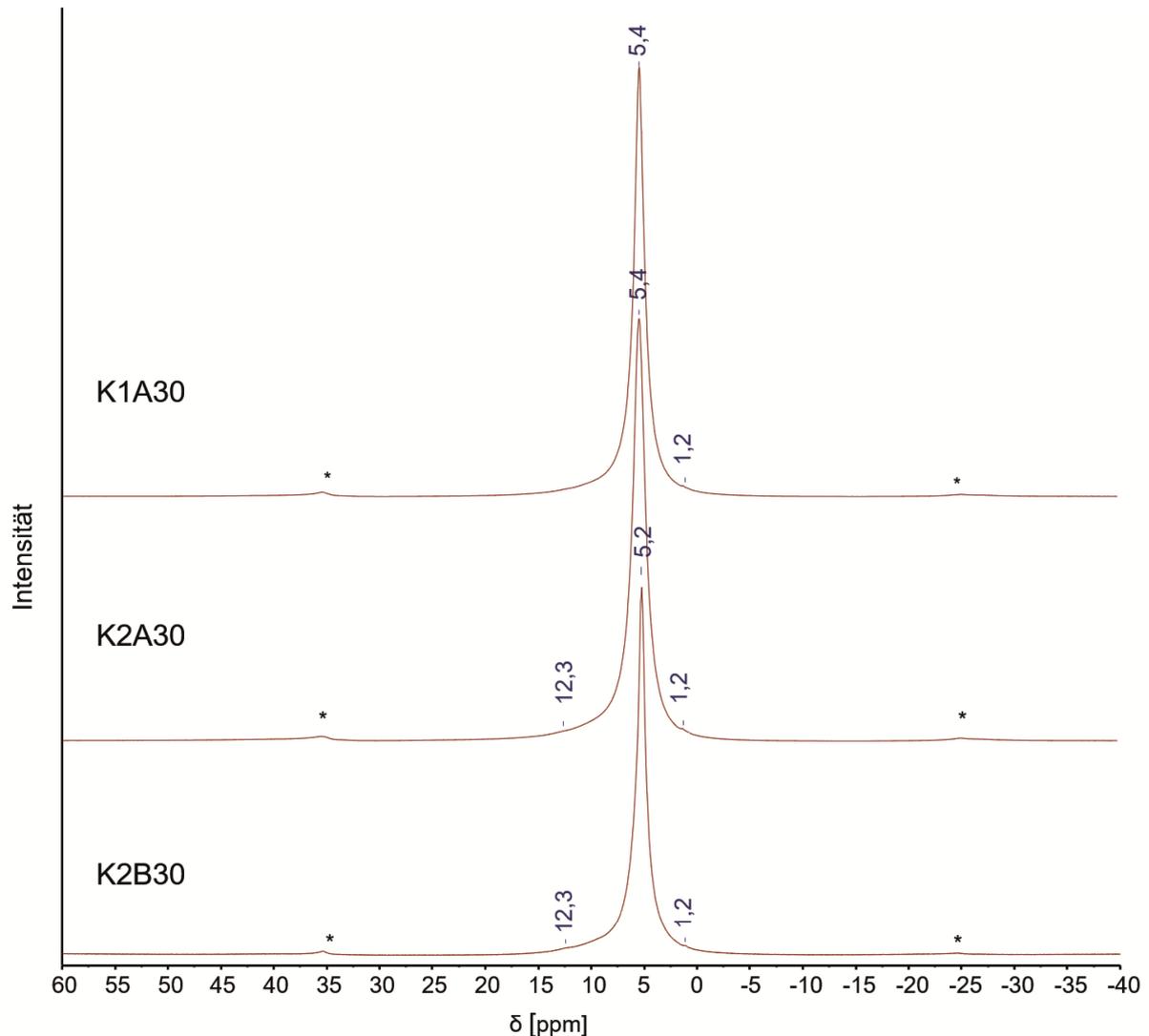


Abbildung 32: Protonen-Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei einer Resonanzfrequenz von 400,1 MHz und 300 K.

2-D-Messungen ^1H - ^{31}P -CP-MAS

In Abbildung 33 ist das 2-dimensionale ^1H - ^{31}P -CP-MAS Korrelationsspektrum für K1A30 zu sehen. Die chemische Verschiebung des Protonenspektrums (Ordinate) ist gegen die chemische Verschiebung des ^{31}P -CP-Signals (Abszisse) aufgetragen.

Bei den chemischen Verschiebungen von 1,5 (Q^0) und -6 ppm (zwischen Q^0 und Q^1) liegt eine schwache Korrelation mit dem Protonensignal bei ca. 5,5 ppm vor. Damit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Q^0 -Signal bei 1,5 ppm um das Kaliumdihydrogenphosphat handelt. Dieses ist dem stärksten CP-MAS-Signal bei ca. -1,5 ppm zuzuordnen, was mit dem Protonensignal bei ca. -8,5 und -13 ppm korreliert. Die Protonensignale konnten aufgrund der starken Überlagerung mit dem Hauptsignal bei ca. 5 ppm nur begrenzt im 1H -MAS-Spektrum gesehen werden. Das Signal bei 1,5 ppm kann amorphen, hydratisierten Aluminiumphosphat-Phasen mit oktaedrisch koordinierten AlO_6 -Einheiten zugeordnet werden. Diese Aluminium-phosphat-Phasen müssen aufgrund des Q^0 -Signals als ortho-Phosphate vorliegen.

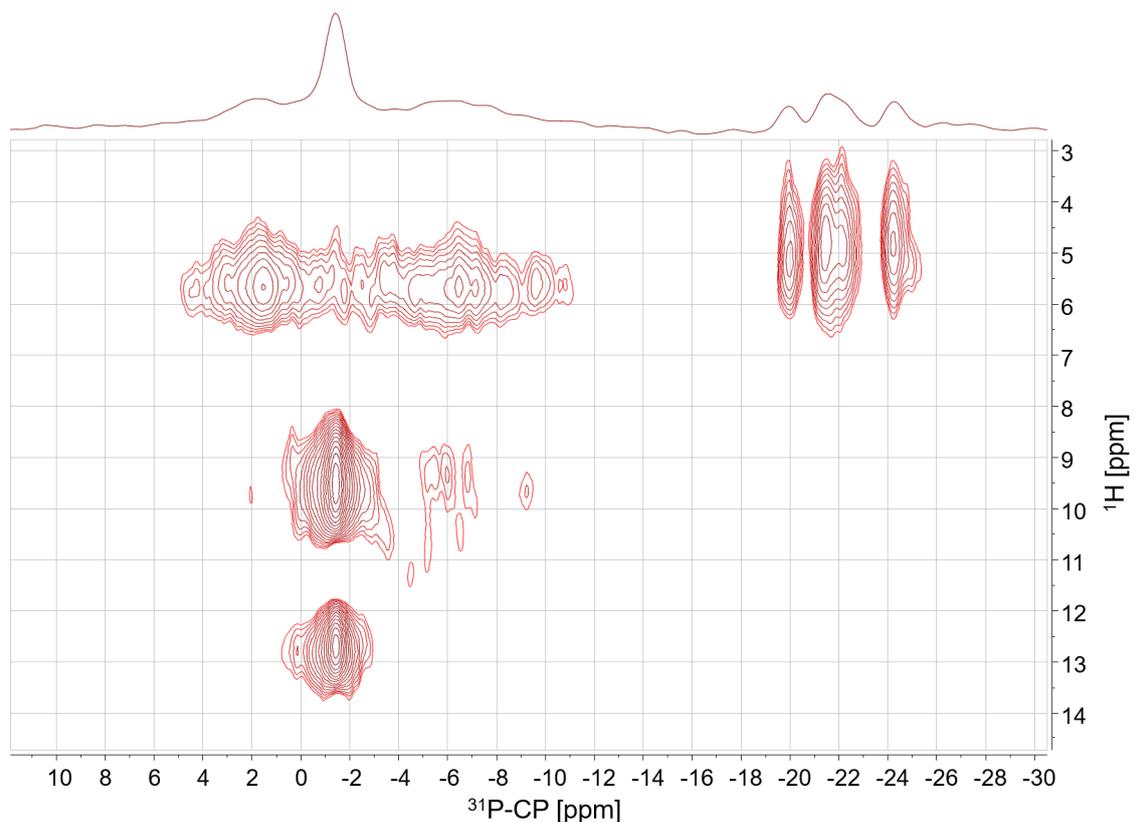


Abbildung 33: 1H - ^{31}P -CP-2D-MAS NMR Spektrum der Probe K1A30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für 1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke von 55 kHz, Entkopplungs-sequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

Die CP-Signale des Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrats, $K_4P_4O_{12} \cdot 2 H_2O$, korrelieren mit den Protonensignalen bei ca. 5 ppm. In Abbildung 34 sind die Untersuchungen an Probe K2A30 dargestellt. Das zweidimensionale Korrelationspektrum ist nahezu identisch zur Probe K1A30.

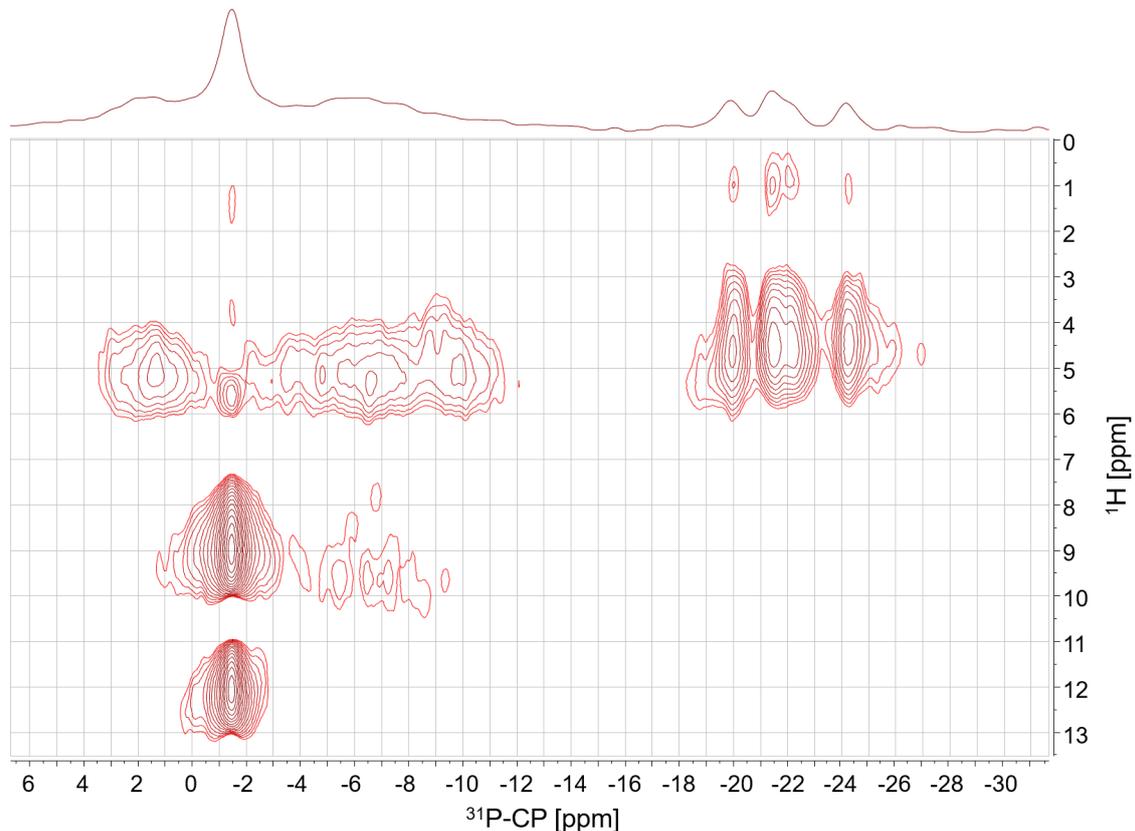


Abbildung 34: 1H - ^{31}P -CP-2D-MAS NMR Spektrum der Probe K2A30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für 1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke von 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

In Abbildung 35 ist das Korrelationsspektrum von K2B30 dargestellt. Durch das Fehlen des Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrats liegen nur Korrelationen zwischen den ^{31}P -CP-Signalen im Bereich von 4 bis -22 ppm vor. Analog zu den Untersuchungen der Proben mit dem Aluminium-Tetrametaphosphat-Härter lassen sich bei ca. 1,5 ppm die amorphen, hydratisierten Aluminium-ortho-Phosphate erkennen, die mit dem Protonensignal bei ca. 4,5 ppm korrelieren. Die breiten CP-Signale zwischen -6 und -19 ppm zeigen eine schwache Korrelation zu den Protonensignal bei 8 und 12 ppm, was die Existenz verschieden stark hydratisierter Phosphatstrukturen mit Q^1 und teilweise Q^2 -Bausteinen belegt.

Dabei handelt es sich um lineare und verknüpfte Phosphat-Strukturen, die aus der Depolymerisation der cyclischen Metaphosphat-Strukturen entstehen.

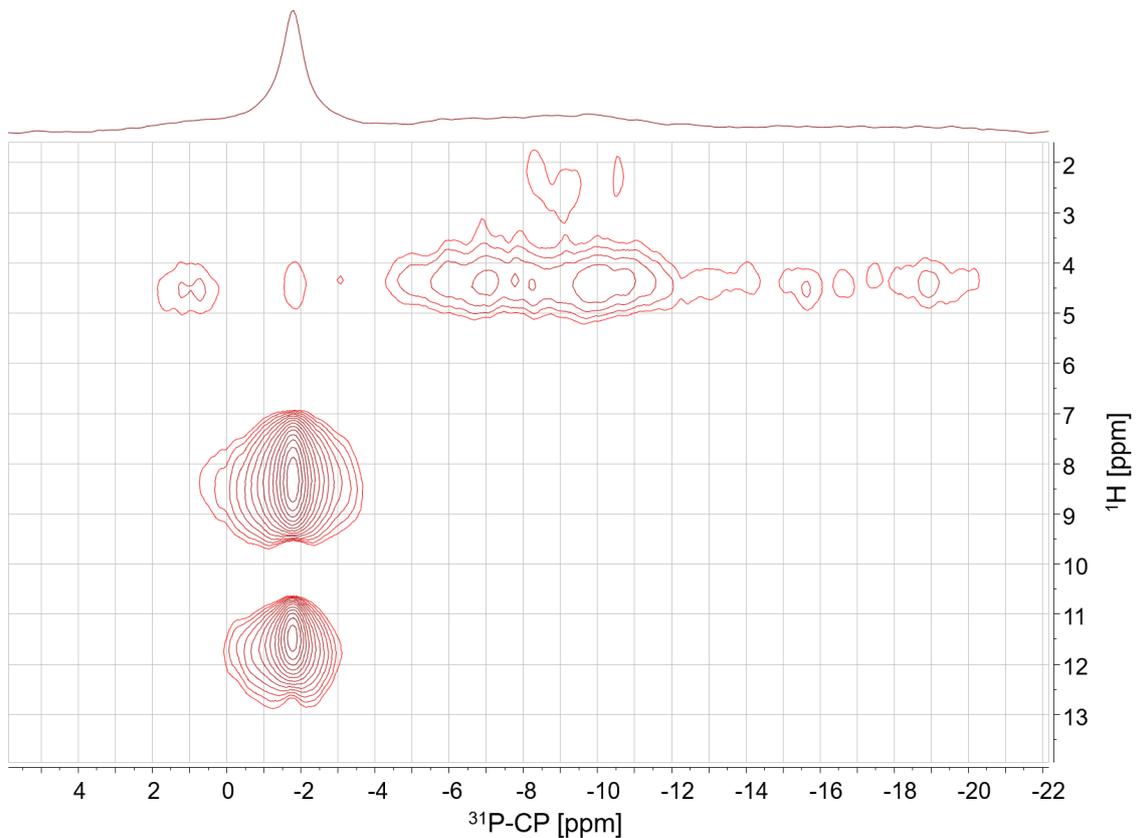


Abbildung 35: ^1H - ^{31}P -CP-2D-MAS NMR Spektrum der Probe K2B30 bei 12 kHz. Gemessen bei Resonanzfrequenzen für ^1H bei 400,1 MHz und ^{31}P bei 162,0 MHz, CP-Kontaktzeit von 1 ms, Entkopplungsfeldstärke von 55 kHz, Entkopplungssequenz = TPPM20, CP-Feldstärke lineare Rampe 50-100%, bei 300 K.

4.1.4. Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie, ATR-IR Wassergläser

In Abbildung 36 sind die ATR-IR-Spektren der beiden Wassergläser K1 und K2 dargestellt. Der Kurvenverlauf beider Spektren ist nahezu identisch. Bei K1 ist jedoch eine kleine Bande bei ca. 930 cm^{-1} zusätzlich zu erkennen. Die Zuordnung der Banden erfolgte entsprechend Literaturdaten nach Gaggiano et al. (siehe Tabelle 14).⁵⁴

Das Signal bei ca. 1100 cm^{-1} entspricht dabei der Valenzschwingung der Si-OH-Bindung. Die Absorptionsbande bei ca. 980 cm^{-1} lässt sich der Q^4 -Einheit zuordnen. Bei ca. 930 cm^{-1} liegt die Q^2 -Gruppe und bei 890 cm^{-1} ist die Q^1 -Gruppe zu erkennen. Bei beiden Wassergläsern konnte kein eindeutiges Signal einer Q^3 -Gruppe, welches im Bereich von 1040 bis 1050 cm^{-1} liegen müsste, festgestellt werden. Es wird angenommen, dass auch Q^3 -Gruppen bei der Trocknung der Kalium-Wassergläser vorliegen, da durch die thermische Kondensation Hinweise von Q^4 -Gruppen zu finden sind und demzufolge auch Q^3 entstehen sollten.

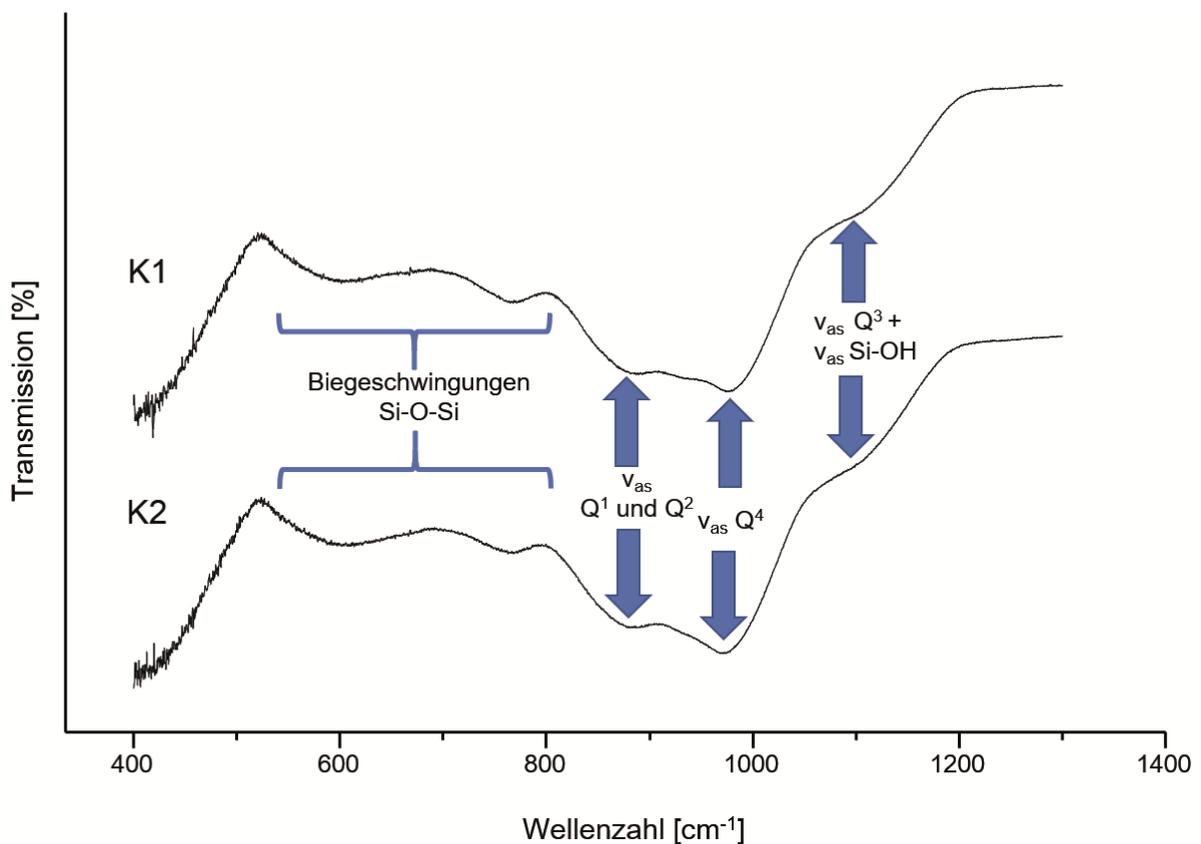


Abbildung 36: ATR-IR-Spektrum der beiden vorgetrockneten Wassergläser K1 und K2, bei 298 K.

<i>Wellenzahl [cm⁻¹]</i>	<i>Zuordnung</i>
800	δ Si-O
850-855	v Si-O-4NBO (Q ⁰)
898-920	v Si-O-3NBO (Q ¹)
938-953	v Si-O-2NBO (Q ²)
1040-1050	v Si-O-NBO (Q ³)
985-1003	v Si-O-Si (Q ⁴)
1093-1120	v Si-OH
1150-1165	v ₁ Si-O
1200-1212	v ₂ Si-O

Tabelle 16: Position der Absorptionsbanden von Silikaten bei FTIR-Untersuchungen. Tabelle erstellt nach Gaggiano et al., 2013.⁵⁴

Es ist davon auszugehen, dass die Absorptionsbande durch die Q³-Gruppen durch das breite Signal der Si-OH-Bindung überlagert ist und somit nicht getrennt aufgelöst werden konnte.

In Abbildung 37 sind die ATR-IR-Spektren der reinen Aluminium-Metaphosphat-Härter Al₄(P₄O₁₂)₃ (A-Typ), Al₂P₆O₁₈ (B-Typ) sowie der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 dargestellt. Dabei sind die Schwingungsmodi den jeweiligen Absorptionsbanden nach Literaturdaten zugeordnet.⁵⁵ Das Spektrum von Aluminium-Tetrametaphosphat zeigt eine ausgeprägte Doppelbande im Bereich von ca. 1260 bis ca. 1310 cm⁻¹, die der asymmetrischen PO₂-Valenzschwingung der cyclischen P₄O₁₂-Struktur zugeordnet werden kann. Die drei Absorptionsbanden im Bereich von ca. 1000 bis 1100 cm⁻¹ können den symmetrischen PO₂- und den asymmetrischen PO₃-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die Bande bei 810 cm⁻¹ entspricht der asymmetrischen P-O-P Biegeschwingung. Die beiden Banden im Bereich von ca. 700 bis 750 cm⁻¹ entsprechen den symmetrischen Biegeschwingungen der P-O-P-Gruppen. Die Bande bei ca. 730 cm⁻¹ entspricht der Valenzschwingung der Al-O-P-Bindung. Die Banden unterhalb von 600 cm⁻¹ lassen sich den asymmetrischen Deformationsschwingungen der PO₂-Gruppen zuordnen.

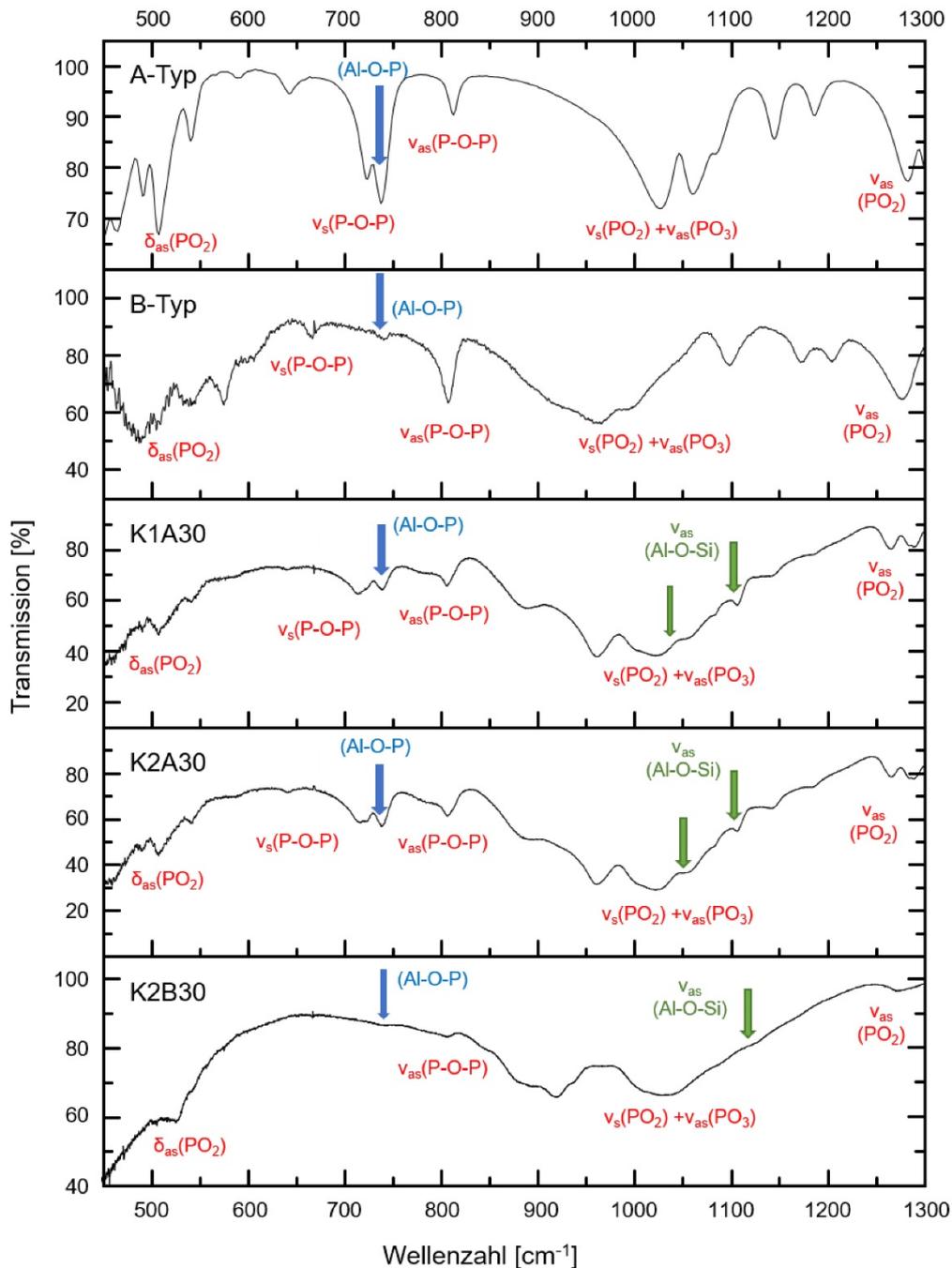


Abbildung 37: ATR-IR-Spektren der reinen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat (A-Typ) und Aluminium-Hexametaphosphat (B-Typ) sowie die Proben K1A30, K2A30 und K2B30 bei Raumtemperatur.

Das ATR-IR-Spektrum von Aluminium-Hexametaphosphat (B-Typ) zeigte eine breite Absorptionsbande bei ca. 1280 cm^{-1} und eine Bande bei 1200 cm^{-1} entsprechend der asymmetrischen PO_2 -Valenzschwingungen cyclischer Phosphate.

Die Banden bei 1100 und 1170 cm^{-1} sind den symmetrischen PO_2 sowie den asymmetrischen PO_3 -Valenzschwingungen zuzuordnen. Die sehr breiten und überlagerten Banden im Bereich von 850 bis 1050 sind den asymmetrischen Biegeschwingungen der P-O-P-Gruppen zuzuordnen. Die Absorptionsbanden bei 660, 745 und 805 cm^{-1} entsprechen den symmetrischen Biegeschwingungen der P-O-P-Gruppen. Die Bande bei ca. 730 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung der Al-O-P-Bindung. Die Banden unterhalb von 630 cm^{-1} haben ihren Ursprung in den asymmetrischen Deformationsschwingungen der PO_2 -Gruppen.

Die Spektren der Proben K1A30 und K2A30 mit Aluminium-Tetrametaphosphat als Härter zeigen einen fast identischen Verlauf. Der Großteil der Absorptionsbanden lässt sich dem eingesetzten Härter Aluminium-Tetrametaphosphat zuordnen. Auffällig ist eine starke Verschiebung der symmetrischen PO_2 - und der asymmetrischen PO_3 -Valenzschwingungen sowie der Doppelbande durch die asymmetrische PO_2 -Valenzschwingung der cyclischen Phosphat-Struktur um bis zu 50 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Diese Verschiebung lässt sich durch eine starke Überlagerung der Valenzschwingungen der Phosphat-Einheiten mit den verschiedenen Valenzschwingungsmodi durch die der Silikat-Struktur erklären.

Es sind bei beiden Proben zwei neue Signale bei ca. 1020 und 1110 cm^{-1} zu beobachten. Beide Banden können neu entstandenen Al-O-Si-Valenzschwingungen zugeordnet werden, die eine Bildung alumosilikatischer Phasen belegen.⁵⁶ Die Bande bei ca. 730 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung der Al-O-P-Bindung. Diese ist bei beiden Proben deutlich ausgeprägt und lässt sich dem nicht vollständig umgesetzten Härter zuordnen. Analog zu den Proben K1A30 und K2A30 lassen sich im Spektrum der Probe K2B30 nahezu alle Absorptionsbanden dem eingesetzten Härter zuordnen.

Ebenfalls ist eine starke Verschiebung der breiten Banden der symmetrischen PO_2 - sowie den asymmetrischen PO_3 -Valenzschwingung um ca. 50 cm^{-1} hin zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten.

Auffällig sind die nur schwach ausgeprägten Absorptionsbanden gegenüber den Spektren mit Aluminium-Tetrametaphosphat als Härter, besonders im Bereich 1100 bis 1300 cm^{-1} . Daraus lässt sich schließen, dass der eingesetzte Härter Aluminium-Hexametaphosphat deutlich stärker abgebaut wurde als das Aluminium-Tetrametaphosphat in den Proben K1A30 und K2A30.

Die nur sehr schwach ausgebildete Bande bei ca. 1120 cm^{-1} kann einer Al-O-Si-Valenzschwingung zugeordnet werden, was in der Entstehung alumosilikatischer Phasen begründet ist. Die Bande bei ca. 730 cm^{-1} der Valenzschwingung der Al-O-P-Bindung ist als schwach ausgeprägte Schulter zu erkennen.

4.1.5. Raman-Spektroskopie

In Abbildung 38 sind die Raman Spektren der reinen Aluminium-Metaphosphat-Härter Aluminium-Tetrametaphosphat (A-Typ) und Aluminium-Hexametaphosphat (B-Typ) dargestellt. Die Zuordnung der jeweiligen Schwingungen wurde anhand veröffentlichten Literaturdaten vorgenommen, die in Tabelle 17 zusammengefasst sind.⁵⁷

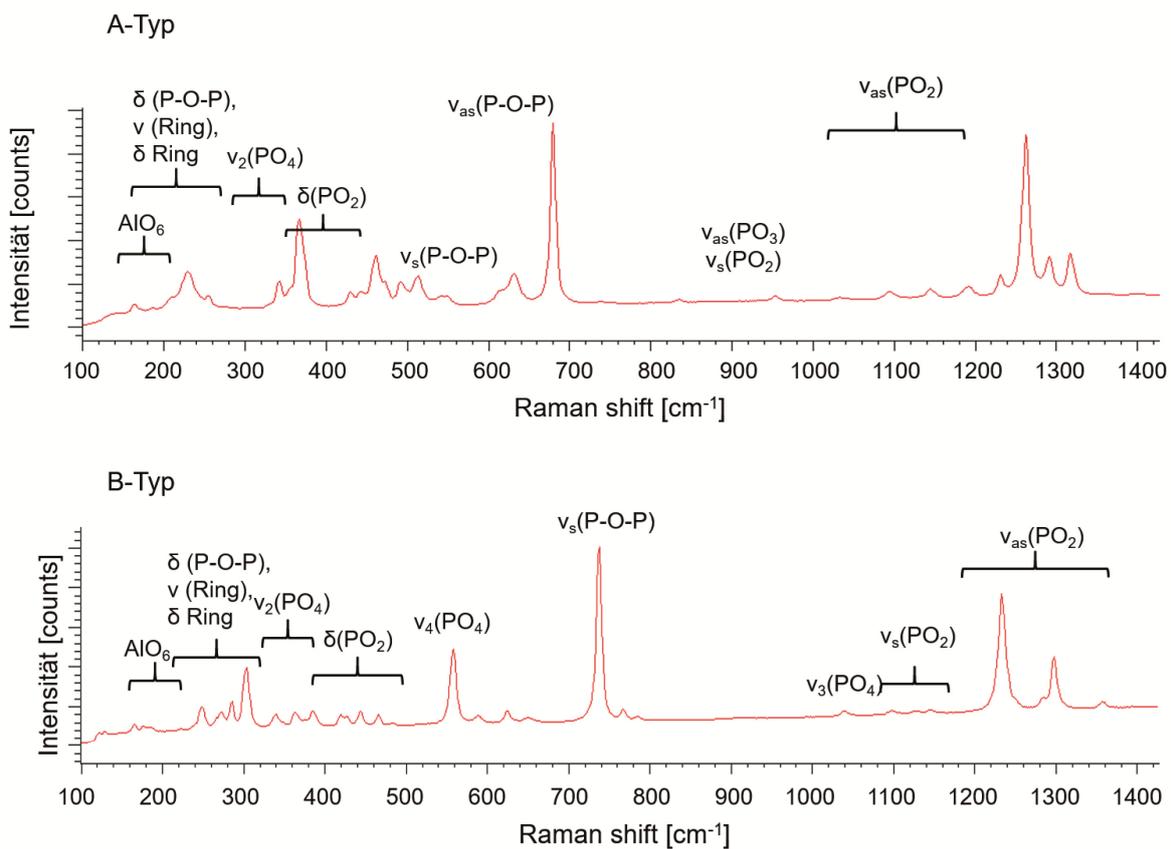


Abbildung 38: Raman-Spektren vom reinen Härter $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ (A-Typ) und $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (B-Typ) mit Zuordnung der Schwingungsmodi, bei 298 K.

Die Raman Spektren zeigen die verschiedenen Valenzschwingungen der PO₂-Einheiten im Bereich von ca. 1300 bis 360 cm⁻¹. Daneben sind die Valenz- und Deformationsschwingungen der Phosphat-Ringe sowie der oktaedrisch koordinierten Al-O-Gruppen im Bereich von ca. 180 bis 330 cm⁻¹ zu erkennen. Bei Probe Al₄(P₄O₁₂)₃ zeigen sich zusätzlich die symmetrischen (P-O-P)- und die asymmetrischen (P-O-P)-Valenzschwingungen bei ca. 640 cm⁻¹ bzw. bei 680 cm⁻¹. Bei Probe Al₂P₆O₁₈ fehlen diese, jedoch sind bei ca. 560 cm⁻¹ und 1040 cm⁻¹ die Valenzschwingungen ν_4 bzw. ν_3 für die PO₄-Einheiten zu erkennen.

Gruppe	A-Typ	B-Typ
$\nu_{as}(PO_2)$	1180-1340 cm ⁻¹	1200-1365 cm ⁻¹
$\nu_s(PO_2),$ $\nu_{as}(PO_3)$	1050-1150 cm ⁻¹	1090-1160 cm ⁻¹
$\nu_3(PO_4)$	---	1045 cm ⁻¹
$\nu_{as}(P-O-P)$	680 cm ⁻¹	---
$\nu_s(P-O-P)$	600-650 cm ⁻¹	745 cm ⁻¹
$\nu_4(PO_4)$	---	560 cm ⁻¹
$\delta(PO_2)$	400-500 cm ⁻¹	400-500 cm ⁻¹
$\nu_2(PO_4)$	340-400 cm ⁻¹	330-400 cm ⁻¹
$\delta(P-O-P),$ $\nu(Ring),$ $\delta(Ring)$	200-300 cm ⁻¹	240-320 cm ⁻¹

Tabelle 17: Übersicht und Lage der Schwingungsmodi für die reinen Härter Al₄(P₄O₁₂)₃ und Al₂P₆O₁₈ aus den Raman Spektren. Tabelle erstellt nach John et al., 2000 und Dammak et al., 2008.⁵⁷

In Abbildung 39 sind die Raman-Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 dargestellt. Bei allen drei Proben sind neben den Absorptionsbanden des verwendeten Härters Schwingungen bei einem Raman shift von ca. 640 bis 660 cm⁻¹ zu erkennen. Diese lassen sich der Valenzschwingung der Si-O-Si und der Si-O-Al-Bindung zuordnen, wobei beide Schwingungen eine identische Lage im Raman Spektrum aufweisen. Zusätzlich zeigt sich bei allen drei Spektren eine Bande bei ca. 780 cm⁻¹, die der T-O-T-Bindung zuzuordnen ist.

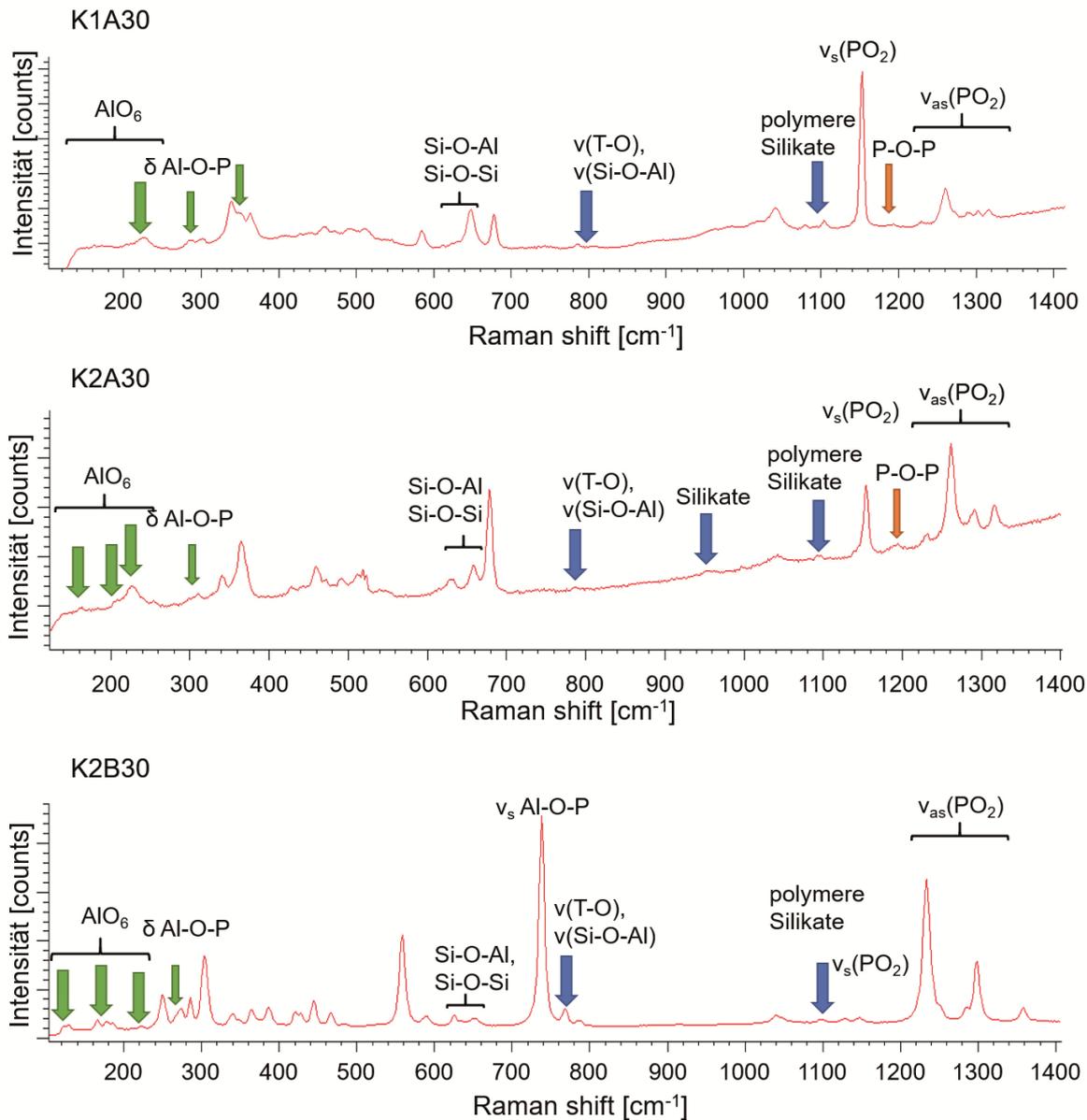


Abbildung 39: Raman-Spektren der Proben K1A30, K2A30 und K2B30 mit Zuordnung der jeweiligen Schwingungsmodi, bei 298 K.

Dabei steht das T für tetraedrisch koordinierte Si-O-Si bzw. Al-O-Si sowie Al-O-Al-Verknüpfungen. Neben den oktaedrischen Al-O Schwingungen im Bereich von ca. 160 bis 240 cm^{-1} sind Deformationsschwingungen für Al-O-P bei Probe K1A30 und K2B30 bei ca. 270 bis 280 cm^{-1} zu erkennen. Bei Probe K1A30 und K2A30 zeigen sich bei ca. 1180 cm^{-1} Valenzschwingungen für P-O-P-Bindungen, die bei K2B30 fehlen.

Beim Vergleich des Spektrums von K2A30 mit dem des eingesetzten $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ist festzustellen, dass neben den vorliegenden Banden für das Edukt im Bereich von ca. 1150 cm^{-1} eine sehr starke Bande neugebildet wird, welche der symmetrischen PO_2 -Schwingung zugeordnet werden kann. Weiterhin ist das Auftreten zusätzlicher Banden bei ca. 650 cm^{-1} sowie bei ca. 520 cm^{-1} und ca. 300 cm^{-1} erkennbar. Im Falle von K1A30 sind zusätzlich Banden bei 1040 cm^{-1} sowie 590 cm^{-1} und ca. 300 cm^{-1} zu erkennen. Der Vergleich zwischen dem Spektrum von $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ mit K2B30 zeigt ein nahezu identisches Spektrum. Einzig eine Intensitätsverhältnisänderung bei der Doppelbande im Bereich von ca. 620 bis 650 cm^{-1} fällt auf.

4.1.6. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie REM/EDX

In den Abbildungen 40 bis 45 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen der Probenreihe K1AXX (K1A10, K1A20, K1A30) und K2AXX (K2A10, K2A20, K2A30) aus den Biegefestigkeitsuntersuchungen in 25-facher Vergrößerung dargestellt. Die grünen Ringe markieren dabei die transkristallinen Spaltbrüche durch die Quarzkörner. Innerhalb der Probenreihe K1AXX liegen viele dieser Spaltbrüche vor, die relativ homogen innerhalb der Probe verteilt sind.

Mit zunehmendem Anteil des Aluminium-Tetrametaphosphat-Härters steigt die Anzahl an transkristallinen Spaltbrüchen. Der restliche Teil der Bruchfläche zeigt den Kohäsionsbruch durch die Bindermatrix sowie den Adhäsionsbruch an der Grenzfläche zwischen Quarzkörnung und Bindermatrix. Letzteres ist insbesondere an der freien Kornkontur der Quarzkörner sowie durch die Negativabdrücke der Körner der gegenüberliegenden Bruchseite erkennbar.

Mit der Zunahme des Härters nimmt der Anteil der sichtbaren Kornkonturen ab und das Gefüge wirkt dichter gepackt. Weiterhin sind Porenräume entlang der Bruchfläche zu erkennen, die mit steigendem Härteranteil mengenmäßig zunehmen, sich im Durchmesser jedoch deutlich verkleinern. In Abbildung 43 bei K2A10 ist zu erkennen, dass der Anteil an transkristallinen Spaltbrüchen durch die Quarzkörnern sehr gering ist.

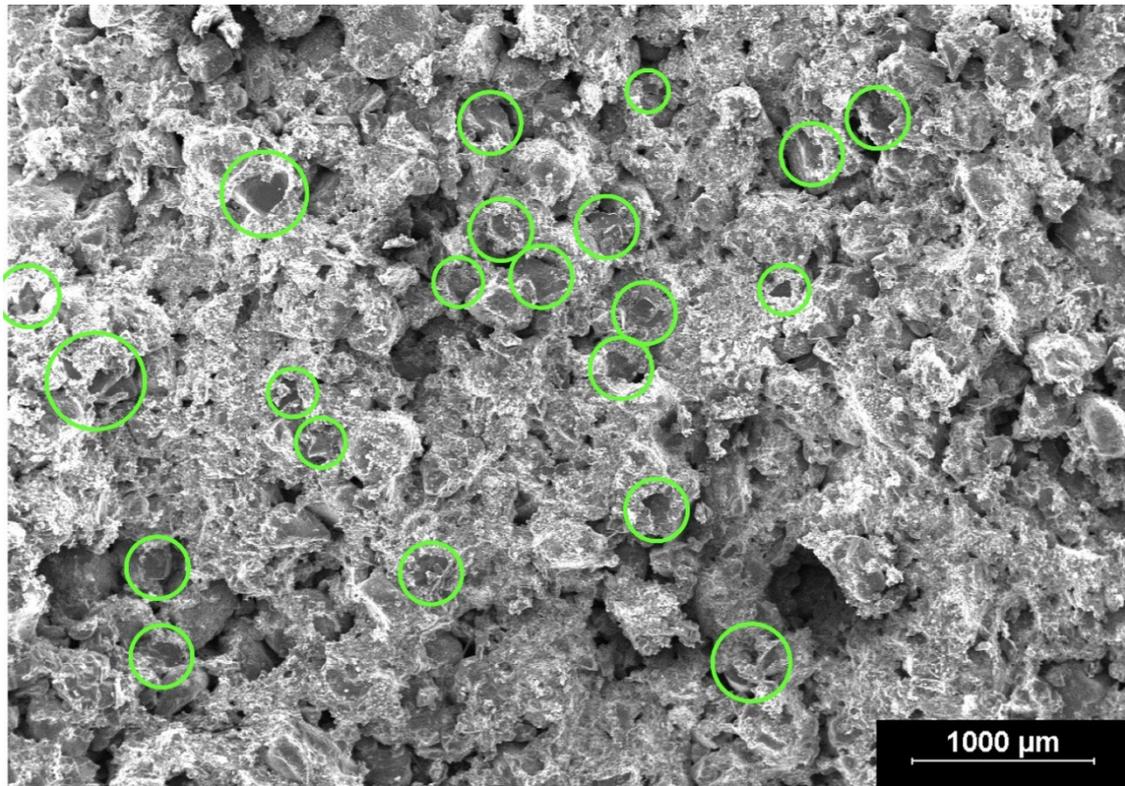


Abbildung 40: REM-Aufnahme der Probe K1A10 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

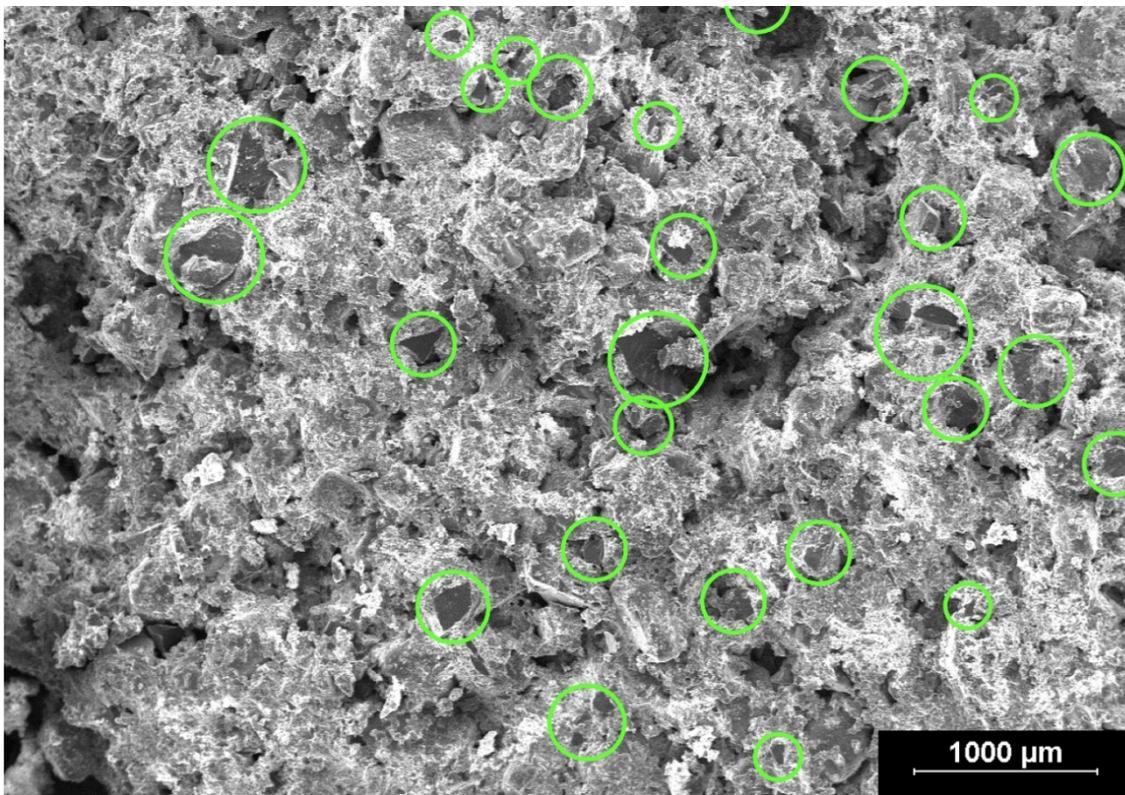


Abbildung 41: REM-Aufnahme der Probe K1A20 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

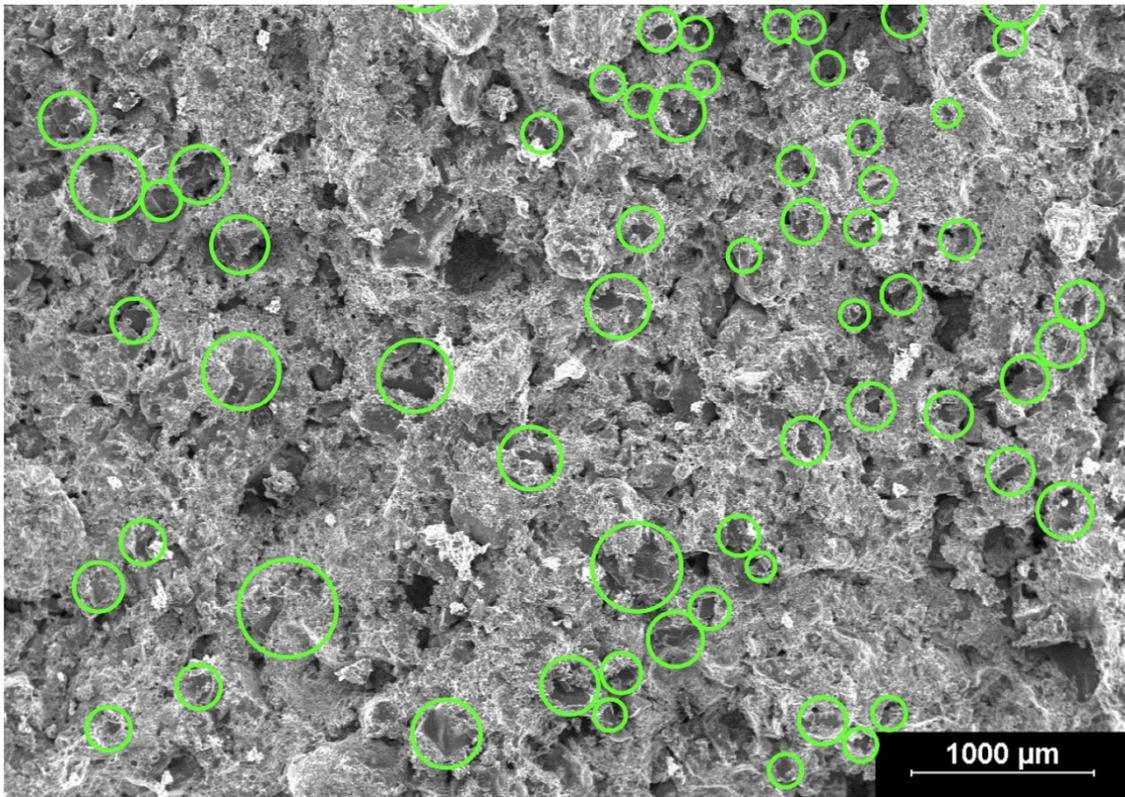


Abbildung 42: REM-Aufnahme der Probe K1A30 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

Das Gefüge wirkt sehr dicht mit deutlich sichtbaren Kornkonturen und reliefartigen Vertiefungen durch die Körneroberfläche der gegenüberliegenden Bruchfläche. Weiterhin sind Kohäsionsbrüche durch die Bindermatrix erkennbar. Mit dem zunehmendem Aluminium-Tetrametaphosphat-Härtergehalt nimmt die Menge an transkristallinen Kornbrüchen bei Probe K2A20 deutlich zu (Abbildung 44).

Die sichtbaren Kornkonturen und die Vertiefungen scheinen ähnlich zu K2A10 vorzuliegen, jedoch kann eine Abnahme der Gefügedichte beobachtet werden. Dies ist insbesondere durch die Zunahme der Poren sehr deutlich erkennbar. Bei Probe K2A30 (Abbildung 45) nimmt die Anzahl an transkristallinen Spaltbrüchen nur geringfügig weiter zu. Das Gefüge wirkt deutlich weniger dicht gepackt, was an der Zunahme an Poren zu erkennen ist. Die Menge an sichtbaren Kornkonturen und der entsprechenden Vertiefungen durch die Gegenseite sind hier am höchsten. Auch treten nur sphärische Porenräume mit einem Durchmesser von etwa 500 µm auf.

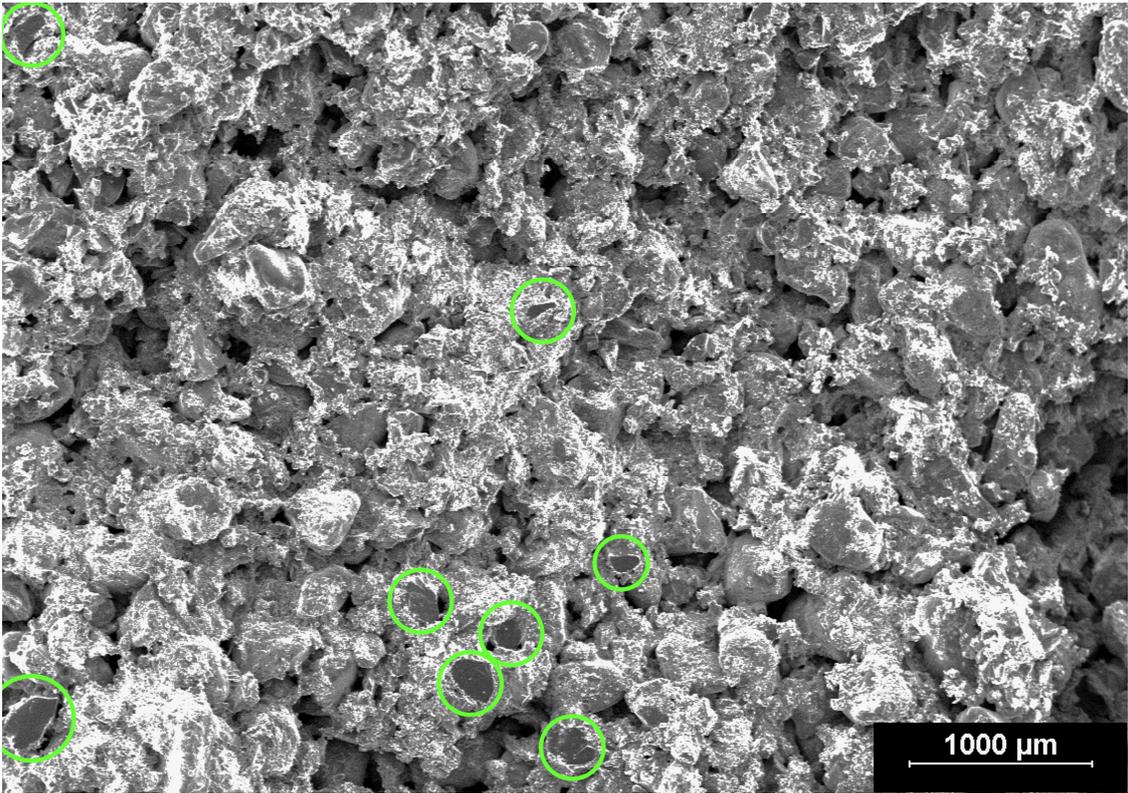


Abbildung 43: REM-Aufnahme der Probe K2A10 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

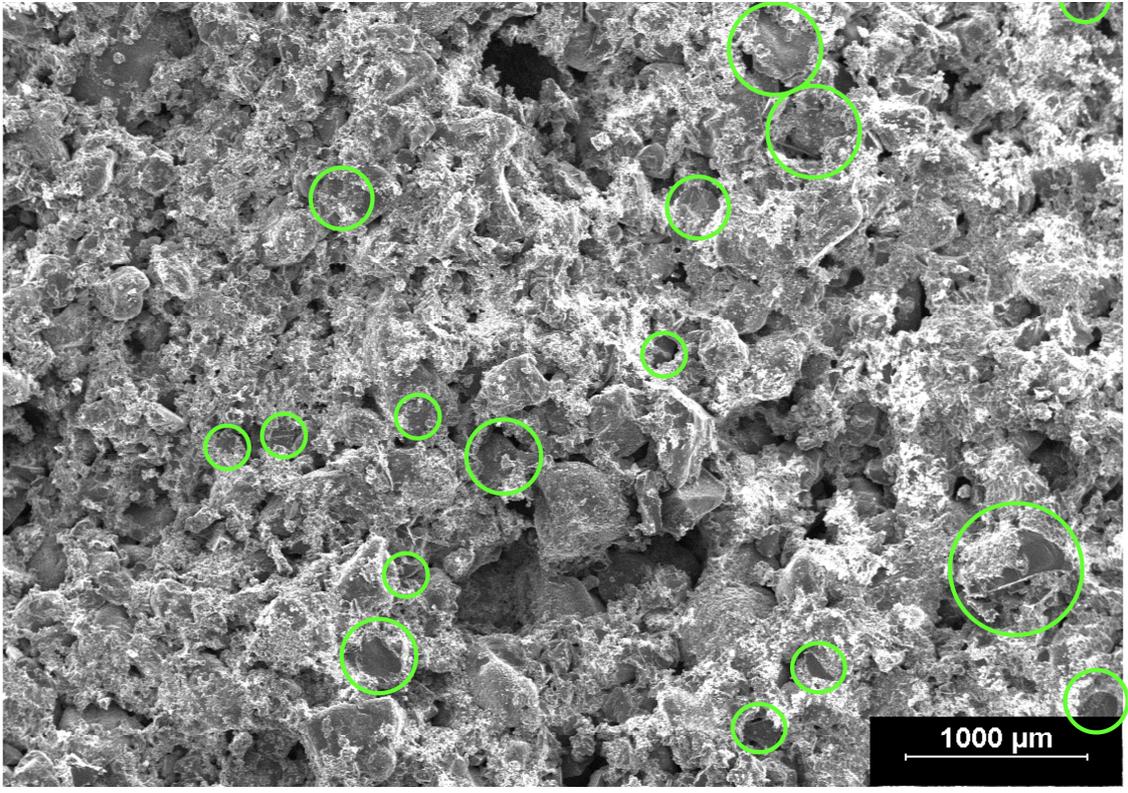


Abbildung 44: REM-Aufnahme der Probe K2A20 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

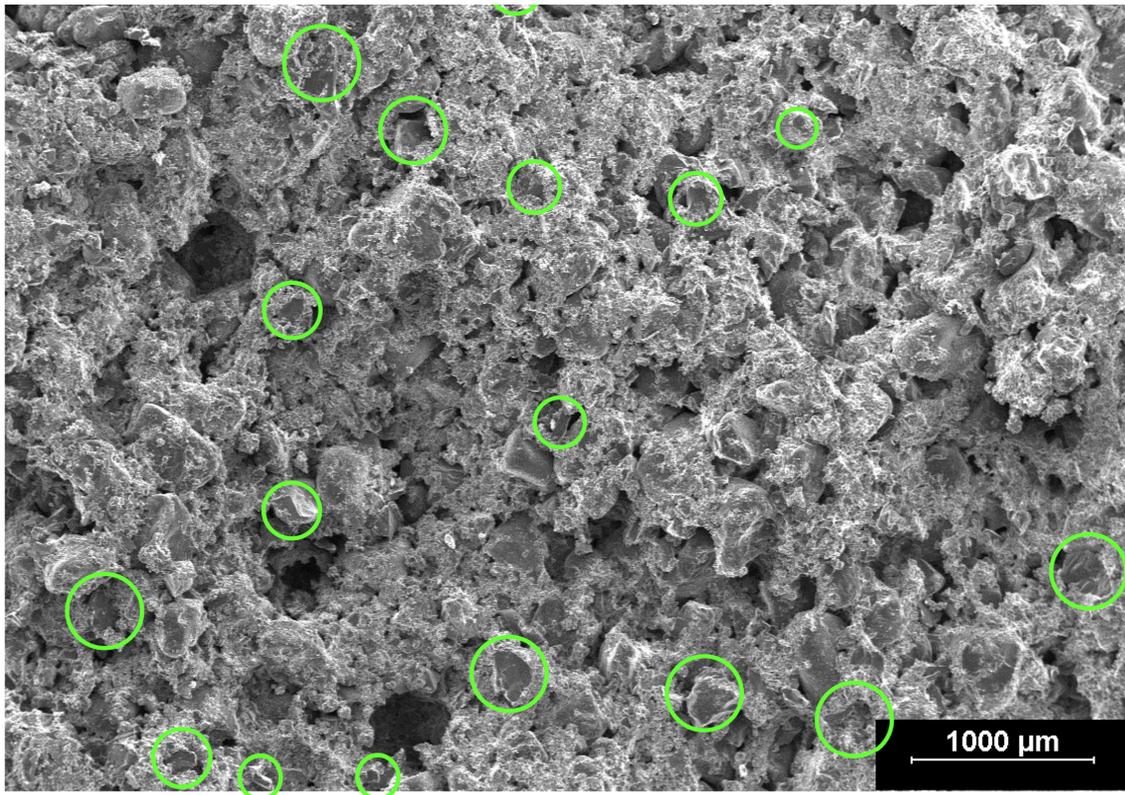


Abbildung 45: REM-Aufnahme der Probe K2A30 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

In den Abbildungen 46 bis 48 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben K2B10, K2B20 und K2B30 dargestellt. Mit Zunahme des Aluminium-Hexametaphosphat-Härters ist eine Zunahme an transkristallinen Spaltbrüchen durch die Quarzkörner zu erkennen. Bei Probe K2B10 (Abbildung 46) sind die Kornkonturen der Quarzkörner deutlich sichtbar. Das Gefüge wirkt durchlässiger durch die vielen länglichen, kanalartigen Poren (Flussmuster) im gesamten Gefüge.

Bei Probe K2B20 (Abbildung 47) fehlen solche Muster, jedoch sind hier mehrere Vertiefungen und Makroporen mit einem Durchmesser von ca. 500 µm und größer zu erkennen. Trotzdem wirkt das Gefüge dichter. Die Menge an sichtbaren Kornkonturen und den entsprechenden Vertiefungen hat abgenommen, wobei der Kohäsionsbruch durch die Bindermatrix wesentlich deutlicher ausgeprägt ist. Bei Probe K2B30 (Abbildung 48) liegen die meisten transkristallinen Spaltbrüche vor. Es sind weniger Poren zu erkennen, jedoch scheint deren Volumen deutlich größer im Vergleich zu den Proben K2B10 und K2B20.

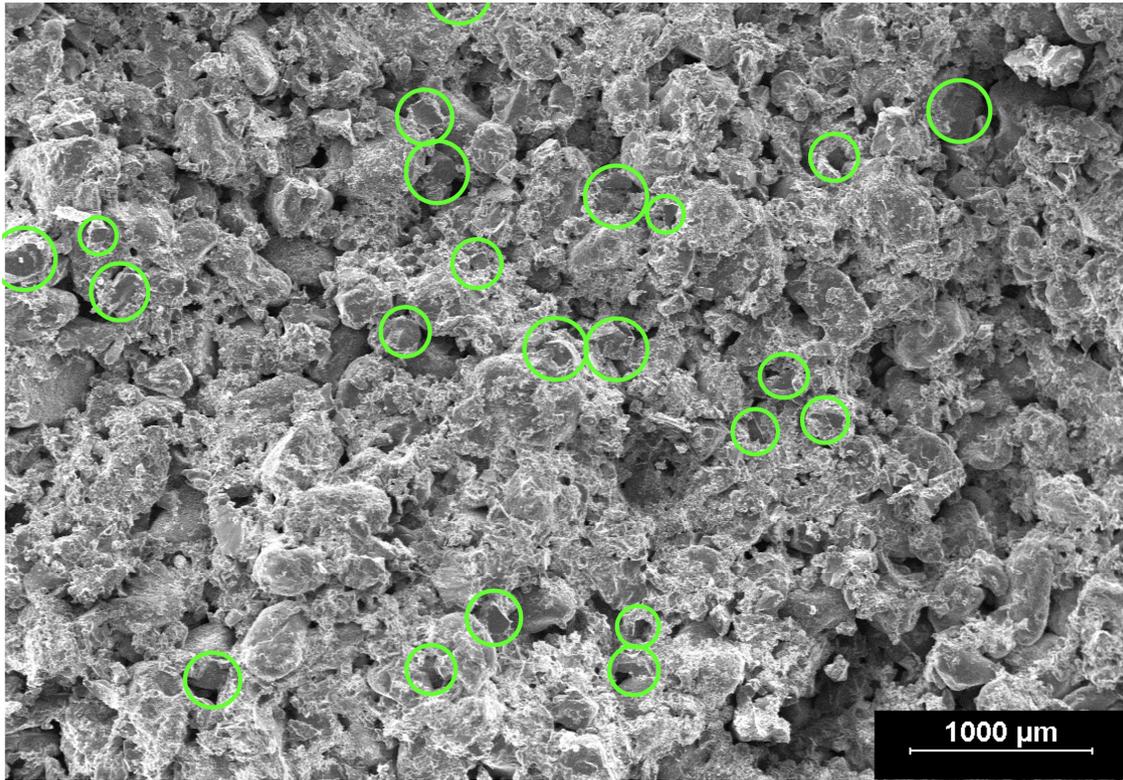


Abbildung 46: REM-Aufnahme der Probe K2B10 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

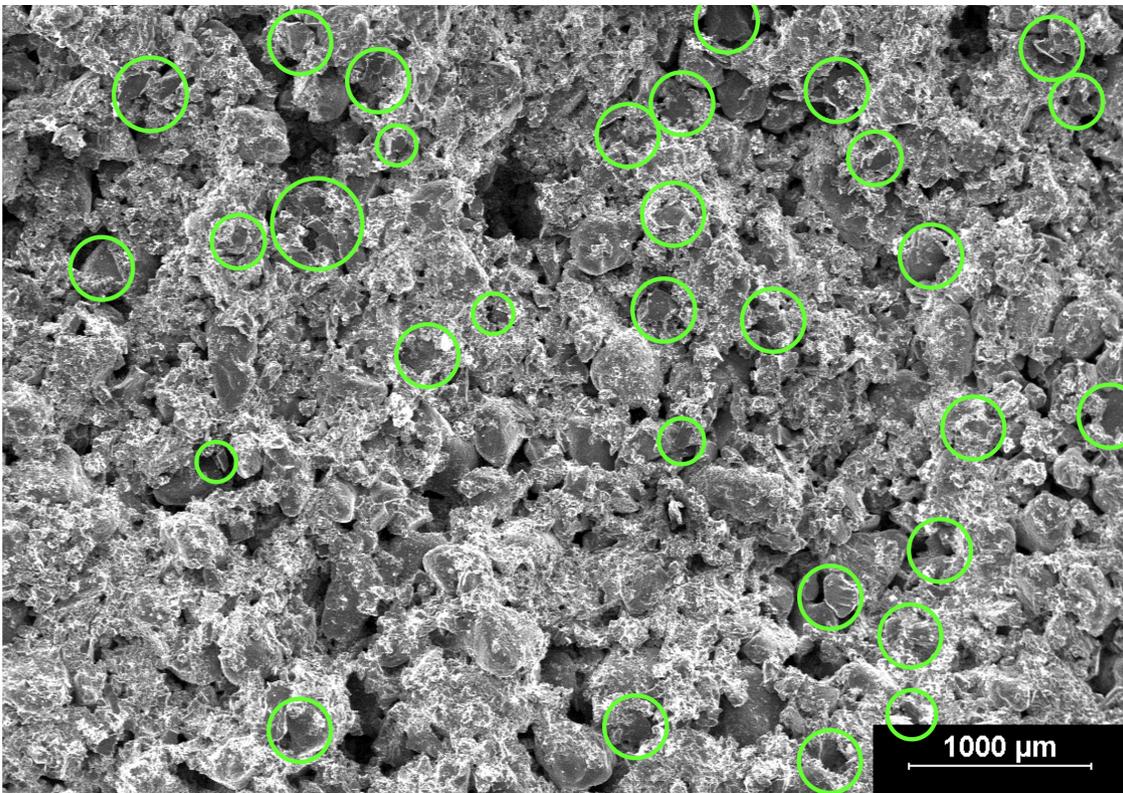


Abbildung 47: REM-Aufnahme der Probe K2B20 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

Die Menge an Kornkonturen und Vertiefungen ist deutlich geringer. Der Kohäsionsbruch durch die Bindermatrix dominiert das Gefüge, wodurch dieses deutlich dichter wirkt.

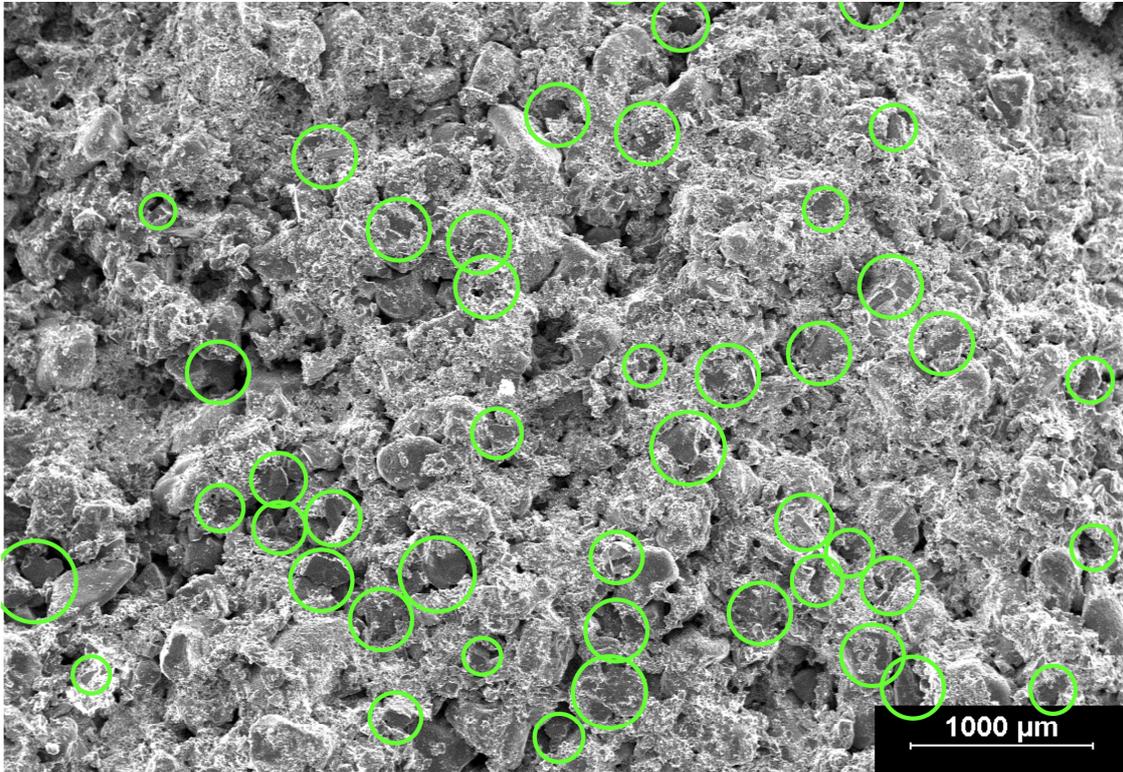


Abbildung 48: REM-Aufnahme der Probe K2B30 bei einer Vergrößerung von 25x, bei 25 kV und 298 K.

Eine EDX-Punkt-Analyse der transkristallinen Spaltfläche ergab 100% SiO_2 , wodurch der Spaltbruch durch die Quarzkörner aus dem Füllergehalt eindeutig nachgewiesen ist. Die Detailaufnahme in Abbildung 49 zeigt einen transkristallinen Spaltbruch durch ein Quarzkorn sowie die Beschaffenheit der Bindermatrix bei einer 250-fachen Vergrößerung. An der Grenzfläche zwischen Quarzkorn und Binder ist zu beobachten, dass das Quarzkorn nicht vollständig von der Bindermatrix umgeben ist, da teilweise glatte und somit freie Flächen der Kornoberfläche zu erkennen sind.

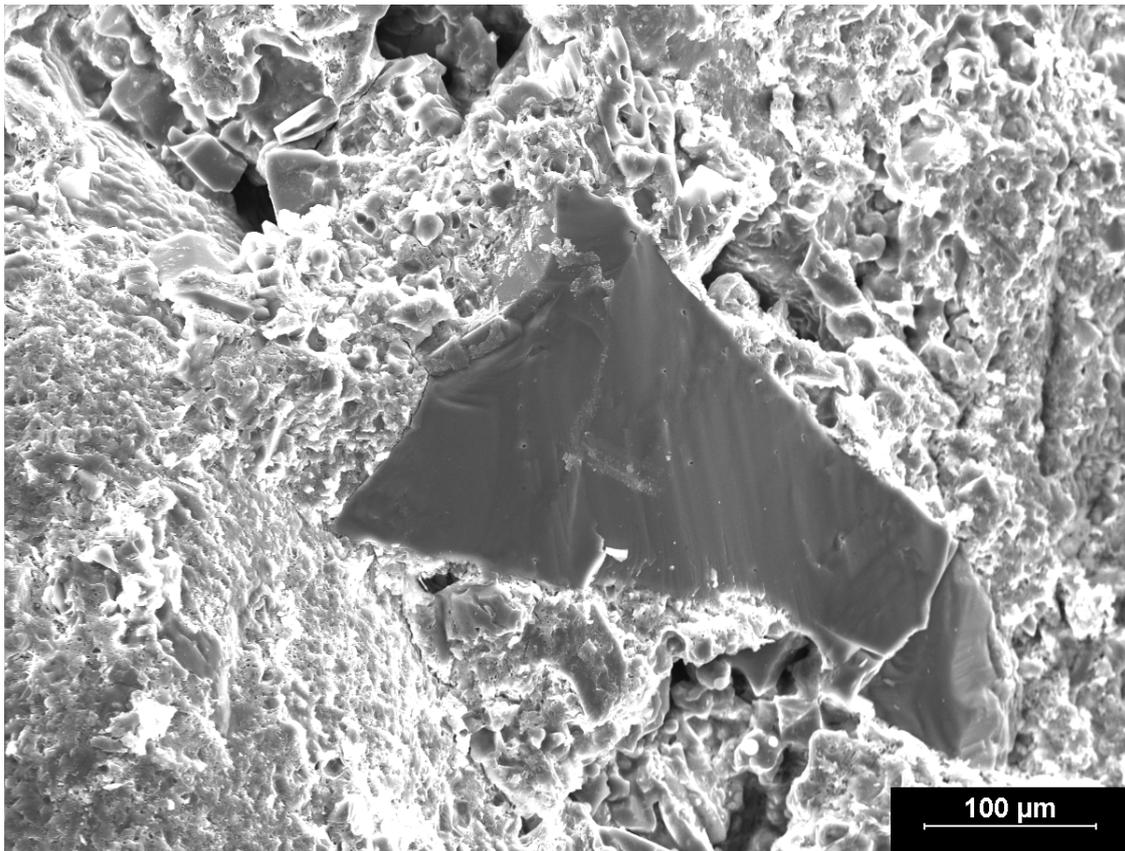


Abbildung 49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines transkristallinen Spaltbruchs durch ein Quarzkorn an Probe K1A30 bei einer 250-fachen Vergrößerung, Sekundärelektronen, Beschleunigungsspannung: 25 kV, bei 298 K.

4.2. Auflösungsmechanismus der Metaphosphate in alkalischer Umgebung

4.2.1. Elektronenabsorptionsspektroskopie, UV-Vis

Die Ergebnisse des Konzentrationsgehaltes der Aluminium-Ionen innerhalb der alkalischen Auslagerung sind in Abbildung 50 für das Aluminium-Tetrametaphosphat und in Abbildung 51 für das Aluminium-Hexametaphosphat dargestellt.

Bei der Auslagerung des Aluminium-Tetrametaphosphats $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ zeigt sich, dass die Menge an gelösten Aluminium-Ionen stark vom pH-Wert der alkalischen Lösung abhängt. Aus der berechneten Einwaage des Aluminium-Tetrametaphosphats von 1 g/l entspricht die vollständige Lösung der Aluminium-Ionen einer maximalen Konzentration von 102 mg/l.

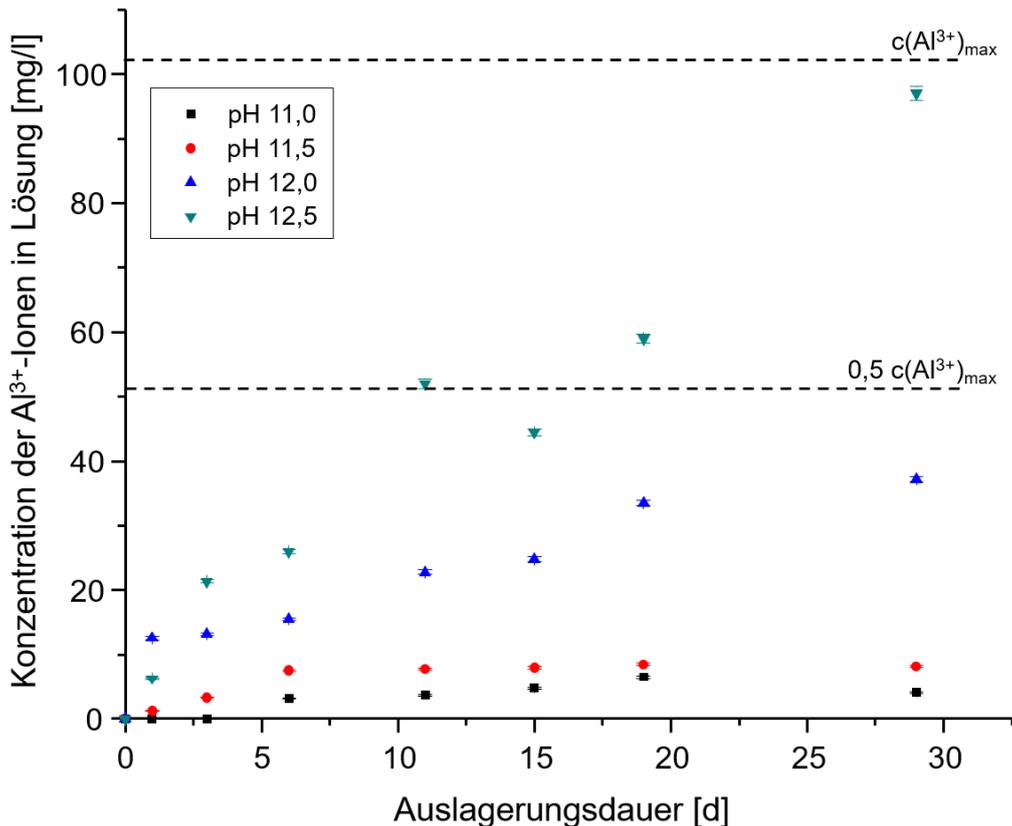


Abbildung 50: Konzentrationsverlauf der Aluminium-Ionen des Aluminium-Tetrametaphosphats in Lösung bei der Auslagerung bei unterschiedlichen pH-Werten, bei 298 K.

Die Auslagerung bei pH-Wert 11,0 zeigt einen flachen Anstieg der gelösten Aluminium-Ionen-Konzentration innerhalb der Messdauer von 30 Tagen auf ca. 8 mg/l. Das entspricht einer Lösung von ca. 8%. Bei dem pH-Wert von 11,5 wird ein geringfügig stärkerer Anstieg auf insgesamt 10 mg/l beobachtet. Bei pH 12,0 zeigt sich eine deutliche Zunahme des gelösten Aluminiums auf insgesamt 40%. Bei pH-Wert 12,5 ist zu erkennen, dass schon nach ca. 15 Tagen die Hälfte der Al^{3+} -Ionen aus dem Aluminium-Tetrametaphosphat in Lösung gegangen sind und nach ca. 30 Tagen mit einer Al^{3+} -Ionen-Konzentration von ca. 95% eine nahezu vollständige Lösung des Aluminium-Anteils aus dem Aluminium-Tetrametaphosphat zu beobachten ist.

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Auslagerungsversuche von Aluminium-Hexametaphosphat mit einer $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ -Konzentration von 5 g/l bei pH-Werten von 11,0 bis 12,5 dargestellt. Damit beträgt der maximal mögliche Anteil an Aluminium-Ionen in der Lösung in dieser Versuchsreihe bei ca. 511 mg/l.

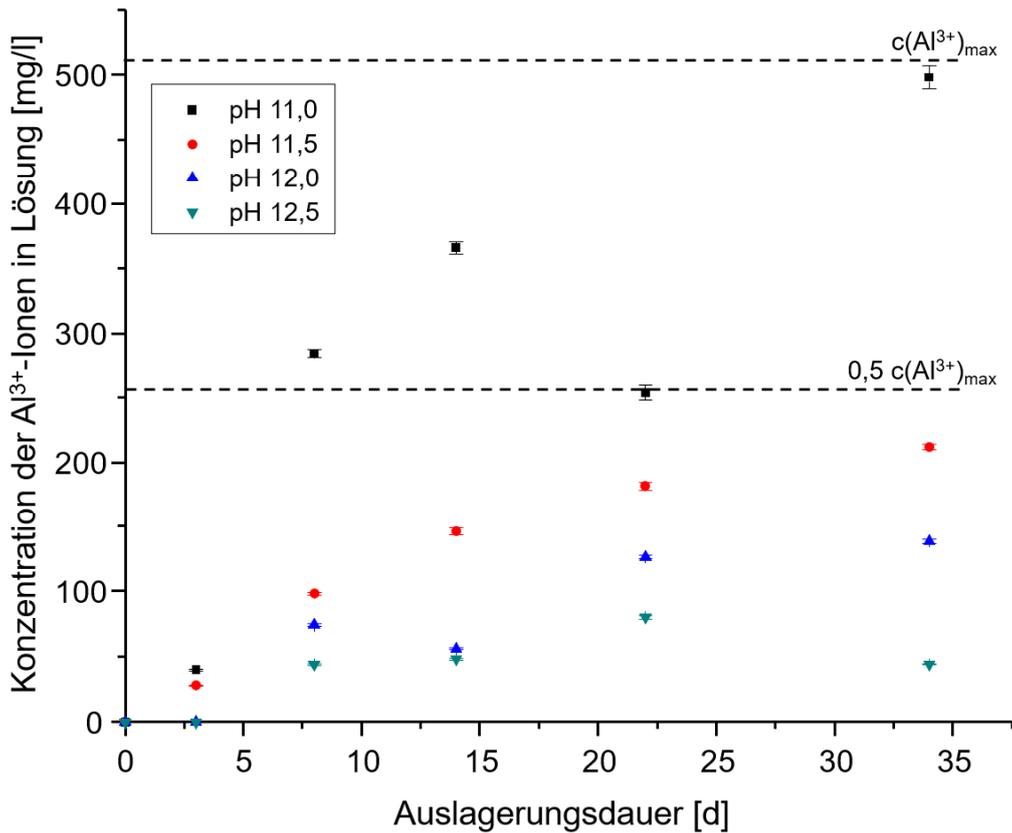


Abbildung 51: Konzentrationsverlauf der Aluminium-Ionen des Aluminium-Hexametaphosphats in der Lösung bei der Auslagerung bei unterschiedlichen pH-Werten, bei 298 K.

Im Vergleich zu den Untersuchungen an Aluminium-Tetrametaphosphat zeigt sich im Fall vom Aluminium-Hexametaphosphat ein vollkommen umgekehrtes Lösungsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Hier nimmt bei allen Messungen der Anteil an gelöstem Aluminium zwar stetig mit der Auslagerungsdauer zu, jedoch zeigt sich, dass hier mit steigendem pH-Wert die Konzentration an gelösten Aluminium-Ionen sinkt. Bei pH 11,0 liegt das gesamte Aluminium in Form von Al^{3+} -Ionen vollständig in Lösung vor.

Mit zunehmenden pH-Wert sinkt die Menge an gelöstem Aluminium-Ionen und erreicht bei pH 11,5 ca. 43%, bei pH 12,0 ca. 30% und bei pH 12,5 nur ca. 15% der maximal möglichen Al^{3+} -Ionen-Konzentration.

4.2.2. Optische Emissionsspektroskopie, ICP-OES

In Abbildung 52 sind die Messergebnisse des gelösten Phosphorgehalts der ICP-OES Untersuchung des Aluminium-Tetrametaphosphat in alkalischer Umgebung grafisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert und mit der Auslagerungsdauer die Menge an gelösten Phosphorspezies zunimmt. Bei einer Anfangskonzentration von 5 g $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ pro Liter an unterschiedlich stark konzentrierter Natronlauge entspricht der P-Anteil bei vollständiger Lösung gemäß dem Verhältnis der Molmassen 1750 mg/l.

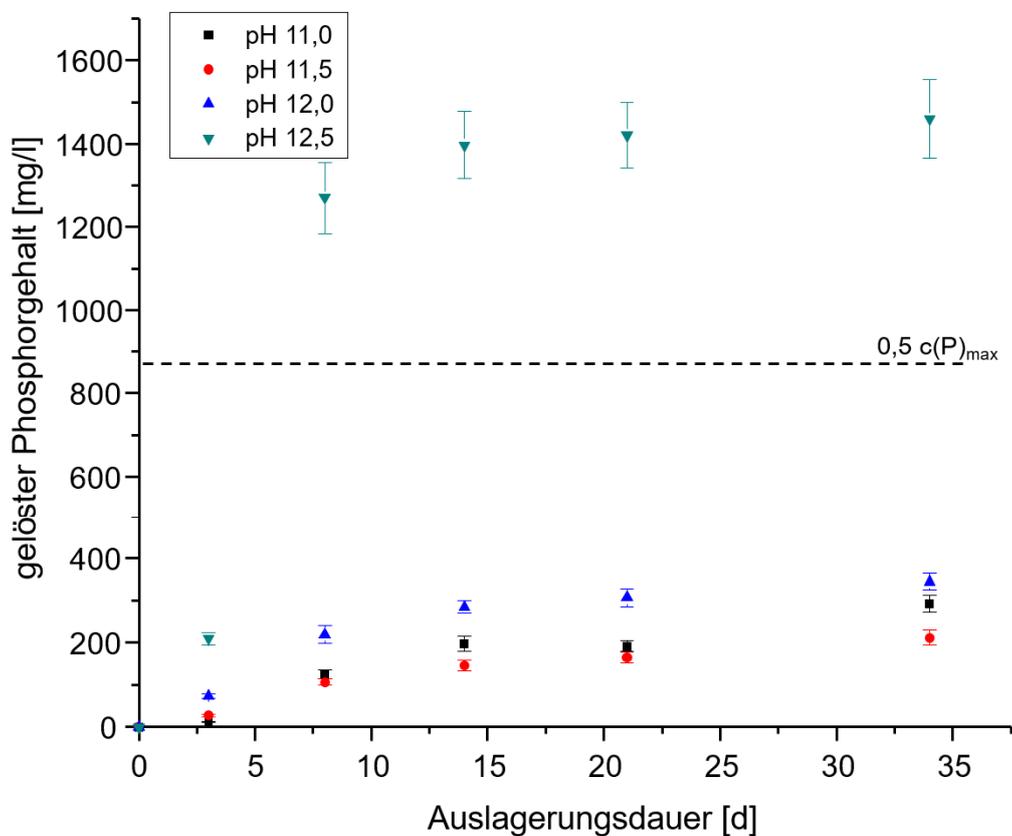


Abbildung 52: Zeitabhängiger Verlauf des gelösten Phosphoranteils des Aluminium-Tetrametaphosphats nach Auslagerung bei verschiedenen pH-Werten, bestimmt mittels ICP-OES, bei 298 K.

Bei den pH-Werten von 11,0 bis 12,0 liegen die Kurven sehr nahe beieinander. Die maximal bestimmte Menge an gelösten Phosphor entspricht nach 34 Tage entsprechend ca. 300 mg/l (~17%) bei pH 11,0, 220 mg/l (~13%) bei pH 11,5 und 350 mg/l (~20%) bei pH 12,0.

Bei pH-Wert 12,5 ist ein deutlich stärkerer Anstieg des gelösten Phosphorgehalts zu verzeichnen. Schon nach drei Tagen entspricht das Niveau des Phosphorgehalts mit ca. 250 mg/l dem der übrigen drei pH-Werte nach 34 Tagen. Die halbe Menge des maximal möglichen Phosphorgehalts liegt bei 875 mg/l und wurde als horizontale Linie in Abbildung 52 eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass bereits zwischen drei und fünf Tagen der Wert für 50% des maximalen Phosphorgehalts in der Lösung erreicht wird. Nach den 34 Tagen liegt ein Phosphorgehalt in der Lösung von ca. 1500 mg/l vor. Damit sind ca. 86% des vorhandenen Phosphors in Lösung gegangen. Alle Kurven zeigen zunächst einen starken Anstieg und scheinen sich nach ca. 10 bis 15 Tagen auf einen Plateau-Wert zu stabilisieren.

Die Ergebnisse der ICP-OES-Messung des gelösten Phosphorgehalts des Aluminium-Hexametaphosphats sind in Abbildung 53 dargestellt. Bei der Auslagerung von Aluminium-Hexametaphosphat ist ein starker Einfluss der pH-Wertes sowie der Auslagerungsdauer auf die gelöste Phosphor-Konzentration zu erkennen. Die Kurvenverläufe aller vier Messungen ähneln sich und zeigen zu Beginn einen starken Anstieg mit anschließender Einstellung eines Plateaus nach ca. 15 Tagen. Bei den pH-Werten 11,0 und 11,5 zeigt sich ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer. Nach 34 Tagen wurde ein maximaler Phosphorgehalt in Lösung von ca. 250 mg/l (~14%) bestimmt. Bei pH-Wert 12,0 zeigt sich eine Konzentration von ca. 350 mg/l (~20%) nach der vollen Auslagerungsdauer. Bei pH-Wert 12,5 ist die Menge an gelösten Phosphor bereits nach drei Tagen mit ca. 400 mg/l über dem Niveau der übrigen Lösungen nach 34 Tagen. Nach 34 Tagen wurde ein gelöster Phosphor von ca. 700 mg/l bestimmt, das entspricht einem Anteil von ca. 40% der maximal möglichen Menge an Phosphor, die bei einer Ausgangskonzentration von 5 g/l in Lösung gehen kann.

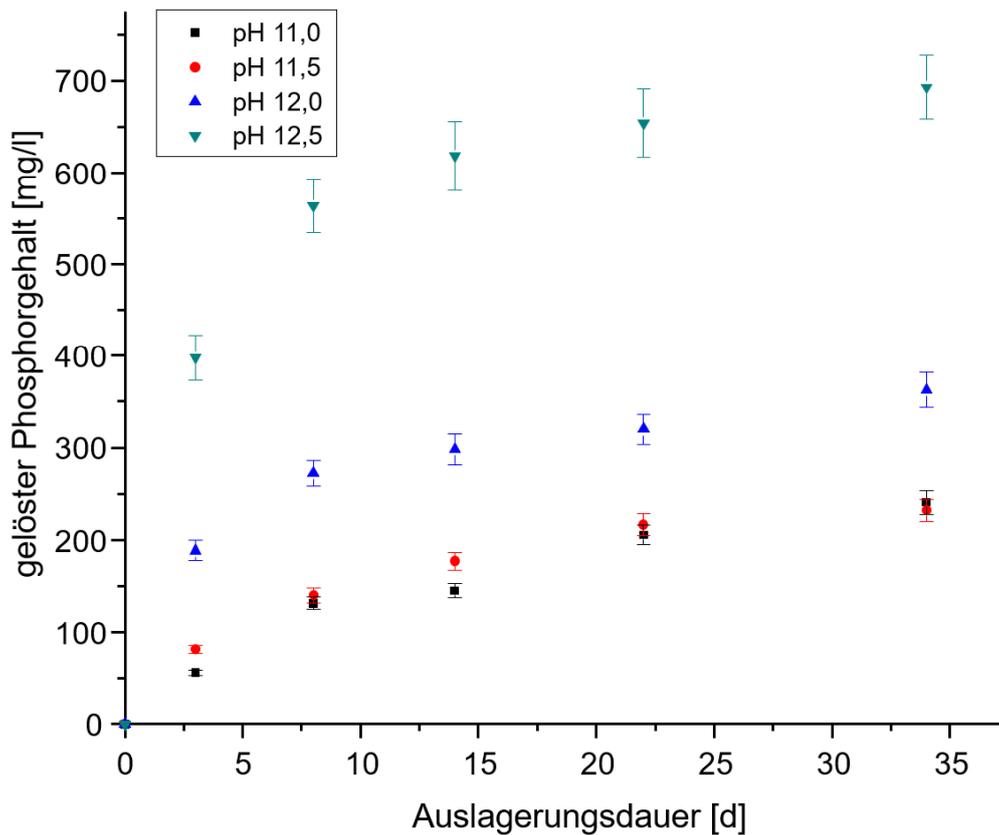


Abbildung 53: Zeitabhängiger Verlauf des gelösten Phosphoranteils des Aluminium-Hexametaphosphats nach Auslagerung bei verschiedenen pH-Werten, bestimmt mittels ICP-OES, bei 298 K.

4.3. Makroskopische Eigenschaften

4.3.1. Dichte und Porosität

Die Ergebnisse der Rohdichte, Reindichte und dem daraus berechneten Porositätsanteil sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass die Rohdichte der Proben der K1AXX-Reihe im Schnitt bei ca. $1,75 \text{ g/cm}^3$. Bei den Proben der K2AXX-Reihe nimmt die Rohdichte mit steigendem Härtergehalt von ca. $1,7 \text{ g/cm}^3$ bei K2A10 und K2A20 auf ca. $1,8 \text{ g/cm}^3$ bei K2A30 zu.

Die Probenreihe mit dem Aluminium-Hexametaphosphat zeigt die höchsten Werte für die Rohdichte. Bei K2B10 liegt die Rohdichte bei ca. $1,9 \text{ g/cm}^3$ und verbleibt bei einer Erhöhung des Härtergehalts auf dem Niveau.

Die Gaspyknometer-Untersuchungen zur Bestimmung der Reindichte ergaben, dass bei den Proben der K1AXX-Reihe die Reindichte bei ca. 2,6 g/cm³ liegt. Bei der Probenreihe K2A30 erhöht sich die Reindichte von K2A10 auf K2A20 von ca. 2,6 g/cm³ auf 2,8 g/cm und bleibt bei K2A30 unverändert auf dem Niveau.

<i>Probe</i>	<i>Rohdichte</i> [g/cm ³]	<i>Reindichte</i> [g/cm ³]	<i>Porosität</i> [%]
<i>K1A10</i>	1,75±0,06	2,41±0,00	27,6±2,5
<i>K1A20</i>	1,71±0,03	2,35±0,00	27,1±1,3
<i>K1A30</i>	1,75±0,10	2,40±0,00	27,2±4,0
<i>K2A10</i>	1,71±0,07	2,61±0,00	34,3±2,6
<i>K2A20</i>	1,74±0,03	2,65±0,00	34,2±1,3
<i>K2A30</i>	1,80±0,04	2,67±0,00	32,5±1,4
<i>K2B10</i>	1,91±0,04	2,80±0,00	32,0±1,4
<i>K2B20</i>	1,88±0,07	2,81±0,00	32,9±2,5
<i>K2B30</i>	1,88±0,03	2,75±0,00	31,5±1,1

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dichteuntersuchungen der Materialien sowie die Berechnung der Porosität.

Die Proben-Reihe K2BXX zeigt eine von der Menge an chemischem Härter unabhängige Reindichte von etwa 2,6 g/cm³. Aus den gemessenen Werten der Roh- und Reindichte konnte gemäß der Gleichung [9] die Porosität der Proben berechnet werden. Demnach liegt die Porosität der K1AXX-Reihe im Bereich von ca. 33%, wobei sie von K1A10 auf K1A20 zunächst wenig zunimmt und bei K1A30 auf ca. 32% leicht abfällt. Bei der K2AXX-Reihe liegt die Porosität von K2A10 bei ca. 35%, nimmt bei K2A20 auf ca. 38% zu und sinkt bei K2A30 auf ca. 31%. Die Proben der K2BXX-Reihe zeigen die geringsten Porositätswerte. Die Porosität bei K2B10 ist nahezu konstant mit ca. 27%, bei K2B20 ca. 27% und bei K2B30 ca. 28%. Es lässt sich festhalten, dass die Proben der Messreihe K2AXX im Schnitt die größte Porosität aufweisen und die Proben der Messreihe K2BXX die geringste.

4.3.2. Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, RFDA

Der Elastizitätsmodul wurde aus der RFDA-Messung mit Hilfe der Gleichung [12] ermittelt:

$$E = 0,9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b}\right) \cdot \left(\frac{l^3}{h^3}\right) \cdot T_1 \quad [12]$$

$E =$ Elastizitätsmodul [Pa]; $f_f =$ flexurale Resonanzfrequenz [Hz]; $m =$ Masse des Prüfkörpers [kg];
 $b =$ Breite des Prüfkörpers [m]; $h =$ Höhe des Prüfkörpers [m]; $l =$ Länge des Prüfkörpers [m];

$$T_1 = \text{Korrekturfaktor} = 1 + 6,585 \cdot (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \cdot \left(\frac{h}{l}\right)^2 - 0,868 \cdot \left(\frac{h}{l}\right)^4 - \frac{8,34 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \cdot \left(\frac{h}{l}\right)^4}{1 + 6,338 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \cdot \left(\frac{h}{l}\right)^2}; \mu = \text{Poissonzahl.}$$

Die Berechnung der Fehler der Elastizitätsmodul-Werte aus den RFDA-Messungen erfolgte gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gleichung [13] und ist im Anhang (S. 135 ff) hinterlegt. Der Korrekturfaktor T_1 in Gleichung [12] gilt für Proben deren Längen/Höhen-Verhältnisse kleiner als 20 sind. T_1 ist abhängig von der Poissonzahl.

In Unkenntnis der Poissonzahl der Proben, muss deren Wert abgeschätzt werden. Da die Proben zu über 70Gew.-% aus Quarz bestehen, wurde dessen Poissonzahl (=0,19) in den Gleichungen eingesetzt.

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial m} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial f_f} \cdot \Delta f_f\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial l} \cdot \Delta l\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial h} \cdot \Delta h\right)^2} \quad [13]$$

In der Tabelle 19 sind die Ergebnisse der RFDA-Messungen für die gemessenen Prüfriegel dargestellt und in Abbildung 54 als Balkendiagramm abgebildet. Die Proben der K1AXX-Reihe zeigen dabei die höchsten Elastizitätsmodul-Werte von 26 GPa bei K1A10 und K1A20. Bei der Probe K1A30 sinkt der Elastizitätsmodul auf 23 GPa ab.

Die Elastizitätsmoduli der Probenreihe K2AXX zeigen ein vom Härteranteil unabhängiges Verhalten, da bei allen Proben der Elastizitätsmodul bei etwa 20 GPa liegt. Die Elastizitätsmodul-Werte der Probenreihe K2BXX liegen im Bereich von 16 bis 19 GPa und zeigen somit die niedrigsten Werte aller Proben, wobei die Probe K2B20 den höchsten Wert innerhalb der Probenreihe aufweist und die Proben K2B10 und K2B30 in etwa bei 16 GPa liegen.

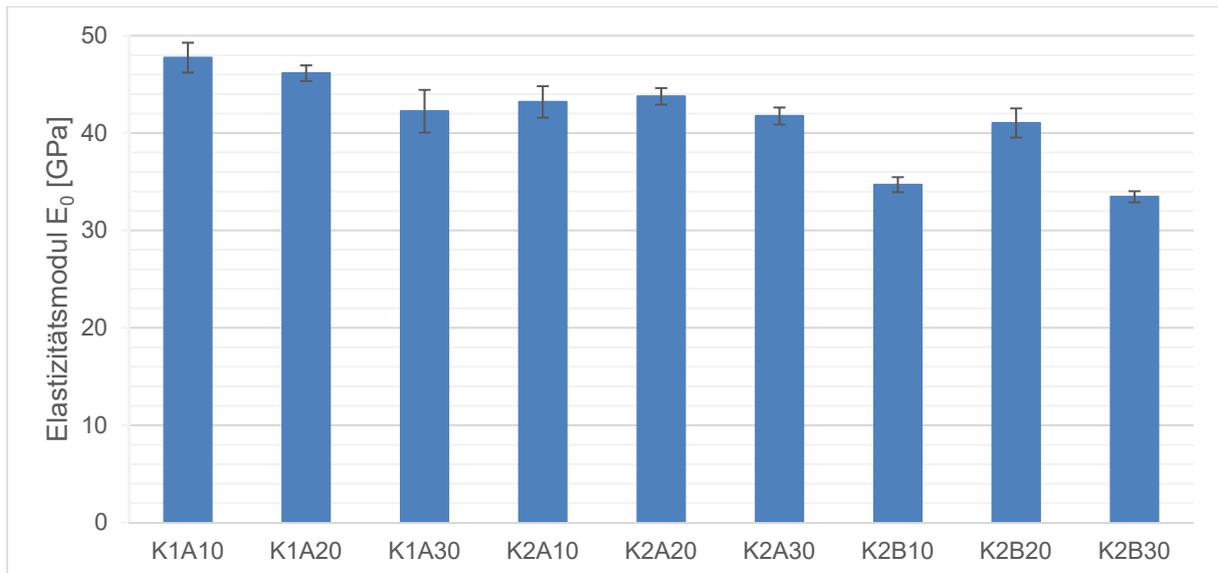


Abbildung 54: Elastizitätsmodul der porösen Proben, bestimmt mittels Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse, bei 298 K.

Für einen Vergleich der Elastizitätsmoduli unterschiedlicher Materialien werden diese auf den dichten Körper, frei von Porosität, bezogen. Die Berechnung der Elastizitätsmoduli für den dichten Körper wurde nach dem Ansatz von Coble und Kingery ⁵⁸ gemäß Gleichung [14] unter der Berücksichtigung der gemessenen Porosität aus den Gaspyknometer-Untersuchungen durchgeführt. Die berechneten Elastizitätsmoduli der dichten Körper sind in Tabelle 19 dargestellt.

$$E_0 = \frac{E}{1 - 1,91 \cdot \Phi + 0,91 \cdot \Phi^2} \quad [14]$$

E = Elastizitätsmodul der porösen Probe [MPa]; E_0 = Elastizitätsmodul des dichten Körpers [MPa]; Φ = Porosität [%]

Der Elastizitätsmodul der dichten Körper erreicht bei den Proben der K1AXX-Reihe mit 42 bis 49 GPa die höchsten Werte. Mit der Zunahme des Härteranteils nimmt der Elastizitätsmodul von 48 GPa bei K1A10 über 46 GPa bei K1A20 auf ca. 42 GPa bei K1A30 ab.

<i>Probe</i>	<i>E [GPa]</i>	<i>Porosität [%]</i>	<i>E₀ [GPa] nach Colbe-Kingery</i>
<i>K1A10</i>	25,88±0,40	27,6±2,5	47,75±3,08
<i>K1A20</i>	25,38±0,36	27,1±1,3	46,15±1,62
<i>K1A30</i>	23,17±0,30	27,2±4,0	42,24±4,39
<i>K2A10</i>	19,50±0,27	34,3±2,6	43,19±3,24
<i>K2A20</i>	19,85±0,26	34,2±1,3	43,77±1,70
<i>K2A30</i>	19,87±0,26	32,5±1,4	41,76±1,75
<i>K2B10</i>	16,74±0,20	32,0±1,4	34,70±1,54
<i>K2B20</i>	19,28±0,24	32,9±2,5	41,04±2,99
<i>K2B30</i>	16,34±0,23	31,5±1,1	33,46±1,44

Tabelle 19: Elastizitätsmoduli der Prüfkörper, bestimmt mittels RFDA-Analyse sowie berechnete Werte für E-Modul eines dichten Körpers mittels Porosität nach Coble-Kingery.⁵⁸

Bei den Proben der K2AXX-Reihe liegt der E₀-Werte für K2A10 und K2A20 bei ca. 44 GPa und nimmt für K2A30 leicht auf ca. 42 GPa ab. Die niedrigsten E₀-Werte wurden bei den Proben der K2BXX-Reihe ermittelt. Bei K2B10 liegt E₀ bei ca. 37 GPa, bei K2B20 bei ca. 41 GPa und sank bei K2B30 erneut auf 34 GPa. Tendenziell lässt sich zusammenfassen, dass die Elastizitätsmoduli der dichten Körper in der Reihenfolge K1AXX, K2AXX nach K2BXX abnehmen. Auch ist zu erkennen, dass bei einem Aluminium-Metaphosphat-Härter-Gehalt von 30 Gew.-% die E₀-Werte innerhalb aller Probenreihen ihren niedrigsten Wert aufweisen. Ein Vergleich mit den Eckdaten aus der Literatur zeigte, dass E₀-Werte von Betonen, Zementen, Mörteln und Gläsern im Bereich von ca. 30 bis 55 GPa liegen. Damit liegen die ermittelten E₀-Werte der Proben im Bereich der Erwartungswerte und belegen die Plausibilität der Messergebnisse.

4.3.3. Biegefestigkeit, Dreipunkt-Biegung

Die Biegefestigkeitsprüfungen wurden an Proben mit der Geometrie 8 x 8 x 50 mm³ durchgeführt. Die Biegefestigkeit der Proben wurde gemäß Gleichung [15] und der Messfehler über Gleichung [16] bestimmt.

$$\sigma_{KBF} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [15]$$

σ_{KBF} = Biegefestigkeit [MPa]; F = Kraft [N]; l = Abstand [mm]; b = Probenbreite [mm];
 h = Probenhöhe [mm]

$$\Delta\sigma_{KBF} = \sqrt{\left(\frac{\partial\sigma_{KBF}}{\partial F} \cdot \Delta F\right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma_{KBF}}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial\sigma_{KBF}}{\partial h} \cdot \Delta h\right)^2} \quad [16]$$
$$= \sqrt{\left(\frac{3 \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \cdot \Delta F\right)^2 + \left(-\frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b^2 \cdot h^2} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(-\frac{3 \cdot F \cdot l}{b \cdot h^3} \cdot \Delta h\right)^2}$$

In Abbildung 55 sind die Biegefestigkeiten aus der Drei-Punkt-Biegeprüfung als Balkendiagramm dargestellt. Die Biegefestigkeit der Probenreihe K1AXX weist die höchsten Werte auf.

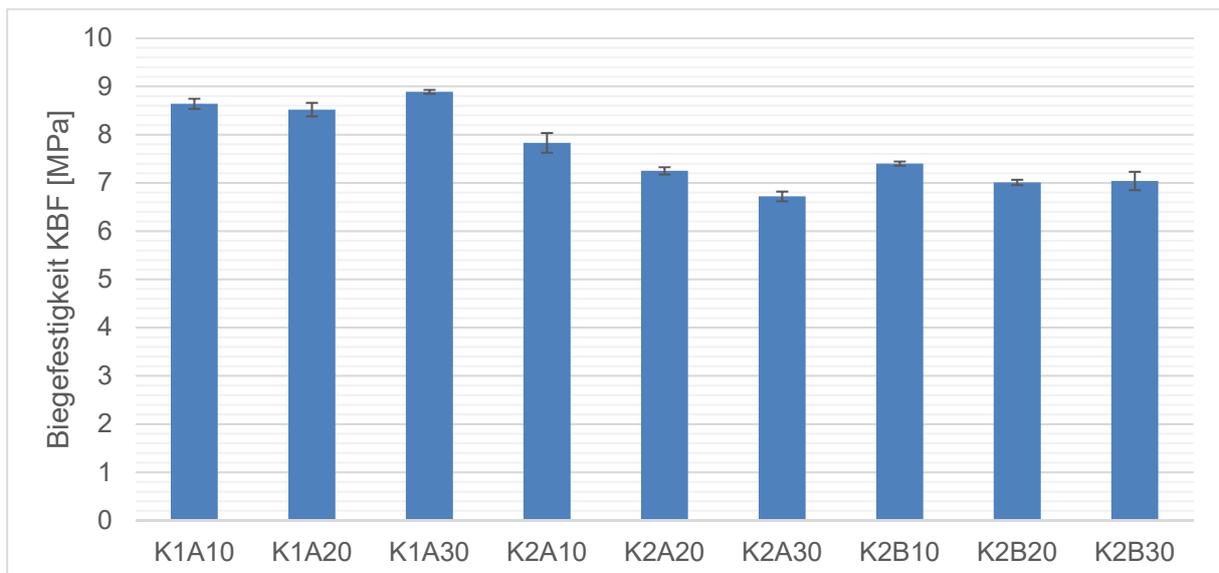


Abbildung 55: Darstellung der Biegefestigkeiten der Probendimensionen 8 x 8 x 50 mm³ mittels Drei-Punkt-Biegeprüfung, bei 298 K.

Mit zunehmendem Anteil des Aluminium-Tetrametaphosphat-Härters ändert sich die Biegefestigkeit von 8,6 MPa bei K1A10 auf 8,5 MPa bei K1A20 und hat bei K1A30 mit 8,9 MPa den höchsten Wert. Bei der Probenreihe K2AXX sinkt die Biegefestigkeit mit zunehmendem Härter deutlich von K2A10 mit 7,8 MPa auf 7,3 MPa mit K2A20 und verringert sich dann bei K2A30 auf einen Wert von 6,7 MPa. Bei der Probenreihe mit Aluminium-Hexametaphosphat als chemischen Härter liegt die Biegefestigkeit von K2B10 bei 7,4 MPa und nimmt bei K2B20 ab auf 7,0 MPa. Bei K2B30 liegt sie weiterhin bei 6,7 MPa.

Eine Korrelation der Biegefestigkeit mit der Menge des eingesetzten Härters ist bei allen Probereihen zu erkennen. Entgegen der Zunahme der Biegefestigkeit mit der Zunahme an Härter in den Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat zeigt sich bei der Probenreihe K2BXX, dass mit zunehmendem Härteranteil die Biegefestigkeit abnimmt. Es lässt sich zusammenfassen, dass die Proben der K1AXX die höchste Biegefestigkeit aufweisen, gefolgt von der Probenreihe K2AXX und zuletzt K2BXX. In Tabelle 20 sind die Probengeometrien sowie die ermittelten Werte für die Biegefestigkeit zusammengefasst.

<i>Probe</i>	<i>Länge</i> [mm]	<i>Höhe</i> [mm]	<i>Breite</i> [mm]	Δ <i>Höhe</i> [mm]	Δ <i>Breite</i> [mm]	<i>F</i> [N]	Δ <i>F</i> [N]	σ [MPa]	$\Delta\sigma_{rel}$ [%]	$\Delta\sigma_{rel}$ [%]
<i>K1A10</i>	40	7,98	8,19	0,06	0,14	75,00	0,30	8,64	0,21	2,4
<i>K1A20</i>	40	7,99	8,11	0,09	0,19	73,63	0,29	8,52	0,28	3,3
<i>K1A30</i>	40	7,82	7,83	0,02	0,04	71,04	0,28	8,89	0,08	0,9
<i>K2A10</i>	40	8,02	7,96	0,19	0,18	66,85	0,27	7,83	0,41	5,3
<i>K2A20</i>	40	7,96	8,33	0,04	0,15	63,90	0,26	7,25	0,15	2,1
<i>K2A30</i>	40	7,91	8,29	0,07	0,20	58,16	0,23	6,72	0,20	3,0
<i>K2B10</i>	40	7,89	7,94	0,02	0,09	60,89	0,24	7,40	0,09	1,2
<i>K2B20</i>	40	7,86	7,86	0,03	0,11	56,70	0,23	7,01	0,11	1,6
<i>K2B30</i>	40	8,03	8,09	0,17	0,28	61,29	0,25	7,04	0,38	5,5

Tabelle 20: Geometrie der Prüfkörper der Drei-Punkt-Biegeprüfung sowie die errechneten Biegefestigkeiten.

4.3.4. Säuretest

In Abbildung 56 sind die Gewichtsverluste der Proben K1AXX, K2AXX und K2BXX nach der Säureauslagerung als Balkendiagramm dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 21 zusammengefasst. Bei Probe K1AXX nimmt der Gewichtsverlust von K1A10 zu K1A20 von ca. 8,6 auf 9,3% zu und sinkt bei einem höheren Härter-Anteil mit K1A30 auf ca. 9,1% ab. Bei Betrachtung der Gewichtsänderungen der K2AXX-Messreihe ist eine Zunahme des Gewichtsverlustes mit steigendem Härter-Anteil von 7,0% bei K2A10 über 7,6% bei K2A20 auf 7,7% bei K2A30 zu verzeichnen.

In der Messreihe mit Wasserglas K2 und dem chemischen Härter Aluminium-Hexametaphosphat nimmt der Gewichtsverlust ebenfalls mit zunehmender Menge des Härters zu. Bei Probe K2B10 liegt der Masseverlust bei 8,1%, bei Probe K2B20 bei 9,4% und bei K2B30 bei 9,6%.

Die geringste chemische Beständigkeit gegenüber dem Säureangriff zeigen die Proben mit dem Aluminium-Hexametaphosphat als chemischem Härter. Tendenziell zeigen alle Proben eine Abnahme der Säure-beständigkeit mit der Zunahme des Härteranteils, wobei die Proben der K2AXX-Reihe die höchste Säurebeständigkeit aufweisen.

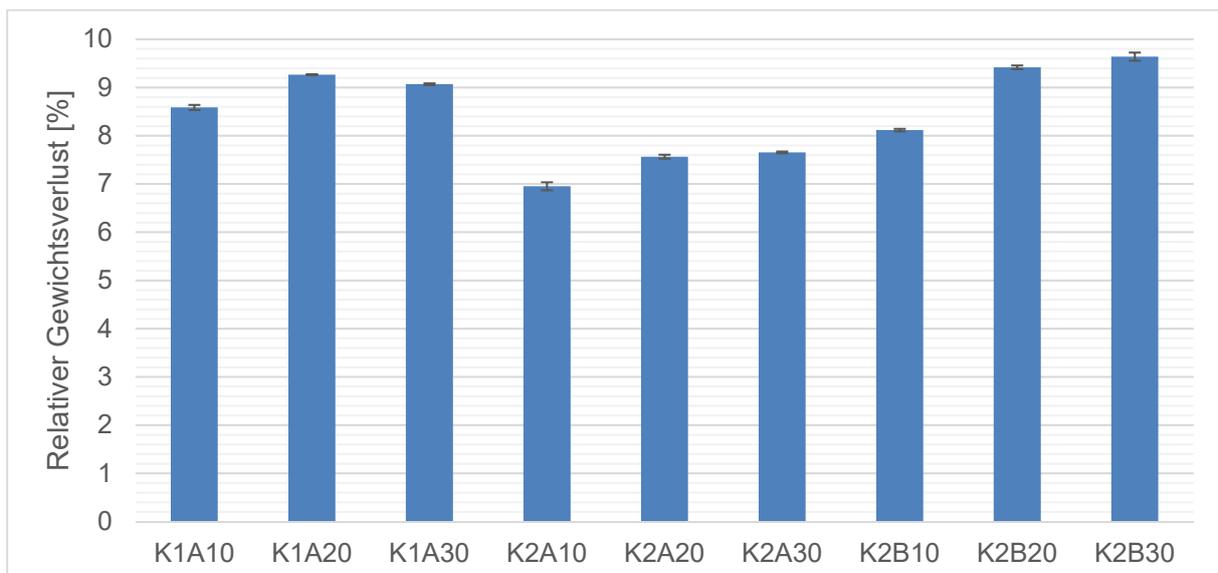


Abbildung 56: Gewichtsverlust der Prüfriegel nach Säure-Test in Anlehnung an DIN 51 102 Teil 1.

<i>Probe</i>	<i>m_{vorher} [g]</i>	<i>m_{nachher} [g]</i>	<i>Δm_{absolut} [g]</i>	<i>Δm_{relativ}</i>	<i>Δm_{Mittelwert}</i>	<i>Δm_{ΔMittelwert}</i>
<i>K1A10</i>	3,3774	3,0928	0,2846	8,43%		
	2,8506	2,6051	0,2455	8,61%	8,59%	0,11%
	1,7263	1,5758	0,1505	8,72%		
<i>K1A20</i>	3,2603	2,9576	0,3027	9,28%		
	2,9833	2,7076	0,2757	9,24%	9,27%	0,02%
	1,7685	1,6045	0,1640	9,27%		
<i>K1A30</i>	3,0715	2,7938	0,2777	9,04%		
	2,9361	2,6707	0,2654	9,04%	9,07%	0,04%
	1,8221	1,6558	0,1663	9,13%		
<i>K2A10</i>	2,9407	2,7307	0,2100	7,14%		
	2,9022	2,6986	0,2036	7,02%	6,95%	0,17%
	1,7353	1,6190	0,1163	6,70%		
<i>K2A20</i>	3,2146	2,9674	0,2472	7,69%		
	2,6731	2,4711	0,2020	7,56%	7,57%	0,08%
	1,5290	1,4151	0,1139	7,45%		
<i>K2A30</i>	3,1115	2,8716	0,2399	7,71%		
	2,6546	2,4526	0,2020	7,61%	7,65%	0,04%
	1,5148	1,3990	0,1158	7,64%		
<i>K2B10</i>	3,2411	2,9757	0,2654	8,19%		
	2,4813	2,2797	0,2016	8,12%	8,12%	0,05%
	1,5523	1,4276	0,1247	8,03%		
<i>K2B20</i>	3,0355	2,7531	0,2824	9,30%		
	2,6045	2,3591	0,2454	9,42%	9,42%	0,08%
	1,7533	1,5862	0,1671	9,53%		
<i>K2B30</i>	3,4158	3,0935	0,3223	9,44%		
	2,4315	2,1983	0,2332	9,59%	9,64%	0,17%
	1,6696	1,5044	0,1652	9,89%		

Tabelle 21: Einwaage der Prüfkörper für den Säure-Test sowie Berechnung der absoluten sowie relativen Massenänderung.

5. Diskussion

Aus der Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen und der Gegenüberstellung der untersuchten mechanischen Eigenschaften lassen sich zwei wesentliche Struktur-Eigenschafts-Korrelationen zusammenfassen, die einen Beitrag zum verbesserten Verständnis des Abbindungsmechanismus von Kalium-Wassergläsern mit Aluminium-Metaphosphaten als chemische Härter leisten.

Aufgrund des höheren alkalischen Charakters vom Kalium-Wasserglas K1 zeigt sich bei der chemischen Härtung mit Aluminium-Tetrametaphosphat ein höherer Anteil des Reaktionsproduktes der Ionen-Austausch-Reaktion, Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat, sowie ein höherer Anteil an alumosilikatischer Phasen im Gegensatz zu den Proben mit Wasserglas K2. Mit zunehmender MVZ nimmt die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul der Proben zu, jedoch sinken der Anteil an Porosität und der Grad der Säurebeständigkeit. Bei Aluminium-Hexametaphosphat als chemischer Härter zeigt sich kein Reaktionsprodukt einer Ionen-Austausch-Reaktion. Es ist somit von einem anderen Reaktionsmechanismus auszugehen. Als kristalline Phase bildet sich neben dem nicht vollständig umgesetzten Edukt nur Kaliumdihydrogenphosphat als kristalline Phase. Die Werte der mechanischen Eigenschaften (Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul) und die chemische Beständigkeit gegenüber dem Säureangriff liegen unterhalb der Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat.

5.1. Einfluss der Molverhältniszahl des Kalium-Wasserglases auf die strukturellen und makroskopischen Eigenschaften der Wasserglas-Härter-Systeme

In den Probenreihen K1AXX und K2AXX wurden Wassergläser-Härter-Systeme mit zwei Kalium-Wasserglas-Bindern unterschiedlicher MVZ mit dem chemischen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat ($\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$) eingesetzt und untersucht. Das Kalium-Wasserglas K1 hat eine MVZ von 3,09 und das Kalium-Wasserglas K2 eine MVZ von 3,53. Demnach liegt bei K1 ein höherer Anteil an K_2O vor, wodurch es einen stärkeren alkalischen Charakter aufweist.

In den strukturellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeit der Aluminium-Ionen aus dem Aluminium-Tetrametaphosphat stark pH-Wert abhängig ist, wobei mit zunehmendem pH-Wert der Anteil an gelösten Aluminium-Ionen zunahm (Abbildung 50, S. 97). Die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchung der gelösten phosphorhaltigen Verbindungen zeigte ebenfalls ein stark pH-Wert abhängiges Verhalten, wodurch mit steigendem pH-Wert die Menge an gelösten phosphorhaltigen Verbindungen zunahm (Abbildung 52, S. 99).

Die aus den Pulverdiffraktogrammen ermittelten kristallinen Phasen zeigen, dass bei den Probenreihen K1AXX und K2AXX neben unvollständig umgesetzten Edukt Aluminium-Tetrametaphosphat eine weitere Metaphosphat-Struktur gebildet wird. Dabei handelt es sich um das Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat $K_4P_4O_{12} \cdot 2 H_2O$. Diese Phase liegt analog zum Aluminium-Tetrametaphosphat in einer kubischen Raumgruppe vor.

Die bei den Löslichkeitsuntersuchungen nachgewiesenen dissoziierten Aluminium-Ionen wurden bei der Abbindungsreaktion durch die stark alkalischen Kalium-Wassergläser aus der Tetrametaphosphat-Struktur herausgelöst und durch eine Ionen-Austauschreaktion mit Kalium-Ionen zur Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat-Phase substituiert. Als weitere kristalline Phase konnte Kaliumdihydrogenphosphat KH_2PO_4 nachgewiesen werden.

Bei der Probenreihe K1AXX liegt der Anteil an nicht vollständig umgesetzten Aluminium-Tetrametaphosphat deutlich unterhalb der Probenreihe K2AXX, was darauf schließen lässt, dass die Reaktivität des Härters beim höheren pH-Wert von Kalium-Wasserglas K1 deutlich größer ist. Diese Schlussfolgerung stimmt mit den Löslichkeitsuntersuchungen des Aluminium-Tetrametaphosphats in alkalischer Umgebung überein. Die Menge an gebildeten Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat ist bei beiden Probenreihen nahezu gleich. Es fällt jedoch auf, dass der Anteil an gebildetem Kaliumdihydrogenphosphat bei K1AXX deutlich niedriger ist als bei K2AXX, trotz der höheren Reaktivität des chemischen Härters im K1AXX-System. Es bilden sich mehr kristalline Phasen im Vergleich zu den K2AXX-Proben aus, was am Anteil der röntgenamorphen Phasengehalte abgelesen werden kann. In Abbildung 57 sind die quantitativen Phasenanalysen der Probenreihen K1AXX und K2AXX nochmals gegenübergestellt.

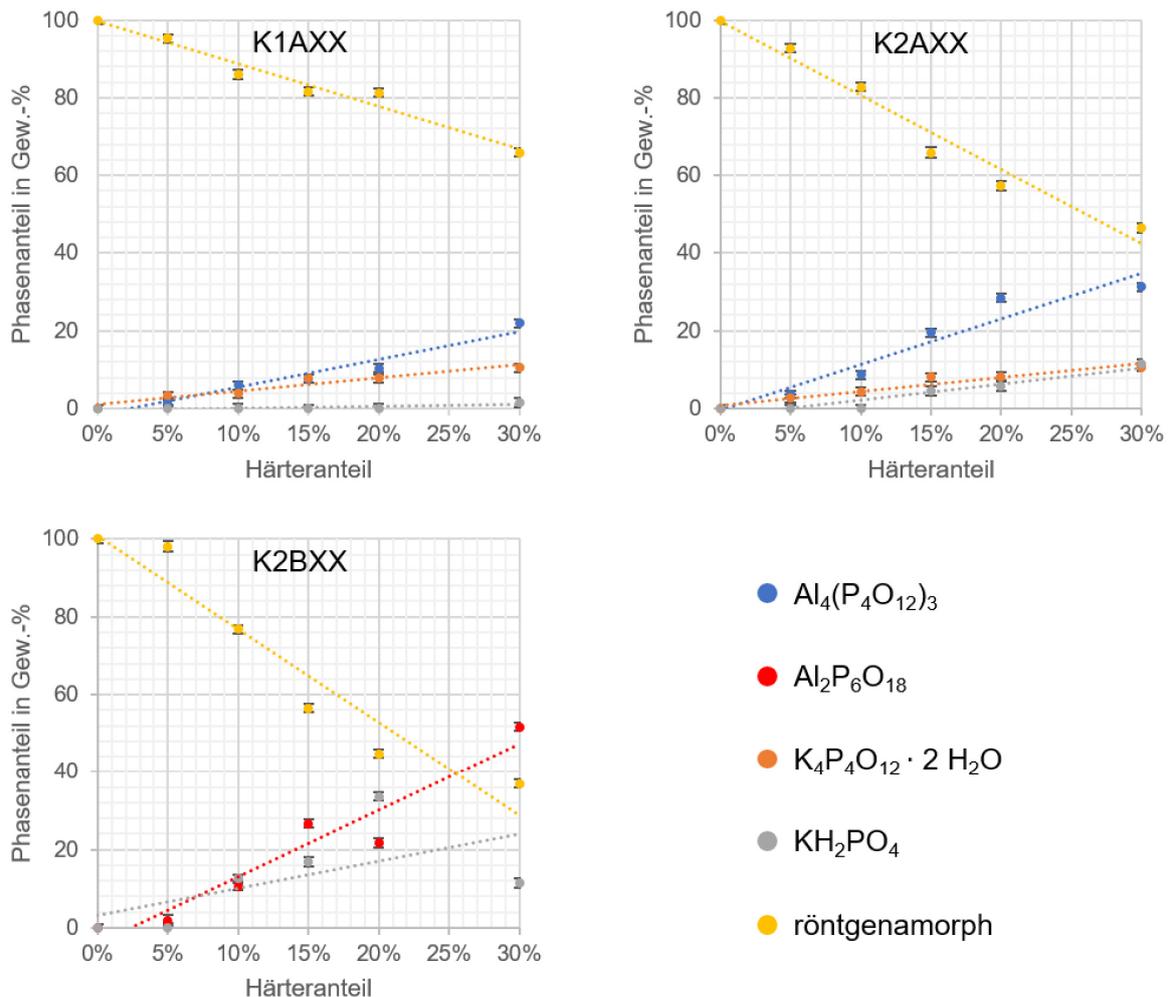


Abbildung 57: Gegenüberstellung der quantitativen Phasenzusammensetzungen der Proben K1AXX, K2AXX und K2BXX, ermittelt durch Pulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung. Die gepunkteten Linien sind als Führung für das Auge („Guide for the Eye“) gedacht.

Daraus ist zu folgern, dass bei K1AXX durch die höhere Alkalität das Aluminium-Tetrametaphosphat zwar stärker abgebaut wird, jedoch ein großer Anteil der sich daraus neugebildeten Phasen im röntgenamorphen Phasenanteil zu finden ist.

Neben dem mittels UV-Vis-Spektroskopie nachgewiesenen Abbau der Phosphat-Struktur in kleinere, gelöste Fragmente wird vermutet, dass das Kaliumdihydrogenphosphat KH_2PO_4 das kristalline Endprodukt der Depolymerisationsreaktion der cyclischen Phosphat-Struktur ist. Daneben konnten durch die NMR-, Raman- und IR-spektroskopischen Untersuchungen die amorphen Phasengehalte intensiv untersucht werden.

Es zeigte sich dabei, dass zwei aluminiumhaltige Phasen, ein oktaedrisch koordiniertes AlO_6 -System in Form einer hydratisierten Aluminiumphosphat-Glasstruktur als auch ein amorphes, tetraedrisch koordiniertes AlO_4 -System vorliegt. Letzteres kann einer neugebildeten, hydratisierten, alumosilikatischen Phase zugeordnet werden.

Diese Aussage kann durch die chemischen Verschiebungen der Q^n -Einheiten nach der Entfaltung der ^{29}Si -MAS-Signale sowie der Kreuzpolarisationsuntersuchungen als auch durch die beobachteten Absorptionsbanden von Al-O-Si-Schwingungen aus den ATR-IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.

Im Vergleich zur Probe K2A30 zeigt die Probe K1A30 einen deutlich höheren Anteil an amorpher alumosilikatischer Phase. Damit ergibt sich, dass das weiter abgebaute Aluminium-Tetrametaphosphat mit Wasserglas K1 zu einer stärker bevorzugten Ausbildung einer amorphen Aluminiumphosphat-Phase führt und das aus der Depolymerisation das kristalline Endprodukt KH_2PO_4 in geringerem Umfang gebildet wird als bei den Proben K2A30.

Entsprechend dem höheren Verhältnis an Kaliumoxid in Wasserglas K1 ist dieses durch die höhere negative Oberflächenladung stärker stabilisiert. Durch die Zugabe des Aluminium-Tetrametaphosphats findet eine Absenkung des pH-Wertes des Wasserglases statt, welches zu einer Absenkung der negativen Oberflächenladung führt und somit die Polykondensationsreaktion dieser Spezies in Gang setzt. Zum andern führt das Herauslösen der Aluminium-Ionen neben der Bildung des Ionen-Austauschproduktes $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zur Ausbildung einer amorphen alumosilikatischen Phase, indem sich die gelösten Aluminium-Ionen in das sich verfestigende silikatische Netzwerk einlagern.

Beim Vergleich der Mengen an gebildetem $\text{K}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zwischen den beiden Probenreihen mit den Wassergläsern K1 und K2 ist zu erkennen, dass diese in nahezu gleichem Umfang ausgebildet werden und somit die MVZ keinen signifikanten Einfluss auf deren Bildung ausübt. Jedoch zeigt sich durch die verstärkte Ausbildung der amorphen alumosilikatischen Phase, dass durch den höheren pH-Wert und die damit vorliegende höhere Stabilität des Wasserglases mehr Aluminium-Ionen in das sich abbindende silikatische Netzwerk einlagern.

Bei den Proben mit Wasserglas K2 führt die Zugabe des Aluminium-Tetrametaphosphats zu einer schnelleren Abbindung durch die stärkere Herabsetzung des pH-Werts. Damit ist die Mobilität der Aluminium-Ionen im Gegensatz zu den Proben mit Wasserglas K1 deutlich niedriger, was sich in der geringeren Menge an amorpher, alumosilikatischer Phase zeigt. Die Menge an zusätzlich entstandener amorpher Aluminiumphosphat-Phase ist bei beiden Probenreihen gleich, jedoch liegt sie bei K2A30 in einer hydratisierten Form vor, was mit den Kreuzpolarisationsuntersuchungen belegt wurde.

Neben den kondensierten Silikat- und Alumosilikat-Strukturen finden sich bei beiden Systemen geringe Mengen an Q^0 -Einheiten, die nur im Kreuzpolarisationsspektrum nachweisbar waren. Diese freien Silikat-Phasen scheinen untypisch für abgebundene Wasserglas-Härter-Systeme zu sein, da eine Erhöhung des Kondensationsgrades zu erwarten ist und im Vergleich zu den Untersuchungen der getrockneten, reinen Kalium-Wassergläser keine Q^n -Einheiten mit $n < 3$ gefunden wurden. Eine Erklärung für das Vorliegen der Q^0 -Einheit kann in den Flüssig-NMR-Untersuchungen der Wassergläser aus Abbildung 11 gefunden werden. Bei einer chemischen Verschiebung von -72 ppm konnten die Q^0 -Einheiten bei beiden Wassergläsern eindeutig nachgewiesen werden. Diese Einheiten waren bei den Festkörper-NMR-Untersuchungen der reinen Wassergläser aufgrund der thermischen Vorbehandlung entsprechend dem Mechanismus der thermischen Abbindung hin zu höheren Koordinationsgraden kondensiert und damit nicht mehr im entsprechenden Spektrum zu finden. Da die Q^0 -Gruppen ausschließlich in den ^{29}Si -Kreuzpolarisationsuntersuchungen zu sehen waren ist anzumerken, dass bei den CP-Experimenten nur Signale zustande kommen, bei denen Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft der Silizium-Atome liegen. Damit ist eine Quantifizierung der Phasen so nicht durchführbar, da nicht alle Silizium-Atome zum Signal beitragen.

Als weitere Phasen konnten im amorphen Anteil verschiedene, hydratisierte und kondensierte Phosphat-Phasen identifiziert werden, die entsprechend ihrer chemischen Verschiebung im Bereich von Q^1 -Einheiten zuzuordnen sind. Dabei handelt es sich um unterschiedlich stark kondensierte, lineare Phosphat-Fragmente, wie bspw. Diphosphate und Oligophosphate, die bei der Depolymerisationsreaktion der cyclischen Phosphat-Struktur entstehen.

Diese Erkenntnis lässt sich mit Literaturdaten in Einklang bringen, da bei der Untersuchung der Phasen von Natrium-Wassergläsern mit Aluminium-Tetrametaphosphat die Bildung von Natrium-Diphosphaten, jedoch in kristalliner Form, sowie Alkalicarbonaten beschrieben wurde.¹⁹ Allerdings wurde in der Studie eine thermische Behandlung beim Abbindungsprozess durchgeführt. Das Fehlen der kristallinen Phasen in dieser Arbeit ist insofern plausibel, als dass hier keine zusätzliche thermische Behandlung durchgeführt wurde und daher eine Umordnung der Struktur zu kristallinen Phasen nicht stattfinden konnte.

In dieser Arbeit wurde bewusst auf diese Vorbehandlung verzichtet, damit die Proben ihre Eigenschaften und Phasenbestandteile unter anwendungsnahen Bedingungen ausbilden können, ohne dass durch eine thermische Behandlung die Polykondensation des Wasserglases beeinflusst wird. Bei den Anteilen an amorphen, hydratisierten, linearen Di- und Oligophosphaten fällt jedoch auf, dass bei einer höheren MVZ der Anteil dieser Fragmente deutlich niedriger im Vergleich zum stärker alkalischen K2AXX-System ausfällt. Ein Grund für das Vorliegen der linearen Kaliumphosphat-Fragmente in einer amorphen Form kann zum einen in der Natur des Alkali-Ions und zum anderen in den unterschiedlichen Aushärtungsbedingungen begründet liegen, die zu einer geordneten Anordnung der Ionen und somit zum Kristallwachstum führen.

Daneben fällt auf, dass das eingangs eingesetzte, nicht hydratisierte Aluminium-Tetrametaphosphat in den abgebundenen Proben in einer hydratisierten Form, bzw. mit Wasser in unmittelbarer Umgebung vorliegt. Diese Änderung kann mit dem durch die Polykondensation gebildeten Wasser erklärt werden, dass auch nach der vollständigen Abbindung nicht vollständig die Probe verlässt. Vielmehr stellt sich mit der Zeit entsprechend der Luftfeuchtigkeit ein Gleichgewichtszustand ein.

Beim Vergleich der mechanischen Eigenschaften zeigen die Proben der K1AXX-Reihe gegenüber K2AXX eine deutlich höhere Biegefestigkeit. Somit liegt mit abnehmender MVZ eine höhere Festigkeit der Proben vor. Bei allen Probenreihen konnte eine Abnahme der Biegefestigkeit mit steigendem Härter-Anteil nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass die Festigkeit durch den höheren Anteil an nicht-silikatischen Bestandteilen abnimmt bzw. die durch die höhere Menge an Härter vermehrte Porosität die Biegefestigkeit herabsetzt.

Dies wird durch den Vergleich der Porosität der Probereihen K1AXX mit K2AXX belegt, da sowohl die Porosität bzw. die Dichte bei beiden Probenreihen K1AXX und K2AXX mit der Festigkeit korreliert. Die Porosität alleine ist als Erklärung für die Entwicklung der Biegefestigkeit der Proben nicht ausreichend, da mit zunehmendem Härter-Anteil die Porosität bei den Proben nicht zwingend abnimmt. Die Untersuchungen des Elastizitätsmoduls als Maß für den Widerstand gegen eine Verformung einer Probe (analog zur Federkonstante im Hook'schen Gesetz) zeigt, dass die Proben mit K1 als Wasserglas deutlich höhere Werte gegenüber der Probenreihe K2AXX aufweisen.

Mit Hilfe der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Proben mit höherer MVZ einen höheren Anteil an transkristallinen Spaltbrüchen aufweisen. Bei allen Proben nimmt deren Anteil mit steigendem Härtergehalt zu. Entsprechend ist davon auszugehen, dass bei der Probenreihe K1AXX die Adhäsionskraft zwischen den Kornoberflächen und der Bindermatrix die Festigkeit der Quarzkörnung übersteigt und es damit zu transkristallinen Spaltbrüchen kommt. Bei den Proben der K2AXX-Reihe übersteigt die Adhäsionsfestigkeit der Korn-Binder-Grenzfläche die Festigkeit der Bindermatrix, was in einem Kohäsionsbruch innerhalb der Bindermatrix sichtbar wird. Damit können die höheren Biegefestigkeiten sowie die höheren Elastizitätsmoduli der Proben der K1AXX-Reihe auf den hohen Grad der Adhäsionskraft zwischen der Bindermatrix und der Kornoberfläche zurückgeführt werden. Des Weiteren liegen bei den Proben der K2AXX-Reihe deutlich mehr Poren mit größeren Porendurchmessern vor, was zu einer Verringerung der mechanischen Beständigkeit der Proben beiträgt.

Bei der chemischen Beständigkeit zeigt sich, dass die Proben mit einer höheren MVZ eine höhere chemische Beständigkeit aufweisen, wobei bei allen Proben der Gewichtsverlust durch Säurekorrosion mit steigendem Härter-Anteil zunimmt. Dies ist auch so zu erwarten, da mit höherer MVZ der Anteil an SiO_2 gegenüber dem Alkalioxid weiter steigt und die Säurebeständigkeit hauptsächlich auf die Natur der Silikat-Struktur zurückzuführen ist. Zudem sinkt mit steigendem Härter-Anteil der relative Anteil des Silikats im Material weiter ab und damit auch die Säurebeständigkeit.

Entsprechend Literaturdaten führt die Zugabe von Aluminiumphosphaten als Härter zu einer deutlichen Verbesserung der Säurebeständigkeit gegenüber thermisch abgeordneten Wassergläsern, da hierbei die Abbindungsreaktion irreversibel durch die Bildung von neuen Phasen innerhalb der Bindermatrix abläuft.

Da durch den Säureangriff die Alkalien aus dem Gefüge herausgelöst werden und im Falle von Schwefelsäure zu einer Bildung von gelösten Alkalisulfaten führen, nimmt die Säurebeständigkeit mit steigendem Alkali-Ionen-Anteil ab. Zudem hat die Porosität der Proben einen Einfluss auf die Säurebeständigkeit, da mit steigender Porosität eine größere Angriffsfläche der Proben zu Verfügung steht, da die Schwefelsäure die offenen Porenräume infiltriert. Trotz des teilweise nur geringfügig höheren Porositätsgrad der Probenreihe K2AXX zeigt sich aufgrund der MVZ eine verbesserte Säurebeständigkeit gegenüber der Probenreihe K1AXX. Somit dominiert der Einfluss der MVZ gegenüber dem Einfluss der Porosität der Probe. Außerdem kann eine höhere Kohäsionskraft der Bindermatrix ebenfalls zu einer Verbesserung der chemischen Beständigkeit gegenüber Säureangriffen führen.

5.2. Einfluss der Struktur des Aluminium-Metaphosphates auf die strukturellen und makroskopischen Eigenschaften der Wasserglas-Härter-Systeme

Der Vergleich des Löslichkeitsverlaufs von Aluminium-Ionen und Phosphor-Bausteinen der beiden chemischen Härter in alkalischer Umgebung zeigt, dass in beiden Fällen eine starke pH-Wert-Abhängigkeit des Lösungsverhaltens vorliegt.

Bei Aluminium-Tetrametaphosphat nimmt die Menge an gelösten Aluminium-Ionen mit zunehmendem pH-Wert zu. Aluminium-Hexametaphosphat zeigt jedoch eine umgekehrte pH-Wert-Abhängigkeit des Lösungsverhaltens (Abbildung 51, S. 98). Mit zunehmendem pH-Wert nimmt hier die Menge an gelösten Aluminium-Ionen ab. Damit liegt eine geringere Verfügbarkeit mobiler Aluminium-Ionen innerhalb der Probe mit zunehmendem pH-Wert vor. Daraus ist für das Verhalten von Aluminium-Hexametaphosphat in Wasserglas zu folgern, dass weniger Aluminium-Ionen in das silikatische Netzwerk in Form einer alumosilikatischen Phase eingebaut werden können.

Bei der Untersuchung des Anteils an gelösten Phosphor-Strukturen für Aluminium-Hexametaphosphat zeigt sich ähnlich zu den Untersuchungen des Aluminium-Tetrametaphosphats eine Zunahme der gelösten phosphorhaltigen Bausteine mit steigendem pH-Wert (Abbildung 53, S. 101).

Aus beiden Untersuchungen ist zu folgern, dass die Ionen-Austauschreaktion zwischen Aluminium-Ionen aus der Aluminium-Metaphosphat-Struktur mit Kalium-Ionen aus dem Wasserglas sich im Falle der beiden Aluminium-Metaphosphat-Härter entgegengesetzt zueinander verhalten, wohingegen die Depolymerisation der cyclischen Metaphosphate zu niedriger kondensierte Phosphat-Strukturen ein analoges Verhalten zueinander aufweisen.

Bei der Analyse der kristallinen Phasenzusammensetzung konnte in den Proben der K2AXX-Reihe das Ionen-Austausch-Produkt Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat eindeutig nachgewiesen werden. Bei den Proben der K2BXX-Reihe wurde keine kaliumhaltige Metaphosphat-Struktur ermittelt. Als Erklärung für dieses Verhalten kommt zunächst die geringere Konzentration an gelösten Aluminium-Ionen bei K2BXX im Vergleich zu der Probenreihe K2AXX infrage. Durch die geringere Verfügbarkeit an mobilen Aluminium-Ionen zu Beginn der Verfestigungsreaktion kann die Ionen-Austausch-Reaktion nicht stattfinden. Eine weitere Ursache für das Fehlen einer Kalium-Hexametaphosphat-Phase liegt in deren strukturellem Aufbau. Beim eingesetzten Aluminium-Hexametaphosphat handelt es sich um eine Verbindung mit einer monoklinen Kristallstruktur, wohingegen das zu erwartende Ionen-Austauschprodukt Kalium-Hexametaphosphat in einer hexagonalen Raumgruppe kristallisiert. Ein solcher Symmetriewechsel ist bei den vorliegenden Reaktionsgegebenheiten energetisch ungünstig und somit nicht zu erwarten. Daher läuft der Mechanismus der chemischen Härtung in Abhängigkeit der eingesetzten Metaphosphat-Struktur unterschiedlich ab.

Neben dem nicht vollständig umgesetzten Härter-Anteil liegen bei den Proben der K2AXX-Reihe analog zur K1AXX-Reihe das bereits genannte Ionen-Austauschprodukt Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat und monoklines Kaliumdihydrogenphosphat vor. Bei den Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat existiert neben dem nicht vollständig umgesetzten Härter nur Kaliumdihydrogenphosphat als kristalline Phase, jedoch ist der Anteil dieser Phase deutlich größer als bei den Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat. Gleichzeitig zeigen diese Proben einen höheren kristallinen Anteil und somit entsprechend geringen Anteil an röntgenamorphen Phasen im Gegensatz zu den Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat als chemischer Härter. Dies gilt besonders bei den Proben der K2BXX-Reihe mit Ausnahme von K2B05.

Proben der Serie K2BXX zeigen einen besonders hohen Anteil an röntgenamorphen alumosilikatischen Phasen. Dies ist am starken ^{27}Al Signal der AlO_4 -Einheit bei ca. 55 ppm zu erkennen. Die Valenzschwingungen für die Al-O-Si-Gruppe konnte in beiden Probenreihen durch ATR-IR- und Raman-Messungen nachgewiesen werden. Mittels Kreuzpolarisationsuntersuchungen ist eine deutlich stärkere Hydratation der amorphen Aluminiumphosphat-Strukturen im Vergleich zu der K2AXX-Probe festzustellen. Der Koordinationsgrad der silikatischen und alumosilikatischen Phasen ist zu höheren Anteilen verschoben, was eine stärkere Polykondensation der amorphen Bindermatrix belegt. Zusätzlich lassen sich bei den Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat im amorphen Phasengehalt unterschiedlich stark kondensierte, lineare Phosphat-Fragmente mit verschiedenen Q^1 und Q^2 -Strukturereinheiten bestimmen, die hydratisierten Kaliumphosphat-Phasen zugeordnet werden können.

Der Vergleich der mechanischen Eigenschaften der beiden Probenreihen zeigt, dass die Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat eine um 10 bis 15% höhere Porosität im Vergleich zu den Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat aufweisen.

Weiterhin zeigen die RFDA-Untersuchungen, dass durch Aluminium-Hexametaphosphat die Werte der Elastizitätsmoduli sinken. Eine klare Korrelation des Elastizitätsmoduls zur Menge an Härter konnte nur bei der Probenreihe K2AXX festgestellt werden. Hier nimmt der Elastizitätsmodul mit steigendem Härter-Anteil zu. Aus den Untersuchungen der Drei-Punkt-Biegefestigkeit konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass bei den Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat die Festigkeit der Proben im Vergleich zu den Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat abnimmt.

Der Vergleich der rasterelektronmikroskopischen Untersuchungen der Probenreihen K2AXX und K2BXX zeigt, dass die Anzahl an transkristallinen Spaltbrüchen bei den Versätzen mit Aluminium-Hexametaphosphat im Vergleich zu den Proben mit Aluminium-Tetrametaphosphat überwiegt. Trotzdem ist die mechanische Beständigkeit der K2BXX-Probenreihe niedriger als die der Reihe K1AXX. Entgegen der Vermutung aus dem Vergleich der Probenreihen K1AXX und K2AXX in 5.1., dass eine höhere Adhäsionskraft zwischen Bindermatrix und Quarzkorn zu einer Verbesserung der mechanischen Beständigkeit führt, liegt hier ein umgekehrtes Verhalten vor.

Aus dem Vergleich der Porenstruktur beider Probenreihen wird deutlich, dass bei den Proben K2BXX eine offenere Gefügestruktur und größere Porendurchmesser vorliegen, die einen deutlich stärkeren Effekt auf die mechanische Beständigkeit haben als die Proben mit dem chemischen Härter Aluminium-Tetrametaphosphat.

Bei den Untersuchungen der Säurebeständigkeit zeigt sich, dass die Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat einen höheren Gewichtsverlust als die Proben der K2AXX-Reihe aufweisen und somit eine geringere chemische Beständigkeit gegenüber dem Säureangriff zeigen. Bei allen Proben-Reihen ist eine Abnahme der Säurebeständigkeit mit zunehmendem Härter-Anteil zu detektieren.

Trotz der deutlich geringeren Porosität und somit kleineren Kontaktfläche der Proben der K2BXX-Reihe ist die chemische Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure reduziert, was darauf schließen lässt, dass die Phasenzusammensetzung den Hauptbeitrag in der Säurebeständigkeit der Proben ausmacht. Es ist davon auszugehen, dass eine höhere Kohäsionsfestigkeit der Bindermatrix zu einer Verbesserung der Säurebeständigkeit der Proben führt. Da bei allen Proben auffällt, dass der eingesetzte Härter nie vollständig umgesetzt wird, ist es naheliegend, dass der Effekt der Wasserglas-Härtung durch die Aluminium-Metaphosphat-Strukturen sich nie vollständig entfalten kann.

Das liegt zum einen daran, dass die Abbindung zu schnell abläuft, was dazu führt, dass die Mobilität der Ionen im Wasserglas-Härter-System so schnell herabgesetzt wird, dass eine weitere Reaktion der Edukte nicht vollständig ablaufen kann. Dies könnte beispielsweise durch einen Verflüssiger angepasst werden, der nur in geringen Mengen als Additiv dem System zugeführt wird, sodass Diffusionsprozesse weiter ablaufen können.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden erstmals die strukturelle Wechselwirkung zwischen Kalium-Wasserglas-Systemen mit Aluminium-Tetrametaphosphat sowie generell über Wasserglas-Systeme mit Aluminium-Hexametaphosphat als chemischer Härter untersucht. Dabei wurde der kristalline Phasengehalt mittels Pulverdiffraktometrie und anschließender Rietveld-Analyse qualitativ und quantitativ beschrieben. Die Untersuchung des amorphen Phasengehalts erfolgte über verschiedene spektroskopische Methoden (NMR-, ATR-IR- und Raman-Spektroskopie). Das Löslichkeitsverhalten der chemischen Härter in alkalischer Umgebung wurde mit der optischen Emissions- und Elektronenabsorptionsspektroskopie gemessen. Für die Untersuchung der mechanischen Parameter kamen die Drei-Punkt-Biegefestigkeitsprüfung, die Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse und die Säureprüfung zum Einsatz. Die Gefüge-Struktur der chemisch gehärteten Wassergläser wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Reaktionsmechanismus der Härtungsreaktion von Kalium-Wassergläsern und Aluminium-Metaphosphaten in Abhängigkeit von der Metaphosphat-Struktur auf unterschiedlichen Wegen abläuft. Bei Aluminium-Tetrametaphosphat bildet sich beim Herauslösen der Aluminium-Ionen aus dem Metaphosphat in einer Ionen-Austauschreaktion das Kalium-Tetrametaphosphat-Dihydrat. Bei Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat konnte keine vergleichbare Struktur nachgewiesen werden.

Parallel dazu findet eine Depolymerisationsreaktion der cyclischen Phosphat-Struktur statt, die stufenweise über mehrere Schritte zum kristallinen Kaliumdihydrogenphosphat abgebaut wird. Das Einbringen des jeweiligen Aluminium-Metaphosphats verursacht einen Abfall des pH-Wertes, wodurch die Polykondensation der Wasserglas-Struktur in Gang gesetzt wird. Diese Polykondensation wird weiter verstärkt, indem bei der Depolymerisation des Metaphosphats die Kalium-Ionen in Form von unterschiedlich stark kondensierten Kaliumphosphaten bzw. Kaliumhydrogenphosphaten dem Wasserglas entzogen werden, was zu einer weiteren Herabsetzung des pH-Wertes und somit zu einer Senkung der elektrostatischen Stabilisierung des Wasserglases führt.

Die aus der Aluminium-Metaphosphat-Struktur herausgelösten Aluminium-Ionen dringen in die abbindende, silikatische Netzwerkstruktur ein und bilden eine alumosilikatische Bindermatrix. Dieser Effekt ist bei Aluminium-Hexametaphosphat deutlich stärker ausgeprägt als bei Aluminium-Tetrametaphosphat. Weiterhin entstehen röntgenamorphe, hydratisierte Aluminiumphosphat-Strukturen, die in eigenen Bereichen innerhalb der amorphen Bindermatrix vorliegen. Daraus folgt, dass es sich bei den chemisch gebundenen Kalium-Wasserglas-Bindern um kein homogenes System handelt. Dies liegt hauptsächlich an der hohen Oberflächenladung und der Viskosität des Wasserglases, da mit dem Eintrag des feinen Härterpulvers dieses sofort verklumpt. Trotz optimierter Homogenisierungstechniken bleiben Teile des Härters in begrenzten Bereichen bestehen, die dazu führen, dass dieser nicht vollständig umgesetzt wird.

Innerhalb der amorphen Bindermatrix liegen teilweise verschieden stark kondensierte Phosphat-Einheiten, silikatische und alumosilikatische Phasen angrenzend nebeneinander vor. Dazu kommen neugebildete kristalline Phasenbestandteile sowie Anteile an nicht vollständig umgesetztem Aluminium-Metaphosphat-Härter.

In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften lässt sich zusammenfassen, dass mit zunehmender MVZ des Kalium-Wasserglases die Säurebeständigkeit der Probe sowie der Grad der Porosität zunehmen. Die mechanische Festigkeit und der Elastizitätsmodul hingegen nehmen mit steigender MVZ ab. Mit einer Änderung der Metaphosphat-Struktur vom Aluminium-Tetrametaphosphat zum Aluminium-Hexametaphosphat nimmt die chemische Beständigkeit gegenüber dem Säureangriff ab, auch sinkt der Grad der Porosität. Die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul liegen bei den Proben mit Aluminium-Hexametaphosphat als chemischen Härter niedriger.

Somit lassen sich Aussagen über künftige Wirkungsweisen hinsichtlich der Rezeptoptimierung treffen, um gezielt die chemische Beständigkeit oder die mechanischen Eigenschaften wie Porosität, Festigkeit oder Steifigkeit nach den gewünschten Anforderungen anzupassen.

In Abbildung 58 sind die Ergebnisse dieser Arbeit in einer Grafik zusammengefasst. Es werden der Einfluss der MVZ des Kalium-Wasserglases bei der chemischen Härtung mit Aluminium-Tetrametaphosphat sowie der Einfluss der Aluminium-Metaphosphat-Struktur an Kalium-Wasserglas K2 mit einer MVZ= 3,53 verglichen.

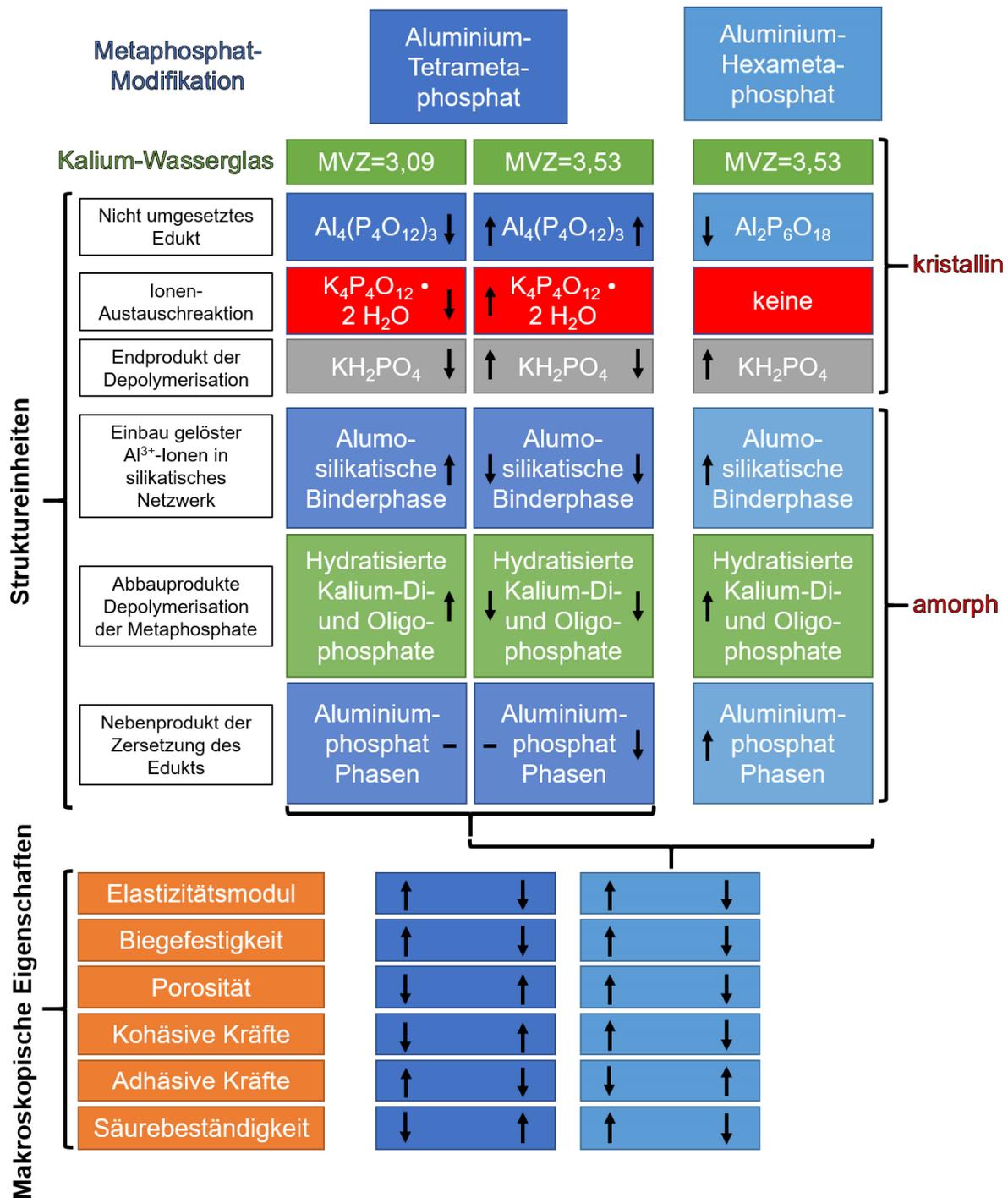


Abbildung 58: Model der chemischen Härtung von Kalium-Wasserglas in Abhängigkeit der MVZ sowie der Aluminium-Metaphosphat-Modifikation.

Die kristallinen und amorphen Phasen sind gegenübergestellt und deren relatives Mengenverhältnis zueinander mittels Pfeile markiert. Entsprechend sind die den Proben zugehörigen makroskopischen Parameter, wie der Elastizitätsmodul, die Beigefestigkeit, die Porosität, der Anteil an vorliegenden Bindungskräften innerhalb des Gefüges sowie die Säurebeständigkeit relativ zum Probenversatz dargestellt.

7. Ausblick

Kalium-Wassergläser kommen industriell in unterschiedlichen Anwendungsgebieten zum Einsatz. Durch das Wissen um die strukturellen Parameter und die Untersuchung der makroskopischen Eigenschaften kann eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung ermittelt werden, die es ermöglicht, die Rezeptur für den speziellen Anwendungsfall zu optimieren.

Um künftig einen generellen Einfluss der Ringstruktur des eingesetzten Aluminium-Metaphosphats auf die entstehenden kristallinen und röntgenamorphen Phasen bei der chemischen Härtung von Kalium-Wassergläsern zu ermitteln, sind Synthesen zur Darstellung weiterer Aluminium-Metaphosphat-Modifikationen notwendig. Das Löslichkeitsverhalten in alkalischer Umgebung muss untersucht werden, um das pH-Wert-abhängige Herauslösen der Aluminium-Ionen und die ggf. einhergehende Ionen-Austausch-Reaktion sowie die Ausbildung an alumosilikatischer Bindermatrix zu prüfen. Des Weiteren ist die Stabilität der cyclischen Phosphat-Struktur hinsichtlich der Depolymerisation zu niederkondensierten Reaktionsprodukten zu untersuchen. Bei einem Vergleich mit Kalium-Wassergläsern mit ähnlicher MVZ, jedoch unterschiedlicher Viskosität, kann der Effekt der Ionen-Mobilität auf den Grad des Abbindungsprozesses und der dabei entstehenden Reaktionsprodukte ermittelt werden, da mit der Mobilität und der allgemeinen Verarbeitbarkeit der Versätze die Ausbildung von entstehenden Phasen stark beeinflusst werden.

Neben der strukturellen Beschreibung der bei der Abbindungsreaktion ausgebildeten Phasen ist eine kinetische Untersuchung der Phasenbildung für die Vorhersagbarkeit von Phasenzusammensetzungen von großer Bedeutung, um bspw. eine für eine bestimmte makroskopische Eigenschaft verantwortliche Phase bewusst in ihrer Bildung durch die eingesetzten Strukturen und die Reaktionsparameter zu manipulieren.

Für eine Ausweitung des Untersuchungsfeldes für eine bessere Beschreibung der Abbindungsmechanismen sollten in künftigen Arbeiten weitere Parameter herangezogen und untersucht werden. Dazu gehören auf der Seite der Wassergläser der Feststoff-Gehalt des Wasserglases, die Natur des Alkali-Ions (Na^+ , K^+ , Li^+ sowie gemischte Alkali-Wassergläser), die Oberflächenspannung, die Viskosität sowie der

Einfluss von Additiven, wie bspw. Verflüssigern, im Versatz. Dadurch lassen sich teilweise homogenere Proben herstellen, die mit geringeren Anteilen an Härtern die gewünschten Eigenschaften erzielen, da der Grad der Härterumsetzung deutlich verbessert werden kann.

Seitens der chemischen Härter wäre es sinnvoll, eine Mischung von verschiedenen Aluminium-Metaphosphaten als Härter einzusetzen, um gegebenenfalls die Vorteile der unterschiedlichen Phasen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie z.B. hohe mechanische als auch chemische Beständigkeit von Proben zu verbinden. Neben dem Einsatz von Aluminium-Metaphosphaten könnten bekannte Metaphosphat-Strukturen mit anderen Metall-Ionen auf ihre Härter-Eigenschaften untersucht werden und gegebenenfalls neue Eigenschaften oder neue Anwendungsgebiete erschlossen werden.

Für eine genauere Beschreibung der vorliegenden Phasenzusammensetzungen wären Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Proben mit einem Drei-Kanal-Probenkopf eine Möglichkeit, um Korrelationsuntersuchungen zwischen zwei LF-Kernen durchzuführen, wie bspw. mit der HETCOR oder REDOR-Pulssequenz. Bei diesen Untersuchungen können die Wechselwirkung zwischen zwei Kernen, z.B. ^{27}Al - ^{31}P , ^{27}Al - ^{29}Si oder ^{29}Si - ^{31}P als 2-dimensionales Korrelationsspektrum dargestellt und deren räumliche Nähe, bzw. deren Anordnung genauer bestimmt werden. Mittels ^{31}P - ^{31}P -Untersuchungen wäre eine eindeutige Zuordnung der im ^{31}P -NMR-Spektrum vorliegenden Signale zu den jeweiligen Phasen möglich.

8. Literaturverzeichnis

1. Streitberger, H.-J.; Seibel, J., Bindemittel. In *Römpf Enzyklopädie Online* Thieme Verlag KG: Stuttgart, **2006**.
2. Girifalco, L. A., *Statistical Mechanics of Solids*. Oxford University Press, USA: **2003**.
3. Benedix, R., *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. Springer Fachmedien Wiesbaden: **2015**, <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9944-6>.
4. Hegger, M.; Auch-Schwelk, V.; Fuchs, M.; Rosenkranz, T., *Baustoff Atlas*. Birkhäuser: **2006**.
5. Polzin, H., *Anorganische Binder: Zur Form- und Kernherstellung in der Gießerei*. Fachverlag Schiele & Schön: **2013**.
6. Petrzela, L. Wasserglas-CO₂-Verfahren. CSR-Patent Nr. 81931, 12.12.1947, **1947**.
7. Ui, S.-W.; Lim, S.-J.; Lee, S.-H.; Choi, S.-C., Control of the size and morphology of nana-size silica particles using a sodium silicate solution. *J. Ceram. Process. Res.* **2009**, 10 (4), 553-558.
8. Iler, R. K., *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley: **1979**.
9. Böhmer, S., Beitrag zur Theorie des Wasserglas-Formverfahrens. *Gießereitechnik* **1957**, 3 (2), 26-32.
10. Wenda, R., Wasserglas. *Die Aktuelle Wochenschau der GDCh - Bauen und Chemie* **2011**, 36.
11. von Fuchs, J. N., *Ueber ein neues nutzbares Produkt aus Kieselerde und Kali*. Johann Leonhard Schrag: Nürnberg, **1825**.
12. (a) Derjaguin, B.; Landau, L., Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science* **1993**, 43 (1), 30-59, [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L); (b) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.; van Nes, K., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*. Elsevier Publishing Company: **1948**.
13. Flemming, E.; Tilch, W., *Formstoffe und Formverfahren*. Wiley: **1993**.

14. Engelhardt, L. G.; Zeigan, D.; Jancke, H.; Wieker, W.; Hoebbel, D., ²⁹Si-NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. II. Zur Abhängigkeit der Struktur der Silicatanionen in wäßrigen Natriumsilicatlösungen vom Na : Si-Verhältnis. *Z. Anorgan. Allg. Chem.* **1975**, *418* (1), 17-28, <http://doi.org/10.22028/D291-23910>.
15. Jansson, H.; Bernin, D.; Ramser, K., Silicate species of water glass and insights for alkali-activated green cement. *AIP Adv.* **2015**, *5* (6), 067167-1-067167-9, licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY), <https://doi.org/10.1063/1.4923371>.
16. Doepp, R.; Deike, R.; Gettwert, G., Beitrag zum Wasserglas-CO₂-Verfahren. *Giesserei* **1985**, *72* (22), 626-635.
17. Heynemann, W.; Härtel, M., Säurebau und Säureschutz. *Werkstoffe und Korrosion* **1964**, *15* (1), 13-27, <https://doi.org/10.1002/maco.19640150105>.
18. Zellmann, H.-D.; Kaps, C., Chemically modified water-glass binders for acid-resistant mortars. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (4), 1369-1372, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00887.x>
19. Zellman, H.-D. Metaphosphat - modifizierte Silikatbinder als Basis säurebeständiger Beschichtungsmaterialien. Bauhaus-Universität Weimar, Weimar, **2008**.
20. Gettwert, G., Lösliche Silikate. *Firmenschrift zum 100jährigen Firmenjubiläum der Woellner-Werke Ludwigshafen*, **1996**.
21. Wicki, N. Neue Silikatsysteme. http://www.kabe-farben.ch/typo3/fileadmin/bau/pdf/Neue_Silikatsysteme_04_09.pdf (accessed 23.02.2018).
22. Friedemann, W., Anwendungsvielfalt des Rohstoffes Wasserglas - The multiple uses of soluble silicates as raw material. *Glastech. Ber.* **1985**, *58* (11), 315-319.
23. Weldes, H. H.; Lange, K. R., Properties of soluble silicates. *Industrial & Engineering Chemistry* **1969**, *61* (4), 29-44, <https://doi.org/10.1021/ie50712a008>.
24. SciFinder Web. American Chemical Society, <https://scifinder.cas.org>.
25. Giskow, R.; Lind, J.; Schmidt, E., The Variety of Phosphates for Refractory and Technical Applications by the Example of Aluminium Phosphates. *cfi/Ber. DKG* **2004**, *81* (5), E1-E5.
26. Durif, A., The development of cyclophosphate crystal chemistry. *Solid State Sci.* **2005**, *7* (6), 760-766, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.022>.

27. Masse, R.; Grenier, J. C.; Bassi, G.; Tiordjman, I., Structure cristalline du trimetaphosphate de lithium hydrate, $\text{Li}_3\text{P}_3\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_3$. *Z. Kristallogr. Krist.* **1973**, *137*, 17-23, <https://doi.org/10.1524/zkri.1973.137.1.17>.
28. Murashova, E. V.; Chudinova, N. N., Sodium-manganese cyclopentaphosphate: Synthesis and crystal structure. *Crystallogr. Rep.* **2000**, *45* (4), 568-571, <https://doi.org/10.1134/1.1306563>.
29. Schülke, U.; Averbuch-Pouchot, M. T., Preparation and Crystal Structure of Guanidinium Cyclododecaphosphate Hexahydrate: $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{36} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Z. Anorgan. Allg. Chem.* **1995**, *621* (7), 1232-1236, <https://doi.org/10.1002/zaac.19956210721>.
30. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization - Crystal Impact*, 4.5.0; Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
31. MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E., *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*. Elsevier Science: **2002**.
32. Maddrell, R., Ueber die Darstellung der Phosphorsäure und das anomale Salz von Gregory, sowie über die metaphosphorsäuren Salze. *Liebigs Ann.* **1847**, *61*, 53-63, <https://doi.org/10.1002/jlac.18470610107>.
33. Van der Meer, H., The crystal structure of a monoclinic form of aluminium metaphosphate, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. *Acta Cryst. B* **1976**, *32* (8), 2423-2426, <https://doi.org/10.1107/S0567740876007899>.
34. Hendricks, S. B.; Wyckoff, R. W. G., Space group of aluminum metaphosphate. *Am. J. Sci.* **1927**, *Series 5*, *13* (78), 491-496, <https://doi.org/10.2475/ajs.s5-13.78.491>.
35. Kanepe, Z. Y.; Konstant, Z. A.; Krasnikov, V. V., Aluminium Cyclohexaphosphate. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1985**, *21* (9), 1552-1554.
36. Fratzky, D.; Schneider, M.; Meisel, M., Crystal structure of aluminium cyclononaphosphate, $\text{Al}_3\text{P}_9\text{O}_{27}$. *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2000**; *215*, 341-342, <https://doi.org/10.1515/ncrs-2000-0317>.
37. Oudahmane, A.; Mbarek, A.; El-Ghozzi, M.; Avignant, D., Aluminium cyclo-hexaphosphate. *Acta Crystallogr. E*, **2010**, *66* (3), i17, <https://doi.org/10.1107/S1600536810005374>.

38. d'Yvoir, F., Etudes des phosphates d'aluminium et fer trivalent -IV. Les di- et triphosphates. Pouvoir d'echange cationique des triphosphates acides $H_2(AIP_3O_{10}) \times 2-3 H_2O$ et $H_2(FeP_3O_{10}) \times 2 H_2O$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, *6*, 1224-1236.
39. Remy, P.; Boullé, A., Sur les méta- et polyphosphates de chrome trivalent. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1964**, *258*, 927-929.
40. Choi, M.; Matsunaga, K.; Oba, F.; Tanaka, I., ^{27}Al NMR Chemical Shifts in Oxide Crystals: A First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (9), 3869-3873, <https://doi.org/10.1021/jp810484j>.
41. Chiou, J.-M.; Chung, D. D. L., Improvement of the temperature resistance of aluminium-matrix composites using an acid phosphate binder. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28* (6), 1447-1470, <https://doi.org/10.1007/BF00363336>.
42. Chung, D. D. L., Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials. *J. Mater. Sci.* **2003**, *38* (13), 2785-2791, <https://doi.org/10.1023/A:1024446014334>.
43. (a) Tsuchida, J.; Schneider, J.; Rinke, M. T.; Eckert, H., Structure of Ternary Aluminum Metaphosphate Glasses. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (44), 21927-21941, <https://doi.org/10.1021/jp205700j>; (b) Peng, Y. B.; Day, D. E., High Thermal Expansion Phosphate Glasses. Part 1. *Glass. Technol.* **1991**, *32* (5), 166-173.
44. Masoudi Alavi, A., *BestMasters: Strukturelle Phasenanalyse von chemischen Prozessadditiven in der Silikat-Industrie*. Springer: **2019**, <https://doi.org/10.1007/978-3-658-25694-4>.
45. (a) Belton, P. S.; Cox, I. J.; Harris, R. K., Experimental sulphur-33 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Soci., Faraday Trans. 2*, **1985**, *81* (1), 63-75, <https://doi.org/10.1039/F29858100063>; (b) Schraml, J.; Sandor, P.; Korec, S.; Krump, M.; Foller, B., Improved baseline in ^{29}Si NMR spectra of water glasses. *Magn. Reson. Chem.* **2013**, *51* (7), 403-406, <https://doi.org/10.1002/mrc.3961>.
46. Berger, H., Study of the $K\alpha$ emission spectrum of copper. *X-Ray Spectrom.* **1986**, *15* (4), 241-243, <https://doi.org/10.1002/xrs.1300150405>.
47. Bahr, O.; Schaumann, P.; Bollen, B.; Bracke, J., Young's modulus and Poisson's ratio of concrete at high temperatures: Experimental investigations. *Mater. Des.* **2013**, *45*, 421-429, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.070>.

48. Klute, C.; Kaule, F.; Schoenfelder, S., Breakage Root Cause Analysis in as-Cut Monocrystalline Silicon Wafers. In *European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Fraunhofer-Publica: Amsterdam, **2014**, <http://doi.org/10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.1.35>.
49. DIN 51 102:1976-05, *Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe - Bestimmung der Säurebeständigkeit- Teil 1: Verfahren mit stückigem Prüfgut für Kanalisations-Steinzeug*, **1976**.
50. Zhang, L.; Eckert, H., Multinuclear NMR studies on the sol-gel preparation of sodium aluminophosphate glasses. *Solid state Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *26* (3), 132-146, <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.03.002>.
51. Loewenstein, W., The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **1954**, *39* (1-2), 92-96.
52. Thomas, J. M.; Klinowsky, J.; Ramadas, S.; Anderson, M. W.; Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C., New Approaches to the Structural Characterization of Zeolites: Magic-Angle Spinning NMR (MASNMR). In *Intrazeolite Chemistry*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: **1983**, 218, 159-180, <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0218.ch010>.
53. Li, J.; Hayakawa, S.; Shirotsaki, Y.; Osaka, A., Revisiting structure of silica gels from water glass: an ^1H and ^{29}Si MAS and CP-MAS NMR study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *65* (2), 135-142, <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2917-1>.
54. Gaggiano, R.; De Graeve, I.; Mol, J. M. C.; Verbeken, K.; Kestens, L. A. I.; Terryn, H., An infrared spectroscopic study of sodium silicate adsorption on porous anodic alumina. *Surf. Interface Anal.* **2013**, *45* (7), 1098-1104, <https://doi.org/10.1002/sia.5230>.
55. Mazurak, Z.; Hanuza, J.; Hermanowicz, K.; Jezowska-Trzebiatowska, B.; Schultze, D.; Waligora, C., Spectroscopic properties of Er^{3+} ions in $\text{Li}(\text{Er}, \text{Gd})\text{P}_4\text{O}_{12}$ single crystals - fluorescence, raman and infrared spectra. *Chem. Phys.* **1983**, *79*, 255-267, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85157-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)85157-X).
56. Taylor, W. R., Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Proceed. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)* **1990**, *99* (1), 99-117, <https://doi.org/10.1007/BF02871899>.

57. (a) John, A.; Devanarayanan, S.; Watanabe, M., Vibrational spectra of four alkaline earth cyclo-hexaphosphates. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolecul. Spectr.* **2000**, *56* (5), 877-885, [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(99\)00185-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(99)00185-7); (b) Dammak, T.; Fourati, N.; Abid, Y.; Mlayah, A.; Minot, C., Structures and vibrational frequencies of the cyclic polyphosphate ion $(P_4O_{12})^{4-}$ and the chain polyphosphate ion $(PO_3)_4^{4-}$ studied by combined DFT calculation and Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *852* (1), 83-86, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.12.036>.
58. Coble, R. L.; Kingery, W. D., Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **1956**, *39* (11), 377-385, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x>.

9. Anhang

Strukturdaten für die Rietveld-Verfeinerung

Aluminium-Tetrametaphosphat

Phase name	Al4(P4O12)3
R-Bragg	1.854
Spacegroup	I-43d
Scale	2.95532e-006
Cell Mass	4222.359
Cell Volume (Å ³)	2590.52145
Wt% - Rietveld	20.687
Wt% in Spiked sample	3.433
Wt% in Original sample	3.815
Strain	
Strain L	0.0204844
e0	0.00004
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	102.422
Crystal Density (g/cm ³)	2.707
Lattice parameters	
a (Å)	13.7339585

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
All	16	0.10587	0.10587	0.10587	Al+3	1	1
P1	48	0.12003	0.33104	0.04698	P	1	1
O1	48	0.14967	0.23198	0.07583	O-2	1	1
O2	48	0.01887	0.36200	0.05838	O-2	1	1
O3	48	0.18613	0.40891	0.10017	O-2	1	1

Aluminium-Hexametaphosphat

Phase name	Al2P6O18
R-Bragg	0.638
Spacegroup	P121/c1
Scale	3.41044e-005
Cell Mass	1055.590
Cell Volume (Å ³)	727.49971
Wt% - Rietveld	1.599
Wt% in Spiked sample	1.300
Wt% in Original sample	6.499
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	32.0
k: 1 LVol-IB (nm)	20.372
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	28.480
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	91.177
Crystal Density (g/cm ³)	2.409
Lattice parameters	
a (Å)	6.0986397
b (Å)	15.0676135
c (Å)	8.2059075
beta (°)	105.2514

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
P1	4	0.70149	0.33738	0.01706	P	1	0.0049
P2	4	0.64525	0.04431	0.21869	P	1	0.005
P3	4	0.08497	0.11301	-0.20937	P	1	0.0054
All	4	0.61549	0.13831	-0.12313	Al+3	1	0.0046
O1	4	0.30510	0.15855	-0.14540	O-2	1	0.0082
O2	4	-0.07660	0.11484	-0.10260	O-2	1	0.009
O3	4	0.67550	0.25850	-0.09200	O-2	1	0.0078

O4	4	0.66530	0.12162	0.11170	O-2 1	0.0076
O5	4	0.56560	0.34555	0.14150	O-2 1	0.0084
O6	4	0.44480	-0.01495	0.16080	O-2 1	0.0073
O7	4	0.65090	0.42395	-0.09670	O-2 1	0.0109
O8	4	0.87370	-0.01227	0.25390	O-2 1	0.011
O9	4	0.96530	0.34779	0.10850	O-2 1	0.0107

Kalium-Tetrametaphosphat Dihydrat

Phase name	K4 (P4O12) x2H2O
R-Bragg	1.451
Spacegroup	P-1
Scale	8.88004e-005
Cell Mass	1016.623
Cell Volume (Å ³)	738.96828
Wt% - Rietveld	16.555
Wt% in Spiked sample	9.630
Wt% in Original sample	10.700
Double-Voigt Approach	
Cry size Lorentzian	190.9
k: 1 LVol-IB (nm)	121.559
k: 0.89 LVol-FWHM (nm)	169.941
Strain	
Strain G	0.05325612
e0	0.00012
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	155.195
Crystal Density (g/cm ³)	2.284
Lattice parameters	
a (Å)	8.1615607
b (Å)	8.2226446
c (Å)	11.1528503
alpha (°)	97.32573
beta (°)	95.46019
gamma (°)	88.91769

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
K1	2	0.24600	0.70492	0.05166	K+1	1	1.92
K2	2	0.71314	0.88032	0.07416	K+1	1	1.91
K3	2	0.60796	0.70057	0.42953	K+1	1	2.02
K4	2	0.82115	0.22230	0.45222	K+1	1	2.07
P1	2	0.37233	-0.00357	0.29608	P	1	1.17
P2	2	0.05761	0.13909	0.19794	P	1	1.22
P3	2	0.21499	0.45424	0.28555	P	1	1.17
P4	2	0.51787	0.28620	0.21755	P	1	1.1
O1	2	0.22580	0.03140	0.19400	O-2	1	1.4
O2	2	0.31090	-0.01650	0.41460	O-2	1	2.06
O3	2	0.47250	0.86290	0.23710	O-2	1	1.81
O4	2	0.93160	0.05100	0.25150	O-2	1	1.87
O5	2	0.02250	0.18970	0.07590	O-2	1	2.03
O6	2	0.11370	0.29230	0.29860	O-2	1	1.41
O7	2	0.29660	0.51150	0.40740	O-2	1	1.76
O8	2	0.10730	0.56950	0.22140	O-2	1	1.78
O9	2	0.64400	0.40070	0.28320	O-2	1	1.69
O10	2	0.54850	0.19070	0.10000	O-2	1	1.56
O11	2	0.47350	0.16800	0.31430	O-2	1	1.31
O12	2	0.34700	0.38390	0.19290	O-2	1	1.41
O13	2	0.78460	0.56510	0.11580	O-2	1	2.51
O14	2	0.91810	0.78190	0.37370	O-2	1	2.85
H1	2	0.72600	0.52800	0.16700	H	1	3.6
H2	2	0.88800	0.55500	0.13400	H	1	3.6
H3	2	0.94100	0.88700	0.35000	H	1	3.4
H4	2	0.96900	0.69500	0.33000	H	1	4.3

Kaliumdihydrogenphosphat

Phase name	KH ₂ PO ₄
R-Bragg	3.113
Spacegroup	P12/c1
Scale	2.78529e-010
Cell Mass	544.342
Cell Volume (Å ³)	398.06616
Wt% - Rietveld	0.000
Wt% in Spiked sample	0.000
Wt% in Original sample	0.000
Strain	
Strain L	0.0005628741
e0	0.00000
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	145.590
Crystal Density (g/cm ³)	2.271
Preferred Orientation Spherical Harmonics	
Order	4
y00	1
y20	15506.89
y22m	11578.31
y22p	2906.183
y40	-27870.68
y42m	-37037.77
y42p	-4283.977
y44m	-378.0802
y44p	23538.22
Lattice parameters	
a (Å)	7.4481386
b (Å)	7.2701226
c (Å)	9.2832132
beta (°)	127.6371

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
K1	2	0.50000	0.05440	0.75000	K+1	1	0
K2	2	0.00000	0.36950	0.25000	K+1	1	0
P1	2	0.50000	0.57210	0.75000	P	1	0
P2	2	0.00000	0.88730	0.25000	P	1	0
O1	4	0.27480	0.44790	0.61440	O-2	1	0
O2	4	0.54050	0.69860	0.62990	O-2	1	0
O3	4	0.08180	0.01440	0.41280	O-2	1	0
O4	4	0.80180	0.77020	0.20600	O-2	1	0
H1	4	0.30900	0.38000	0.71400	H	1	9.6
H2	4	0.44100	0.28800	0.02300	H	1	4.4

Fehlerrechnung des Elastizitätsmoduls nach dem linearen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial m} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial f_f} \cdot \Delta f_f\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial l} \cdot \Delta l\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial h} \cdot \Delta h\right)^2}$$

$$\frac{\partial E}{\partial m} = \frac{0,9465 \cdot f_f^2 h^3}{bl^3} \cdot T_1$$

$$\frac{\partial E}{\partial f_f} = \frac{2 \cdot 0,9465 \cdot m f_f h^3}{bl^3} \cdot T_1$$

$$\frac{\partial E}{\partial b} = \frac{0,9465 \cdot m f_f^2 h^3}{b^2 l^3} \cdot T_1$$

$$\frac{\partial E}{\partial l} = \frac{0,9465 \cdot f_f^2 ml^3}{bh^3} \cdot \left(\begin{aligned} & \left(\frac{-2 \cdot 6,585 \cdot (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2)}{l^3} + \frac{4 \cdot 8,34 \cdot h^4 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2)}{l^5 \cdot \left(\frac{6,338 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^2} \right)} \right) + \frac{4 \cdot 0,868 \cdot h^4}{l^5} + \frac{bh^3}{bh^3} \\ & - \left(\frac{2 \cdot 8,34 \cdot 6,338 \cdot h^6 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^7 \cdot \left(\frac{6,338 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,563\mu^2)}{l^2} + 1 \right)^2} + \frac{3 \cdot 0,9465 \cdot f_f^2 ml^2}{bh^3} \right) \\ & - \left(\frac{6,585 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2)}{l^2} + \frac{8,34 \cdot h^4 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2)}{l^4 \cdot \left(\frac{6,338 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^2} + 1 \right)} \right) + \frac{0,868 \cdot h^4}{l^4} + \frac{1}{bh^3} + \frac{bh^3}{bh^3} \end{aligned} \right)$$

$$\frac{\partial E}{\partial h} = \frac{0,9465 \cdot f_f^2 m l^3}{bh^3} \left(\left(\frac{4 \cdot 8,34 \cdot h^3 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2)}{l^4 \cdot \left(\frac{6,338 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^2} + 1 \right)} \right) + \frac{2 \cdot 8,34 \cdot h^5 (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^6 \cdot \left(\frac{6,338 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^2} + 1 \right)^2} \right) \frac{1}{bh^3} + \left(\frac{4 \cdot 0,868 \cdot h^3}{l^4} - \frac{2 \cdot 6,585 \cdot h \cdot (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2)}{l^2} \right) \frac{1}{bh^3} - \frac{3 \cdot 0,9465 \cdot f_f^2 m l^3}{bh^4} + \left(\frac{8,34 \cdot h^4 \cdot (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2)}{l^4 \cdot \left(\frac{6,338 \cdot (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2)}{l^2} + 1 \right)} - \frac{0,868 \cdot h^4}{l^4} - \frac{6,585 \cdot h^2 \cdot (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2)}{l^2} \right) \frac{1}{bh^4} + \frac{1}{bh^4}$$