

Einfluss von Aluminium- und Bororthosphat auf die chemische Härtung von Natron-Wasserglas-gebundenen feuerfesten Rieselmassen

von

Vanessa Hopp, M. Eng.

aus Andernach

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

Prüfungskommission:
Prof. Dr. Dr. Peter Quirnbach
Prof. Dr. Joachim Scholz
Dr. Christian Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 12.09.2019

**Influence of aluminum and boron orthophosphate on the
chemical hardening of sodium waterglass-bounded
refractory dry-vibratable mixes**

von

Vanessa Hopp, M. Eng.

from Andernach

Accepted Dissertation thesis for the partial fulfilment of the requirements for a
Doctor of Natural Sciences
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau

1. Reviewer: Prof. Dr. Dr. Peter Quirnbach

2. Reviewer: Prof. Dr. Joachim Scholz

Examiner:

Prof. Dr. Dr. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Joachim Scholz

Dr. Christian Fischer

Date of the oral examination: 12.09.2019

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, 17.06.2019

Für Andreas und Samuel

Danksagung

Dem Betreuer dieser Arbeit und meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. Peter Quirnbach, Leiter der Arbeitsgruppe Technische Chemie und Korrosionswissenschaften, danke ich recht herzlich für die interessante Aufgabenstellung, die niemals verschlossene Tür und das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die gewährten Freiräume bei der Durchführung meiner Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Joachim Scholz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank Frau Dr. Almut Sax für die zahlreichen wertvollen Anregungen, für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Deutschen Instituts für Feuerfest und Keramik, an dem ich viele meiner Untersuchungen durchführen durfte und die mir dabei stets mit ihrer Erfahrung zur Seite standen. Herrn Armin Wäschenbach danke ich für die Durchführung der ICP-OES-Untersuchungen sowie der XRF-Analysen. Recht herzlich bedanke ich mich auch bei meinem ehemaligen Arbeitskollegen Herrn Dr. Yannick Hemberger für seine große Unterstützung bei den Röntgenbeugungsanalysen.

Besonderer Dank gilt allen Arbeitskollegen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für die tolle Atmosphäre und Zusammenarbeit. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Ali Masoudi Alavi für die Durchführung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Ihm und Frau Dr. Lisa Ueckert gebührt zudem mein großer Dank für die zahlreichen wissenschaftlichen und auch weniger wissenschaftlichen Diskussion, Ihre immer offenen Ohren und die gegebene Motivation. Ohne Euch hätte die Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht.

Mein größtes Dankeschön gilt meiner Familie, dafür dass ich immer auf Eure Unterstützung zählen konnte und Ihr uneingeschränkt an mich geglaubt hat. Mein Mann Andreas und mein Sohn Samuel haben mir die Zuversicht und die Kraft gegeben, die mich an diesen Punkt gebracht haben.

Kurzzusammenfassung

Rieselmassen aus einem mineralischen Füllstoff und einem organischen oder anorganischen Bindersystem kommen als hochtemperaturbeständige Auskleidung in thermisch sehr stark beanspruchten Aggregaten, beispielsweise in der Stahlindustrie, zum Einsatz. Die Komponenten der Rieselmassen werden erst während des Einbringens in das Aggregat vermischt und chemisch oder thermisch gehärtet. Die zur Aushärtung benötigte Zeit ist für die Anwendung der Rieselmassen von entscheidender Bedeutung, da sie ausreichend lang sein muss, um eine vollständige Verarbeitung der Massen zu gewährleisten, gleichzeitig jedoch zu lange Stillstandzeiten der Aggregate zu vermeiden sind. Eine Vorhersage oder Steuerung der Abbindezeiten von Rieselmassen, die für einen optimalen Ablauf des Zustellungsprozesses nötig ist, ist aktuell nur sehr eingeschränkt möglich. Dies liegt zum einen daran, dass bisher geeignete Verfahren zur Prüfung der Härtungsdauer fehlen. Zum anderen ist der sehr komplexe Ablauf der Härtung noch nicht im Detail bekannt und die Wirkung von Einflussfaktoren, wie der Rezeptur der Rieselmassen oder den vorherrschenden Temperaturen, nur unzureichend dokumentiert.

Um einen Beitrag zum Verständnis des Abbindeverhaltens zu leisten, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, zunächst ein geeignetes Verfahren zur zeitabhängigen Prüfung des Härtungsverlaufs von Rieselmassen zu entwickeln. Dies wurde mithilfe der Dynamisch-Mechanischen Analyse realisiert. Darüber hinaus wurde der Härtungsmechanismus in Abhängigkeit von der Temperatur und der Rezeptur anhand einer feuerfesten Rieselmasse mit einem Bindesystem aus Wasserglas und Phosphathärter (AlPO_4 und BPO_4) durch ergänzende gravimetrische Messungen und der Untersuchung des Lösungsverhalten der Phosphate im Wasserglas-Binder beschrieben. Darauf aufbauend wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse, Magnetresonanzspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht, wie sich die festgestellten Unterschiede im Härtungsverlauf auf die kristalline und amorphe Struktur auswirken. Es konnte gezeigt werden, dass die Härtung mittels der beiden Phosphate zu verschiedenartigen Netzwerkstrukturen hinsichtlich der Verknüpfungsdichte führt, die mit unterschiedlichen Abbindegeschwindigkeiten korrelieren. Zusätzlich konnten hieraus Auswirkungen auf ausgewählte Eigenschaften (thermische Längenänderung, temperaturabhängige Phasenentwicklung und -umwandlungen) abgeleitet werden.

Abstract

Refractory dry-vibratable mixes, which consist of a mineral filling material and an organic or anorganic binder system, are widely used for linings in industrial aggregates, where a very high temperature resistance is required (e.g. steel industry). During lining, all compounds are mixed and hardening is chemically or thermally initiated. The time span required for hardening is of special relevance for the application of refractory dry-vibratable mixes. It should be long enough for adequate processability, but simultaneously avoid too long downtimes. Prediction or regulation of the hardening time, necessary for an ideal processing, is currently limited. On the one hand, this is a result of the lack of an appropriate method for time-dependent determination of the hardening process. On the other hand, the mechanisms responsible for this very complex process have not yet been investigated in detail and the effect of influencing factors, like the temperature or the composition of the refractory dry-vibratable mixes, are poorly documented.

To make a contribution to the understanding of the hardening mechanism of refractory dry-vibratable mixes, it was the aim of the present work, to develop an appropriate test method for the time-dependent investigation of this process. This was realized by means of the dynamic-mechanical analysis. In addition, the hardening mechanism was described for a refractory dry-vibratable mix with a binder system, which consists of a waterglass and a phosphate hardener (AlPO_4 und BPO_4), using supplement gravimetric investigations and determining solubility behavior of the phosphates. By means of X-ray diffraction analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and scanning electron microscopy, the impact of the hardening mechanism on the crystal and amorphous structure was studied. It could be shown, that according to the two phosphates, the hardening leads to different network structures in respect of their link denseness. These structure characteristics correlate with the speed of the hardening reactions. In addition, the impact on selected properties (thermal linear deformation, temperature-dependent phase development and phase transition) could be deducted.

Inhaltsverzeichnis

I Abbildungsverzeichnis.....	11
II Tabellenverzeichnis.....	18
III Abkürzungsverzeichnis.....	19
1 Einleitung.....	21
2 Stand der Wissenschaft und Technik.....	23
2.1 Rieselmassen.....	23
2.2 Füllstoffe.....	25
2.3 Bindsysteme.....	25
2.3.1 Alkalisilikatgläser.....	26
2.3.1.1 Kenngrößen von Wassergläsern.....	27
2.3.1.2 Strukturelle Betrachtung von Wassergläsern.....	28
2.3.1.3 Elektrostatische Betrachtung von Wassergläsern.....	31
2.3.1.4 Gelbildung und Härtung von Alkalisilikat-Lösungen.....	39
2.3.2 Chemische Härtung von Wassergläsern mit Phosphaten	43
3 Experimentelle Durchführung.....	47
3.1 Probenmaterial.....	50
3.1.1 Probenpräparation.....	53
3.2 Abbindeverhalten.....	54
3.2.1 Einfluss der Phosphathärter auf die elektrochemische Stabilisierung des Wasserglases.....	54
3.2.1.1 Bestimmung der Löslichkeit der Phosphathärter.....	54
3.2.1.2 Bestimmung der Änderung des Strömungspotential von Was- serglas durch Phosphathärter.....	55
3.2.2 Gravimetrische Messungen.....	55
3.2.3 Dynamisch-Mechanische Analyse.....	56
3.2.3.1 Messprinzip der DMA.....	56
3.2.3.2 Bestimmung des Gelpunktes.....	58
3.2.3.3 Bestimmung des Glaspunktes.....	60
3.2.3.4 Vorgehensweise der DMA.....	62
3.3 Strukturanalyse der resultierenden Bindephase.....	65

3.3.1 Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgenbeugungsanalyse.....	65
3.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie.....	66
3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie des Gefüges der Gesamtversätze nach Aushärtung.....	67
3.4 Hochtemperatur-Eigenschaften.....	68
3.4.1 Bestimmung der Thermischen Längenänderung mittels Dilatometrie.....	68
3.4.2 Thermoanalytische Messungen.....	69
3.4.3 Bestimmung der temperaturabhängigen Phasenentwicklung mittels Röntgenbeugungsanalyse.....	69
3.4.4 Rasterelektronenmikroskopie des Gefüges nach Temperaturbehandlung.....	70
4 Ergebnisse.....	71
4.1 Abbindeverhalten.....	71
4.1.1 Einfluss der Phosphathärter auf die elektrochemische Stabilisierung des Wasserglases.....	71
4.1.1.1 Bestimmung der Löslichkeit der Phosphathärter.....	71
4.1.1.2 Bestimmung der Änderung des Strömungspotential von Wasserglas durch Phosphathärter.....	73
4.1.2 Gravimetrische Messungen.....	75
4.1.2.1 System Alkalisilikat – Phosphathärter.....	75
4.1.2.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat – Phosphathärter.....	77
4.1.3 Dynamisch-Mechanische Analyse.....	80
4.1.3.1 System Alkalisilikat-Phosphathärter.....	104
4.1.3.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat – Phosphathärter.....	111
4.2 Struktureller Aufbau der resultierenden Bindephase.....	115
4.2.1 Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgenbeugungsanalyse.....	115
4.2.1.1 System Alkalisilikat – Phosphathärter.....	115
4.2.1.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat – Phosphathärter.....	118
4.2.2 Kernspinresonanzspektroskopie.....	119
4.2.2.1 ²⁹ Si MAS	119
4.2.2.2 ²⁷ Al MAS	123

4.2.2.3 ^{11}B MAS.....	124
4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie des Gefüges der Gesamtversätze nach Aushärtung.....	125
4.3 Hochtemperatureigenschaften.....	131
4.3.1 Bestimmung der Thermischen Längenänderung mittels Dilatometrie.....	131
4.3.1.1 System Alkalisilikat – Phosphathärter.....	131
4.3.1.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat – Phosphathärter.....	135
4.3.2 Thermoanalytische Messungen.....	142
4.3.2.1 System Alkalisilikat – Phosphathärter.....	142
4.3.2.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat – Phosphathärter.....	146
4.3.3 Bestimmung der temperaturabhängigen Phasenentwicklung mittels Röntgenbeugungsanalyse.....	151
4.3.3.1 Härtung mit AlPO_4	151
4.3.3.2 Härtung mit BPO_4	157
4.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Gefüges nach Brand bei $T = 1550^\circ\text{C}$	161
5 Diskussion der Ergebnisse.....	167
5.1 Abbindeverhalten.....	167
5.2 Struktureller Aufbau der resultierenden Bindephase.....	182
5.3 Hochtemperatureigenschaften	187
5.4 Korrelation von Aushärtung, Struktur und Eigenschaften und Bedeutung für die Praxis.....	195
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	200
7 Quellenverzeichnis.....	202

I Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung des Strangguss-Verfahrens.....	23
Abb. 2: Reaktionen im Säure-Base-Gleichgewicht.....	29
Abb. 3: Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewicht.....	29
Abb. 4: Silikat-Bausteine mit Q^n -Notation.....	30
Abb. 5: pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung.....	31
Abb. 6: Stabilisierung eines Wasserglas-Sols.....	32
Abb. 7: Doppelschicht mit Potentialverlauf.....	33
Abb. 8: Schematische Darstellung der Bildung des Überlappungspotentials bei Annäherung von Teilchen mit definierter Diffusionsgeschwindigkeit v_D	34
Abb. 9: Stabilität von Kieselsole als Funktion des pH-Wertes.....	35
Abb. 10: Abhängigkeit des Potentialabfalls von der Konzentration an Gegenionen.....	37
Abb. 11: Abhängigkeit des Potentialabfalls von der Wertigkeit der Gegenionen	38
Abb. 12: Potentialverläufe nach der DLVO-Theorie für einen elektrisch geladenen und in einem Sol dispergierten Partikel in Abhängigkeit zum Abstand zu einem weiteren elektrisch geladenen Partikel.....	39
Abb. 13: Modellvorstellung zum Trocknen.....	40
Abb. 14: Trennstellenbildung durch Alkalioxide.....	40
Abb. 15: Netzwerktheorie nach Zachariasen (links) und Strukturmodell nach Greaves (rechts).....	41
Abb. 16: Dissoziationsreihe der Phosphate.....	43
Abb. 17: Durch eine Sauerstoffbrücke verbundene PO_4 -Tetraeder im Diphosphat.....	43
Abb. 18: Methodik der experimentellen Untersuchungen.....	47
Abb. 19: Zusammensetzung der beiden untersuchten Stoffsysteme.....	49
Abb. 20: Wellenfunktion des Erreger- und Antwortsignals.....	57
Abb. 21: Einstellung eines konstanten Niveaus des Speichermoduls durch Erreichen der oberen Messgrenze.....	61
Abb. 22: Schematische Darstellung des Verlaufs von $\tan\delta$ während einer Sol-Gel-Glas-Transformation.....	62

Abb. 23: DMA der reinen Bindephase in einem Tiegel mit kugelförmigen Fühlstempel.....	64
Abb. 24: Messaufbau zur DMA des Gesamtversatzes.....	65
Abb. 25: Probekörper aus reiner Bindephase in einem Bett gleichen Materials	69
Abb. 26: Probekörper aus reiner Bindephase in Füllstoff-Bett.....	70
Abb. 27: Phosphat-Löslichkeit und pH der Lösung in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer.....	72
Abb. 28: pH-Wert des Wasserglases in Abhängigkeit der Härterzugabe.....	73
Abb. 29: Strömungspotential des Wasserglases in Abhängigkeit der Härterzugabe.....	74
Abb. 30: Änderung des Strömungspotentials durch die Phosphathärter in Relation zum Ausgangswert des Wasserglases.....	74
Abb. 31: Gewichtsverlust der Alkalisilikat-Versätze während den ersten 24h der Aushärtung.....	75
Abb. 32: Verlauf der Tg-Kurven der AIP10 Masse-%-Proben in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur während der Aushärtung (T_A).....	77
Abb. 33: Gewichtsverlust der Gesamt-Versätze während den ersten 24h der Aushärtung.....	78
Abb. 34: Verlauf der Tg-Kurven der $AlPO_4$ -Proben von Bindephase und Gesamtversatz in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur, dargestellt anhand der mit 10 Masse-% $AlPO_4$ gehärteten Proben.....	80
Abb. 35: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% $AlPO_4$: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	82
Abb. 36: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% $AlPO_4$: Verlauf von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 25 Hz.....	83
Abb. 37: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% $AlPO_4$: Verlauf des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	85

Abb. 38: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	85
Abb. 39: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 25 Hz.....	86
Abb. 40: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	87
Abb. 41: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	88
Abb. 42: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 25 Hz.....	89
Abb. 43: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	90
Abb. 44: Speicher- und Verlustmodul der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 bei dem gemittelten Gelpunkt von $t_{\text{Gel}} = 290$ Minuten in Abhängigkeit von der Frequenz.....	93
Abb. 45: Speicher- und Verlustmodul der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 bei dem gemittelten Gelpunkt von $t_{\text{Gel}} = 42,5$ Minuten in Abhängigkeit von der Frequenz.....	94
Abb. 46: Speicher- und Verlustmodul der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 bei dem gemittelten Gelpunkt von $t_{\text{Gel}} = 15$ Minuten in Abhängigkeit von der Frequenz.....	94
Abb. 47: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	96

Abb. 48: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz.....	96
Abb. 49: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	98
Abb. 50: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz.....	99
Abb. 51: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung.....	100
Abb. 52: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz.....	101
Abb. 53: DMA-Messung an einer mit 20 Masse-% BPO_4 bei $T_A = 35^\circ\text{C}$ gehärteten Wasserglasprobe: Verlauf des Verlustmodul E'' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz.....	104
Abb. 54: DMA Bindephase: Aushärtung mit AlPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$	105
Abb. 55: DMA Bindephase: Aushärtung mit 30 Masse-% AlPO_4 bei unterschiedlichen T_A	106
Abb. 56: DMA Bindephase: Aushärtung mit BPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$	107
Abb. 57: TTT-Diagramme von Alkalisilikat-Härter-Mischungen.....	109
Abb. 58: DMA Gesamtversatz: Härtung mit AlPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$	111
Abb. 59: DMA Gesamtversatz: Härtung 30 Masse-% AlPO_4 bei unterschiedlichen T_A	112
Abb. 60: DMA Gesamtversatz: Härtung mit BPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$	113
Abb. 61: Vergleich der Speichermodulkurven beider Härter-Gemische (30 Masse-%) und Referenz für $T_A = 45^\circ\text{C}$	113
Abb. 62: Glasübergang in Abhängigkeit von Zeit und T_A für die Härtung mit AlPO_4 und BPO_4 im Vergleich zur Referenz ohne Härterzusatz.....	115

Abb. 63: Ergebnisse der quantitativen XRD-Analyse der reinen Bindephase mit AlPO_4	116
Abb. 64: Ergebnisse der quantitativen XRD-Analyse der reinen Bindephase mit BPO_4	117
Abb. 65: Diffraktogramme des Gesamtversatzes mit 20 Masse-% AlPO_4 ; $T_A = 25^\circ\text{C}$	118
Abb. 66: Diffraktogramme des Gesamtversatzes mit 20 Masse-% BPO_4 ; $T_A = 25^\circ\text{C}$	119
Abb. 67: ^{29}Si -RIDE Spektrum des reinen Wasserglases mit Zuordnung der chemischen Verschiebung und Darstellung der quantitativen Q^n -Verteilung.....	120
Abb. 68: ^{29}Si MAS Spektrum des mit AlPO_4 gehärteten Wasserglases mit Zuordnung der chemischen Verschiebung zur Q^n -Verteilung.....	122
Abb. 69: ^{29}Si MAS Spektrum des mit BPO_4 gehärteten Wasserglases mit Zuordnung der chemischen Verschiebung zur Q^n -Verteilung.....	123
Abb. 70: ^{27}Al MAS Spektrum des mit AlPO_4 gehärteten Wasserglases.....	124
Abb. 71: ^{11}B MAS Spektrum des mit BPO_4 gehärteten Wasserglases.....	125
Abb. 72: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge des Gesamtversatzes mit AlPO_4 -Härter (links) und BPO_4 -Härter(rechts).....	127
Abb. 73: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit AlPO_4	130
Abb. 74: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit BPO_4	131
Abb. 75: Temperaturabhängige Längenänderungen der reinen Bindephase bei Härtung mit 10 Masse-% und 30 Masse-% AlPO_4 - und BPO_4 -Zusatz, $T_A = 25^\circ\text{C}$	133
Abb. 76: Temperaturabhängige Längenänderungen der reinen Bindephase bei Härtung mit 20 Masse-% BPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ mit zusätzlicher Trocknung bei $T = 110^\circ\text{C}$	134
Abb. 77: Temperaturabhängige Längenänderungen der reinen Bindephase bei Härtung mit 20 Masse-% AlPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$	135
Abb. 78: Einfluss des Härteranteils auf die thermische Längenänderung dL/L_0 für Proben des Gesamt-Systems MgO-Füller – Alkalisilikat und AlPO_4 - bzw. BPO_4 -Härter.....	138
Abb. 79: Thermische Längenänderung bei doppelten Aufheizzyklus für mit 20 Masse-% AlPO_4 bzw. BPO_4 gehärtete Gesamtversätze....	139

Abb. 80: Einfluss von T_A auf die thermische Längenänderung dL/L_0 gezeigt an Referenzproben ohne Härter und Proben mit 20 Masse-% $AlPO_4$ bzw. BPO_4	141
Abb. 81: Einfluss von Härterart und -anteil auf die Differential-Thermoanalyse DTA der Bindephase in Abhängigkeit der Temperatur, gezeigt anhand der Referenz sowie den Proben mit 10 und 30 Masse-% $AlPO_4$ bzw. BPO_4 für $T_A = 25^\circ C$	143
Abb. 82: Einfluss von T_A auf die Differential-Thermoanalyse DTA der Bindephase in Abhängigkeit der Temperatur, gezeigt anhand der mit 20 Masse-% $AlPO_4$ gehärteten Proben.....	143
Abb. 83: Einfluss der Härterart auf den temperaturabhängigen Gewichtsverlust.....	145
Abb. 84: Vergleich des Gewichtsverlustes im Intervall $1300^\circ C < T < 1550^\circ C$ der Härter-Ausgangsstoffe mit den Wasserglas-Härter-Mischungen..	146
Abb. 85: Einfluss von Härterart und -anteil auf die Differential-Thermoanalyse DTA des Gesamtversatzes in Abhängigkeit der Temperatur, gezeigt anhand der Referenz sowie den Proben mit 10 und 30 Masse-% $AlPO_4$ bzw. BPO_4 für $T_A = 25^\circ C$	148
Abb. 86: Differential-Thermoanalyse DTA in Abhängigkeit von der Temperatur für Wasserglas, Wasserglas + Härter und Gesamtversatz, 20 Masse-% $AlPO_4$, $T_A = 25^\circ C$	149
Abb. 87: Einfluss der Härterart auf den temperaturabhängigen Gewichtsverlust.....	150
Abb. 88: Diffraktogramme der mit $AlPO_4$ gehärteten Bindephase für $T = 100^\circ C$ und $T = 200^\circ C$	152
Abb. 89: Diffraktogramme der mit $AlPO_4$ gehärteten Bindephase für $T = 300^\circ C$ und $T = 400^\circ C$	153
Abb. 90: Diffraktogramme der mit $AlPO_4$ gehärteten Bindephase für $500^\circ C < T < 700^\circ C$	154
Abb. 91: Diffraktogramme der mit $AlPO_4$ gehärteten Bindephase für $T = 900^\circ C$ und $T = 1000^\circ C$	155
Abb. 92: Diffraktogramm der mit $AlPO_4$ gehärteten und bei $T = 1500^\circ C$ im MgO-Bett gebrannten Bindephase.....	156

Abb. 93: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten Bindephase für $100^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$	158
Abb. 94: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten Bindephase für $T = 600^\circ\text{C}$ und $T = 700^\circ\text{C}$	159
Abb. 95: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten Bindephase für $T = 800^\circ\text{C}$ und $T = 900^\circ\text{C}$	159
Abb. 96: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten und bei $T = 1500^\circ\text{C}$ im MgO-Bett gebrannten Bindephase.....	161
Abb. 97: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge des bei $T = 1550^\circ\text{C}$ gebrannten Gesamtversatzes mit AlPO_4 -Härter (links) und BPO_4 -Härter (rechts).....	163
Abb. 98: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit AlPO_4 und Brand bei $T = 1500^\circ\text{C}$	165
Abb. 99: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit BPO_4 und Brand bei $T = 1500^\circ\text{C}$	166
Abb. 100: Modellhafte Darstellung des Wassertransportes zur Grenzfläche in Abhängigkeit der Vernetzung.....	169
Abb. 101: Denkbare unterschiedliche Morphologien der Netzwerke bei Ver- wendung von BPO_4 (a) und AlPO_4 (b).....	173
Abb. 102: Unterschiede im Verlauf des Speichermoduls von AlPO_4 und BPO_4 nach dem Gelpunkt beispielhaft anhand einer Analyse mit 20 Masse-% Härteranteil und $T_A = 35^\circ\text{C}$	175
Abb. 103: Modellvorstellung zum Verknüpfungsgrad des Wasserglas-Netz- werkes bei Härtung mit AlPO_4 (a) und BPO_4 (b).....	176
Abb. 104: Möglichkeiten zur Beeinflussung des Feststoff-Flüssigkeits-Ver- hältnisses der Alkalisilikat-Phosphathärter-Mischungen.....	179
Abb. 105: Abgabe von Wasser im TG- und DSC-Signal.....	188
Abb. 106: Vergleich der Dilatometermessungen mit den makroskopisch sichtbaren Volumeneffekten.....	189
Abb. 107: Überblick der verschiedenen Phasen der Aushärtung von Alkali- silikat-Phosphathärter-Mischungen anhand des Verlaufs des Spei- chermoduls E' in der DMA.....	197

II Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Gittereigenschaften von Quarz und Berlinit [HEN07].....	45
Tab. 2: Mit SiO ₂ isotype Polymorphe des AlPO ₄ und BPO ₄ [SCH88].....	46
Tab. 3: Übersicht der in der vorliegenden Arbeit variierten Parameter.....	50
Tab. 4: Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse des Füllstoffes (Angaben in Oxidprozent).....	51
Tab. 5: Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse des Wasserglases (Angaben in Oxidprozent).....	51
Tab. 6: Chemische Zusammensetzung der Phosphate mittels RFA und ICP-OES (Angaben in Oxidprozent).....	53
Tab. 7: Messparameter DMA	63
Tab. 8: Instrumentparameter XRD	66
Tab. 9: Nach den drei Methoden ermittelte Gelpunkte der unterschiedlichen Wasserglas-Härter-Mischungen.....	91
Tab. 10: Nach den drei Methoden ermittelte Glaspunkte der unterschiedlichen Wasserglas-Härter-Mischungen.....	102
Tab. 11: EDX-Analysen der weißen Phase zwischen den Füllstoff-Körnern...	128
Tab. 12: EDX-Analysen der Bindephase bei Härtung mit AlPO ₄	128
Tab. 13: EDX-Analysen der Bindephase bei Härtung mit BPO ₄	129
Tab. 14: T _{Onset} und T _{Peak} für die verschiedenen Rezepturen bei T _A = 25°C.....	137
Tab. 15: Phasenentwicklung der AlPO ₄ -gehärteten Bindephase in Abhängigkeit von der Temperatur.....	151
Tab. 16: Phasenentwicklung der AlPO ₄ -gehärteten Bindephase in Füllstoff für 1100 ≤ T ≤ 1500°C.....	156
Tab. 17: Phasenentwicklung der BPO ₄ -gehärteten Bindephase in Abhängigkeit von der Temperatur.....	157
Tab. 18: Phasenentwicklung der BPO ₄ -gehärteten Bindephase in Füllstoff für 1100 ≤ T ≤ 1500°C.....	160
Tab. 19: EDX-Analysen Bindephase 1.....	164
Tab. 20: EDX-Analysen Bindephase 2.....	164

III Abkürzungsverzeichnis

DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DTA	Differential-Thermoanalyse
E^*	komplexer Elastizitäts-Modul
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
GV	Gewichtsverlust
GVZ	Gewichtsverhältniszahl
ICP-OES	optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, inductively coupled plasma optical emission spectrometry
MAS	Rotation im magischen Winkel, magic angle spinning
MVZ	Molverhältniszahl
NMR	Nuclear magnetic resonance / Kernspinresonanzspektroskopie
Q^n	Koordinationsgrad von Silikaten
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIDE	Pulssequenz zur Unterdrückung des Probenkopfsignals im ^{29}Si -NMR, ring down elimination
RBA	Röntgenbeugungsanalyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
STA	Simultane Thermoanalyse
T_A	Temperatur während des Aushärtvorganges der untersuchten Alkalilikat-Versätze
T_g	Thermogravimetrie
T_{Gel}	Gelpunkt

T_{Glas}	Glaspunkt
XRD	Röntgendiffraktometrie, X-ray powder diffraction (=RBA)
v_D	Diffusionsgeschwindigkeit

1 Einleitung

In der Stahlindustrie werden Aggregate, die mit dem heißen schmelzflüssigen Stahl in Kontakt kommen, mit speziellen hochtemperaturbeständigen Feuerfestmaterialien ausgekleidet. Unter anderem kommen dazu sogenannte Rieselmassen zum Einsatz. Sie bestehen aus einem feuerfesten mineralischen Füllstoff und einem geeigneten Bindesystem. Beim Mischen der Komponenten werden Abbindereaktionen in Gang gesetzt. Die Zustellung des Aggregates erfolgt dann unmittelbar durch das Einrieseln und Verdichten der feuerfesten Masse hinter Verschalungen direkt im Aggregat, wo es schließlich zur vollständigen Aushärtung des Materials kommt. Breite Anwendung finden in der Industrie derzeit Rieselmassen aus einem MgO-Füllstoff, der mit einem Bindesystem aus einem flüssigen Alkalisilikat und einem Phosphathärter gebunden wird. Die Komponenten und die Rezeptur dieses Bindesystems haben einen markanten Einfluss auf den Aushärtevorgang der Rieselmassen, dessen Geschwindigkeit für den zeitlichen Ablauf der Zustellung von entscheidender Bedeutung ist. Zum einen muss die Abbindedauer ausreichend Zeit zur Verarbeitung der Massen gewährleisten. Zum anderen darf die Aushärtung nach erfolgtem Einbringen der Rieselmasse jedoch auch nicht zu lange dauern, um die Stillstandzeit der betreffenden Anlage möglichst kurz zu halten.

Eine genaue Steuerung des Härtingsprozesses von chemisch gebundenen Rieselmassen, in Form einer Einstellung oder der Vorhersage definierter Abbindezeiten unter Berücksichtigung der vor Ort gegebenen Bedingungen (z.B. Temperatur), ist nach dem derzeitigen Stand der Technik nicht möglich. Dies liegt zum einen daran, dass bisher kein geeignetes Prüfverfahren zur genauen zeitabhängigen Untersuchung des Abbindevorganges existiert. Zum anderen sind die Details der chemischen und physikalischen Prozesse zwischen dem anorganischen Bindemittel und dem Phosphathärter sowie deren Zusammenspiel mit der feuerfesten Füllstoffkomponente während des Abbindens noch nicht im Detail geklärt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Mechanismus des Abbindevorganges von Alkalisilikaten in Abhängigkeit von dem genutzten Phosphathärter sowie den Einfluss des mineralischen Füllstoffs auf dieses Bindesystem zu beschreiben und ein geeignetes Prüfverfahren zur hierfür erforderlichen Untersuchung des zeitlichen Abbindeverlaufs zu entwickeln. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei speziell auf die chemische Wirkung des Kations des Phosphatsalzes. Dies erfolgt durch die vergleichende

Untersuchung zweier Phosphathärter mit gleichem Strukturaufbau jedoch unterschiedlichen Kationen (Al^{3+} und B^{3+}). Hierzu werden das in der Industrie bereits häufig verwendete Aluminiumorthophosphat und ergänzend hierzu Bororthophosphat beispielhaft herangezogen. Dabei steht auch im Fokus, inwieweit sich Unterschiede im Härungsverlauf auf den Aufbau der resultierenden Strukturen (mineralischer Phasenbestand und röntgenamorpher Festphasenanteil) solcher Rieselmassen und damit auf ausgewählte thermochemische und thermomechanische Eigenschaften (z.B. temperaturabhängige Phasenübergänge, thermische Längenänderung) auswirken. Damit soll eine ganzheitliche Beurteilung in Form einer Korrelation von den Verarbeitungseigenschaften bis hin zu den wesentlichen Merkmalen des Feuerfestmaterials möglich werden.

Die experimentellen Arbeiten gliedern sich damit in die Untersuchung des Abbindeverhaltens, eine folgende Strukturanalyse sowie die thermochemische und thermomechanische Eigenschaftsbetrachtung. Nach Erfassung charakteristischer Werte zum Abbindeverhalten in Form von Löslichkeits- und Strömungspotentialmessung, erfolgt die Betrachtung der Aushärtung zeitabhängig durch gravimetrische Messungen. Zur Entwicklung der neuen Methode zur Beschreibung von Aushärtungsvorgängen der hier untersuchten Stoffsysteme, soll das Prinzip der Dynamisch-Mechanischen Analyse, die bisher zur Detektion der viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffen dient, auf das Stoffsystem der phosphatgehärteten Alkalisilikate und den hieraus bestehenden Rieselmassen adaptiert werden.

Zur Strukturanalyse werden die sich ergänzenden Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse und Kernspinresonanzspektroskopie genutzt, um sowohl den kristallinen als auch den röntgenamorphen Strukturanteil beschreiben zu können. Die Morphologie des gebildeten Gefüges wird zudem rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Eigenschaftsbetrachtung erfolgt mit Fokus auf die Vorgänge beim ersten Aufheizen der Rieselmassen auf die in der Praxis üblichen Betriebstemperaturen ($T \approx 1550^\circ\text{C}$). Neben der Untersuchung der temperaturinduzierten Längenänderung und thermogravimetrischen Messungen, wird hier insbesondere die mineralogische Phasenzusammensetzung bei Aufheizen betrachtet. Vergleichend zu den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen nach Aushärtung werden diesen Gefügaufnahmen nach Einwirkung der Maximaltemperatur gegenübergestellt.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Rieselmassen

Das Hauptanwendungsgebiet von feuerfesten Rieselmassen ist deren Einsatz als Verschleißfutter im Stahlverteiler (Tundish). Im Prozess der Stahlerzeugung wird im Anschluss an die Sekundärmetallurgie der hier produzierte flüssige Stahl durch Gießen in die gewünschten Formate gebracht (Abb. 1). In einer Gießpfanne wird der flüssige Stahl zur Gießanlage transportiert. Hier fließt er unter Luftabschluss durch ein Schattenrohr in den Stahlverteiler, auch als Tundish bezeichnet. Dieser fungiert zum einen als Ausgleichs-Aggregat aber auch im Falle von Mehrstranganlagen als Verteiler. Von dort wird die Stahlschmelze über Tauchausgüsse den Kokillen und damit dem eigentlichen Gießprozess zugeführt. Der kontinuierliche Strangguss hat den Blockguss weitgehend abgelöst, in Deutschland hat er mittlerweile einen Anteil von rund 96 % der gesamten Stahlverarbeitung erreicht [DEG07], [SAH07].

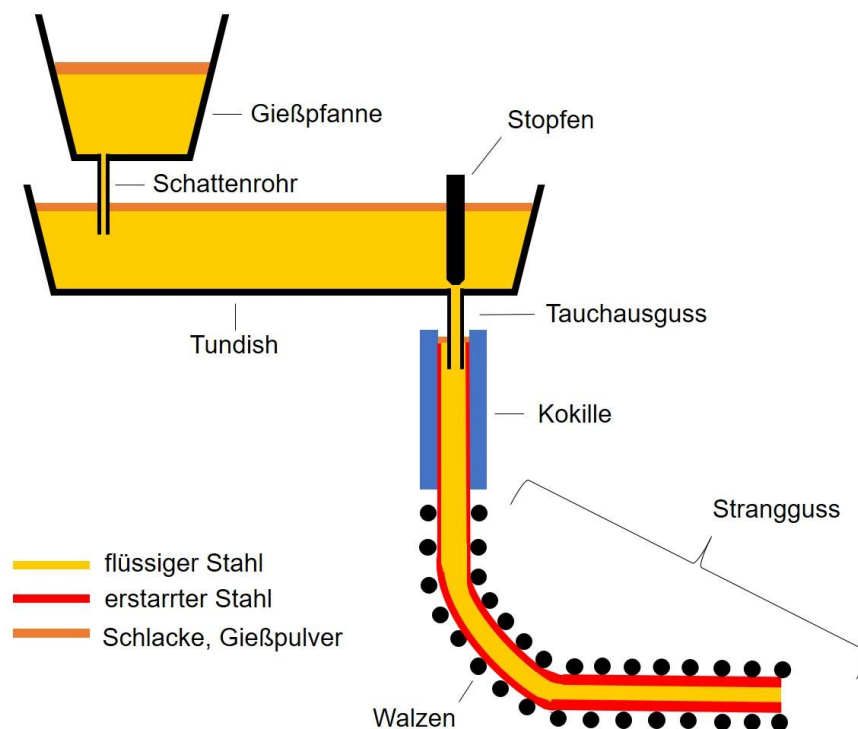


Abb. 1: Schematische Darstellung des Strangguss-Verfahrens

An den Tundish werden sehr hohe Anforderungen hinsichtlich der chemischen und thermomechanischen Stabilität seiner feuerfesten Auskleidung gestellt, da nach der Sekundärmetallurgie kein weiterer Verfahrensschritt zur Aufreinigung des Stahls erfolgt. Verunreinigungen, die durch die feuerfeste Zustellung des Tundish in den Stahl gelangen, können daher nicht mehr entfernt werden. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da die vorherrschenden Bedingungen im Tundish einen hohen Verschleiß der Auskleidung verursachen. So bewirkt die im Tundish auftretende Strömung innerhalb des flüssigen Stahls einen erosiven Verschleiß des Feuerfest-Materials. Die hohen Temperaturen von $1550^{\circ}\text{C} < T < 1580^{\circ}\text{C}$ der Stahlschmelze begünstigen außerdem chemische Wechselwirkungen zwischen Feuerfestmaterial und Stahl. Hierdurch ist eine Reoxidation von Stahlkomponenten durch chemische Reaktion mit den Feuerfest-Oxiden möglich. Die Reaktionsprodukte liegen als oxidische Einschlüsse im Stahl vor und setzen dessen Qualität hinsichtlich mechanischer Festigkeit und Oberflächen-güte markant herab. Zusätzlich wird die Zustellung des Tundish - trotz Vorheizen - beim ersten Befüllen einer extrem hohen Thermoschock-Belastung ausgesetzt [POI15], [SAH07].

Um den beschriebenen enormen Beanspruchungen standzuhalten, existieren sehr spezielle Zustellungs-Konzepte für den Tundish, die meist auf einem monolithischen Dauerfutter und einem Verschleißfutter auf Basis von z.B. Magnesia oder Forsterit beruhen. Diese Oxide zeichnen sich durch ihre hohe Temperaturbeständigkeit und hohe chemische Beständigkeit gegenüber den basischen Stahlschlacken aus. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik werden für das Verschleißfutter häufig Rieselmassen verwendet.

Der Begriff Rieselmasse ist nicht einheitlich definiert. Im Feuerfest-Bereich wird hiermit jedoch im Allgemeinen eine mehrkomponentige Verfüllmasse verstanden, welche durch Rieseln unter Nutzung von Verschaltungen in Form gebracht wird und erst hier durch chemische Binder vollständig aushärtet. Das Material besteht dabei grundsätzlich aus einer feuerfesten mineralischen Basiskörnung, die den Füllstoffanteil der Masse bildet (s. 2.2) sowie dem anorganischen, teilweise auch organischen Bindersystem, das meist in flüssiger Form hinzugegeben wird (s. 2.3). In Abhängigkeit vom eingesetzten Binder ist gegebenenfalls der Zusatz von Härtern nötig, um eine ausreichende mechanische und chemische Beständigkeit des Materials zu erreichen (s. 2.3.1.4) [WEE16].

2.2 Füllstoffe

Der mineralische Füllstoff ist die Basiskomponente einer Rieselmasse und macht den größten Teil des Volumens aus. Seine chemischen Eigenschaften sind so auch maßgeblich für die Eigenschaften der Rieselmasse verantwortlich. Die Auswahl der Füllstoffkomponente erfolgt daher neben ökonomischen vor allem nach technischen Gesichtspunkten. Für die Zustellung von Stahlverteilern werden nach derzeitigem Stand Rohstoffe auf Mg-Basis, in der Regel Magnesit (Mg-Karbonat), Dolomit (Ca/Mg-Karbonat) oder Olivin (Mg-Silikat) als natürliche Rohstoffe und insbesondere Periklas (Mg-Oxid) als synthetisches Füllmaterial, genutzt [WEE16].

Aufgrund der sehr hohen Schmelztemperaturen dieser Minerale eignen diese sich besonders für hochfeuerfeste Zustellungen. Durch ihren basischen Charakter weisen sie zudem eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber den ebenfalls basischen Stahlschlacken auf [ROU01], [WEE16].

2.3 Bindesysteme

Zur Einstellung einer chemischen Bindung wird den Rieselmassen ein Bindemittel hinzugegeben. Durch dieses wird das lose Gemenge des Füllstoffs zu einem monolithischen Gefüge gebunden und erhält hierdurch seine mechanische Festigkeit. Entscheidend für die Eignung der Bindesysteme sind hierbei insbesondere die Dauer der Aushärtung und die mechanische als auch chemische Stabilität der resultierenden Bindung. Hierbei muss eine zum Einbringen der Rieselmasse in die Verschaltungen ausreichende Verarbeitungszeit bei gleichzeitig möglichst geringen Stillstandzeiten der Anlagen gewährleistet werden. Zudem darf es zu keinen chemischen Wechselwirkungsreaktionen oder zu starkem Verkleben der Bindephase mit dem Dauerfutter oder den zum Einbringen verwendeten Schablonen kommen [WEE16].

In der Klasse der organischen Binder kommen in Rieselmassen hauptsächlich Harze zum Einsatz, während sich bei den anorganischen Bindern Alkalisilikate durchgesetzt haben. Beide Bindemittel werden unmittelbar vor dem Rieseln mit dem Füllstoff vermengt. Die Harze härten dabei durch eine moderate Wärmebehandlung bei $80^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$ aus, sodass eine ausreichende Festigkeit zum Entfernen der Schablonen erreicht wird. Während des Einsatzes kommt es durch die hohen Temperaturen schließlich zur Verkokung der Bindephase. Trotz des inzwischen deutlich

verringerten Kohlenstoffanteils und des Ersatzes gesundheitsschädlicher polycyclischer Verbindungen in organischen Bindern, wird immer mehr eine anorganische Bindephase bevorzugt. Dies betrifft insbesondere die Verarbeitung von niedrig gekohlten Stählen, bei der der Kontakt mit weiterem Kohlenstoff zu vermeiden ist. Grundsätzlich resultiert auch aus den neuen Regularien zur Arbeitssicherheit und Umweltschutz ein schrittweiser Rückgang der Verwendung organischer Materialien [WEE16].

In der Klasse der anorganischen Bindemittel werden vor allem Alkalisilikate, auch oft als Wassergläser bezeichnet, verwendet. Durch die Zugabe eines Härters tritt die Bindung innerhalb der Rieselmasse bereits bei Raumtemperatur ein, wodurch eine einfache Verarbeitung ermöglicht wird. Auf diese beiden Komponenten der Rieselmasse wird in den folgenden Kapiteln genauer eingegangen.

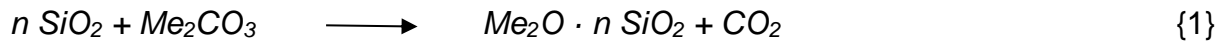
2.3.1 Alkalisilikatgläser

Die Alkalisilikatgläser sind eine Bezeichnung für Verbindungen der allgemeinen Formel $Me_2O \cdot n SiO_2$, die sich durch eine Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Daher wird im Zusammenhang mit dieser Stoffgruppe auch häufig von „Wassergläsern“ gesprochen. In der Literatur wird bei dieser Bezeichnung dabei zumeist nicht zwischen dem amorphen glasartigen Festkörper und den wässrigen Lösungen solcher Gläser unterschieden. Die Abkürzung Me bezeichnet im Fall der Wassergläser ein Alkalimetall. Dieser Alkalianteil kann prinzipiell durch alle Elemente der ersten Gruppe des Periodensystems gebildet werden. In der Praxis haben sich jedoch, vor allem aus Kostengründen, hauptsächlich nur die Verbindungen auf Basis von Natrium und Kalium, seltener auch Lithium durchgesetzt [GIS05]; [LOR64], [PAV05], [ZEL08]. Die Natriumwassergläser machen derzeit etwa 90 % der weltweiten allgemeinen Wasserglasproduktion aus [WEN11].

Ein großer Anteil des produzierten Wasserglases wird als Korrosionsinhibitor in Waschmitteln eingesetzt. Darüber hinaus finden Alkalisilikatgläser meist als chemische Bindemittel in verschiedenen Werkstoffgruppen (Zemente, feuerfeste Zustellungen, Gießereitechnik) oder in Farben Anwendung und sind kommerziell in großen Mengen verfügbar [WEN11], [ZEL08].

Die hauptsächlich verwendeten Natrium- und Kaliumwassergläser werden durch das Schmelzen von Sand als Silikatträger mit den Carbonaten der jeweiligen Alkalien

(Soda Na_2CO_3 bzw. Pottasche K_2CO_3) bei $1300^\circ\text{C} \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$ gemäß Gl. 1 hergestellt:



Im Anschluss wird die erstarrende Schmelze auf Förderbändern durch Besprühen mit Wasser zum Zerspringen gebracht. Dieses sogenannte Stückenglas wird in einem weiteren Prozessschritt hydrothermal im Autoklaven bei $80^\circ\text{C} < T < 160^\circ\text{C}$ innerhalb von 1 bis 2 Stunden in Wasser gelöst und anschließend filtriert. In Abhängigkeit von den gewünschten Produkteigenschaften werden durch nachfolgende Zugabe von Natron- bzw. Kalilauge oder Wasser, spezifische Material-Kenngrößen wie das Massenverhältnis (Alkalimodul M) und der Feststoffgehalt (s. 2.3.1.1) eingestellt [ROG02], [ROG05], [WEN11].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Wassergläsern, die technisch jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielt, besteht in der direkten Auflösung von Quarzsand in Natron- bzw. Kalilauge [PFE09].

2.3.1.1 Kenngrößen von Wassergläsern

Die wichtigste Kenngröße zur Charakterisierung von Alkalisilikaten ist der sogenannte Alkalimodul M, der das Verhältnis des Siliziumdioxids zum Alkalioxid ($\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$) angibt [PAV05], [ROG05], [SCH14], [ZEL08]. Oftmals wird dabei nicht genauer definiert, ob es sich dabei um das Mol- oder das Gewichtsverhältnis der Oxide handelt. Daher wird in der Literatur auch zunehmend von der Molverhältniszahl MVZ (Gl. 2) und der Gewichtsverhältniszahl GVZ (Gl. 3) von Alkalisilikaten gesprochen:

$$\text{MVZ} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{M}_2\text{O}}} \quad \{2\} \qquad \text{GVZ} = \text{MVZ} \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{M}_2\text{O}}} \quad \{3\}$$

Anhand der Molverhältniszahl werden Wassergläser üblicherweise in folgende Gruppen klassifiziert [SCH14]:

Alkalische oder niedrigmodulige Wassergläser :	MVZ < 2,5
Neutrale oder mittelmodulige Wassergläser:	MVZ = 2,5 – 3,4
Hochkieselsäure oder hochmodulige Wassergläser:	MVZ = 3,9 – 4,3

Die Molverhältniszahl sowie das beteiligte Metallkation selbst bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der Wassergläser und damit die Eigenschaften der mit ihnen gebundenen Werkstoffe. Für diese kann generell festgestellt werden, dass sich ein geringer Anteil an Alkalien positiv auf die chemische Beständigkeit und die Feuerfestigkeit der Materialien auswirkt. Auch die Geschwindigkeit der Aushärtung von Alkalisilikatgläsern kann mit dem Alkalimodul korreliert werden. So zeigen höhermodulige Wassergläser eine beschleunigte Härtungsgeschwindigkeit im Vergleich zu solchen mit kleinem Modul [PAV05]).

Bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften der gelösten Wassergläser hat auch der Feststoffanteil des Alkalisilikates in der Lösung, wobei dieser insbesondere mitbestimmend für die Trockenschwindung und das Porenvolumen der aus den Wassergläsern hergestellten Materialien ist [PAV05]. In der Praxis liegt der Feststoffanteil zwischen 30 und 50 Masse-%.

2.3.1.2 Strukturelle Betrachtung von Wassergläsern

Flüssige Wassergläser entsprechen strukturell einem Sol, in dem negativ geladene Kieselsäure-Kolloide und positiv geladene Alkaliionen neben monomeren oder oligomeren Silikatanionen in Wasser dispergiert sind [ROG09], [SCH14]. Welche Arten von Spezies dabei im Detail vorliegen, ist von Faktoren, wie beispielsweise dem pH-Wert, der Molverhältniszahl oder dem Feststoffanteil abhängig. Diese beeinflussen die für die Ausbildung der Strukturen entscheidenden Gleichgewichte in Wassergläsern [PAV05], [SCH14], [WEN11]:

1. Säure-Base-Gleichgewicht

In Wasser werden die vorhandenen Kieselsäurespezies bis zur Einstellung des Gleichgewichts deprotoniert. Gleichzeitig kommt es zu einer Neutralisationsreaktion mit den Alkalihydroxiden (in Abb. 2 dargestellt am Beispiel von Natronwassergläsern).

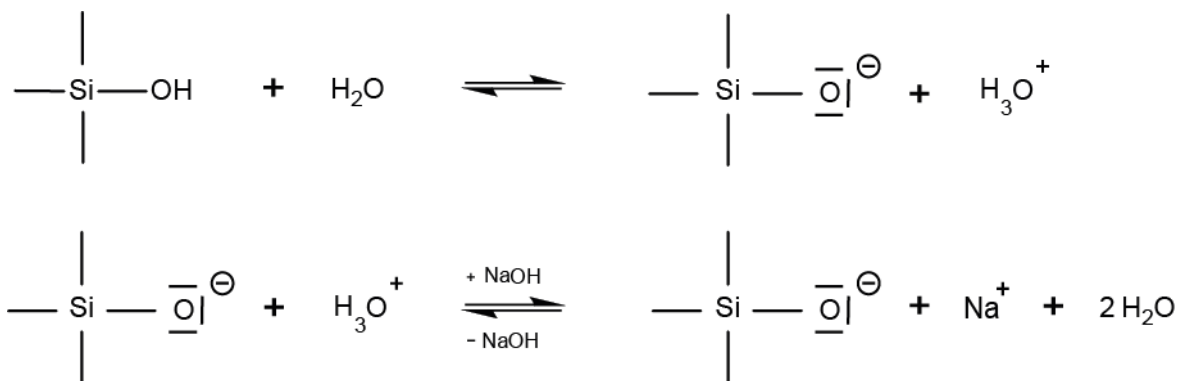


Abb. 2: Reaktionen im Säure-Base-Gleichgewicht

2. Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewicht

Zusätzlich unterliegen die in den Wassergläsern vorkommenden Silikatspezies einem Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewicht, sowohl im protonierten als auch im deprotonierten Zustand. Dabei werden über die Aufnahme bzw. Abgabe von Wasser Si-O-Si (Siloxan-) Bindungen geknüpft oder gelöst (Abb. 3).

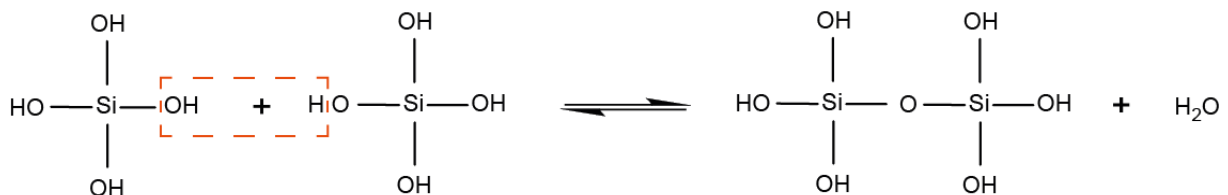


Abb. 3: Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewicht

Sowohl der Alkali- und Wasseranteil als auch der pH-Wert nehmen demzufolge Einfluss auf die vorherrschenden Silikatspezies. NMR-Spektroskopische Untersuchungen von Pavlovský et al. [PAV05] zum Silikatanionenbestand von Wassergläsern geben einen Überblick über die vorkommenden silikatischen Strukturgruppen und die möglichen Einflussgrößen (Molverhältniszahl, Feststoffanteil) auf deren Bestand. Die Auswertung der Ergebnisse richtete sich nach der Q^n -Notation, bei der eine Einheit aus einem Siliziumatom, das tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben ist, als Q definiert ist. Die Anzahl der Verknüpfungen mit weiteren SiO_4 -Tetraedern werden durch

den Exponenten n beschrieben. Danach lassen sich 5 Silikat-Bausteine definieren, die in Abb. 4 schematisch dargestellt sind:

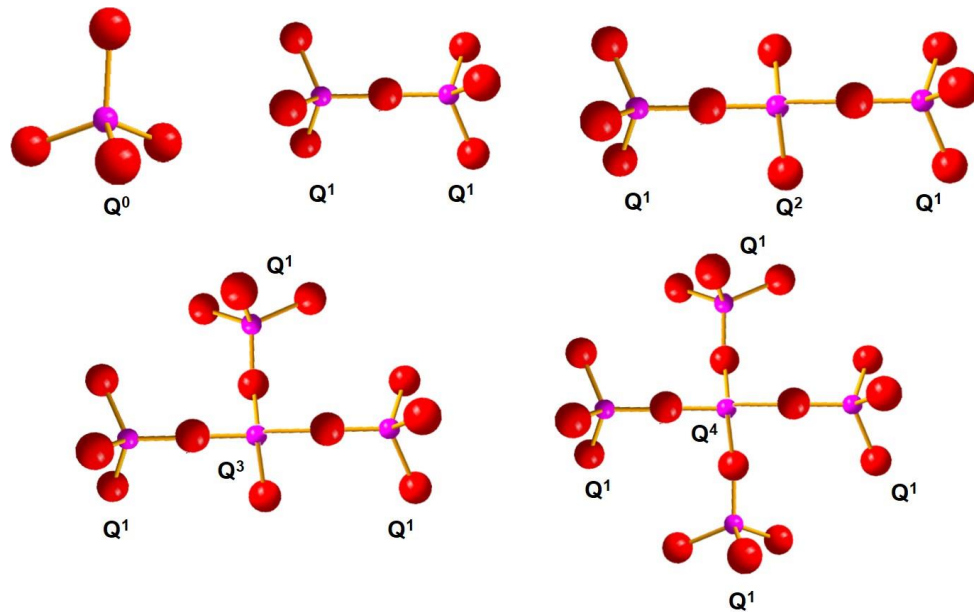


Abb. 4: Silikat-Bausteine mit Q^n -Notation

Das Monosilikatanion $[\text{SiO}_4]^{4-}$ stellt die Q^0 - Form dar. Es bildet den Grundbaustein für die auftretenden silikatischen Netzwerke und bildet einen räumlichen Tetraeder aus einem Siliziumatom, das von 4 Sauerstoffatomen umgeben ist.

Q^1 beschreibt eine einzelne weitere Verknüpfung zwischen zwei SiO_4 -Tetraedern, wie es bei den Disilikaten und den Endgruppen von Kettensilikaten der Fall ist. Die Mittelgruppen der Kettensilikate und cyclischer Silikate sind entsprechend Q^2 -Einheiten. Höhere Exponenten zeigen Verzweigungsgruppen an, Q^3 beschreibt dabei zweidimensionale, Q^4 dreidimensionale Verzweigungen.

In ihren Untersuchungen konnten Pavlovský et al. [PAV05] zeigen, dass mit steigender Mol- bzw. Gewichtsverhältniszahl eine Erhöhung des Kondensationsgrades der Silikatspezies einhergeht. Weiterhin hängt der Kondensationsgrad direkt mit dem Feststoffanteil der Wassergläser zusammen. Je geringer der Feststoffanteil, umso höher ist der Gehalt an Wasser im Sol, was zu einer Erhöhung der Hydrolysewahrscheinlichkeit führt. Daher wird das Kondensation-Hydrolyse-Gleichgewicht in diesem Fall hin zu geringer kondensierten Spezies verschoben.

2.3.1.3 Elektrostatische Betrachtung von Wassergläsern

Die elektrostatische Stabilität des solartigen Wasserglases ist auf die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an den Kolloiden zurückzuführen [ROG02]; [ROG05]; [ROG09], [SCH14]. Durch Protonierung von Silanolgruppen bzw. Deprotonierung von Hydroxylgruppen bilden sich an den Oberflächen der silikatischen Partikel positive oder negative Ladungen aus, wie in Abb. 5 schematisch gezeigt wird:

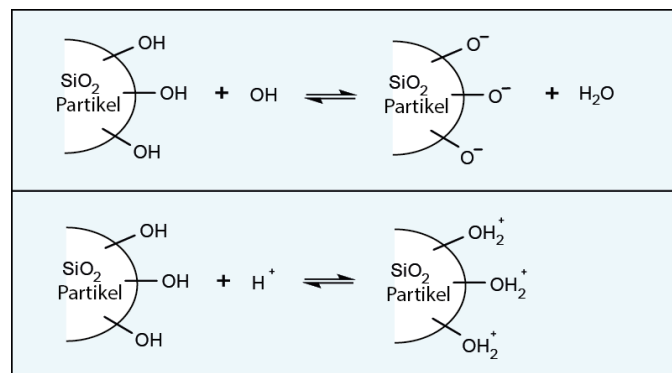


Abb. 5: pH-Abhängigkeit der Oberflächenladung

Ob die Oberflächenladungen überwiegend negativ oder positiv sind, wird dabei vom pH-Wert der Dispersion bestimmt. In Wassergläsern bildet sich aufgrund ihrer Basizität eine negative Oberflächenladung der Partikel. Die im Wasser dissoziierten Kationen umgeben die Monomere und Oligomere als hydratisierte Gegen-Ionen und verhindern durch ihre abstoßende Wirkung ein Annähern der Silikatpartikel, was zur elektrostatischen Stabilisierung des Sols führt (Abb. 6) [ROG02], [ROG05], [SCH14].

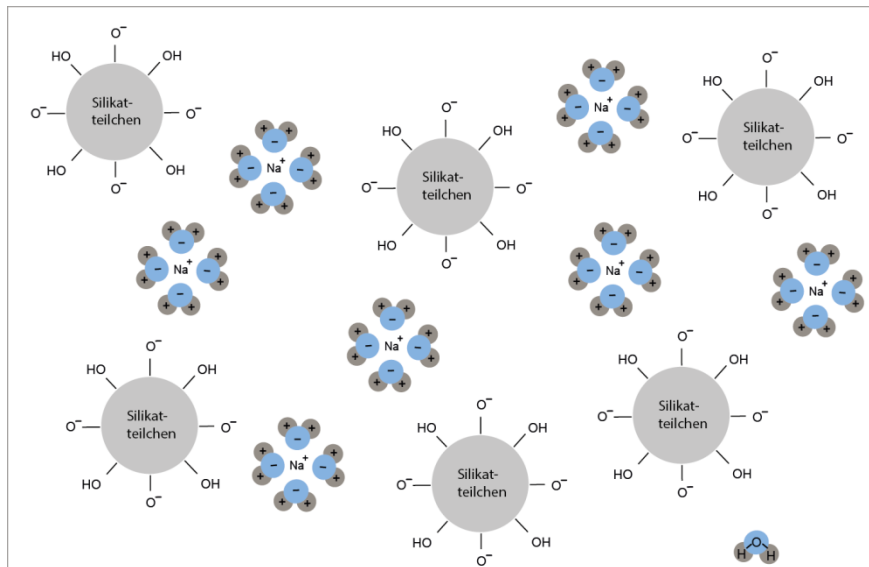


Abb. 6: Stabilisierung eines Wasserglas-Sols

Zur Beschreibung dieser elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Partikeln und den umgebenden Ionen wurden verschiedene Modelle von HELMHOLTZ, GOUY, CHAPMAN und STERN entwickelt [MÜL96]. Helmholtz beschreibt die Ausbildung einer starren Doppelschicht von Gegenionen an der Oberfläche der Partikel. Gouy und Chapman entwickelten jedoch das Modell einer diffusen Ionenschicht, innerhalb der die Gegenionen die Partikel wie eine „Wolke“ umgeben. Stern fügte die beiden Modelle von Helmholtz, Gouy und Chapman zusammen und prägte aufgrund dieser Unterteilung in starre und diffuse-Schicht den Begriff der elektrostatischen Doppelschicht. Durch die Kompensation der Oberflächenladungen tritt über den Schichtquerschnitt ein Potentialabfall auf. In der unmittelbaren Umgebung der Partikel ist die Konzentration an Gegenionen und damit das Potential maximal und nimmt mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche exponentiell ab. Der Schichtaufbau sowie der resultierende Potentialverlauf sind in Abb. 7 schematisch dargestellt.

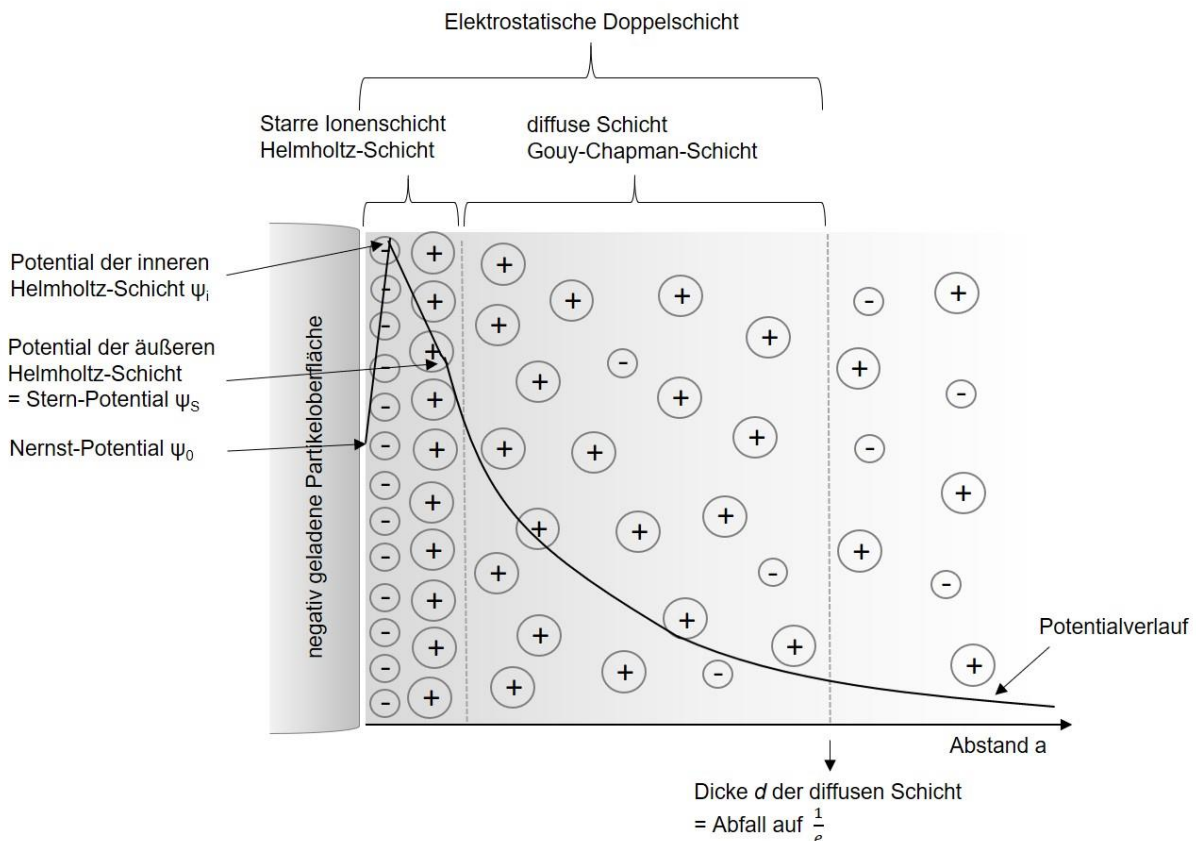


Abb. 7: Doppelschicht mit Potentialverlauf

Zur Begrenzung der Doppelschicht siehe auch Ausführungen zur Dicke der diffusen Schicht auf S. 36

Die Ausbildung der elektrostatischen Doppelschicht ist für die Stabilität der Wassergläser verantwortlich. Kommt es durch Diffusion der Partikel im Dispersionsmedium zu deren Annäherung, so überlappen deren diffuse Schichten bis zu einem gewissen Maß. Mit zunehmender Annäherung erhöht sich dabei die abstoßende elektrostatische Kraft zwischen den elektrischen Feldern. Ist die abstoßende Kraft gleich der kinetischen Energie, mit der sich die Partikel aufeinander zubewegen, ist das sogenannte Überlappungspotential ψ_{krit} erreicht (Abb. 8). Die Teilchen können sich nicht weiter aufeinander zubewegen, wodurch die Dispersion stabilisiert wird.

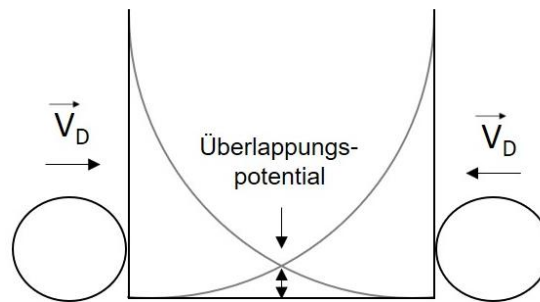


Abb. 8: Schematische Darstellung der Bildung des Überlappungspotentials bei Annäherung von Teilchen mit definierter Diffusionsgeschwindigkeit v_D

Die elektrostatische Abstoßung, d.h. die Höhe des Überlappungspotentials wird dabei im Wesentlichen durch 2 Faktoren bestimmt:

- der Oberflächenladungsdichte,
- der Dicke der diffusen Schicht.

Einfluss der Oberflächenladungsdichte

Sind an der Partikeloberfläche nur wenige dissoziierte Oberflächengruppen vorhanden, ist die Oberflächenladungsdichte - auch Nernst-Potential ψ_0 genannt - gering. Dies resultiert in einer schwachen Abstoßung zwischen den Partikeln und somit einer geringen Stabilität der Dispersion. Ein hohes Nernst-Potential führt entsprechend zu einer hohen Abstoßung und damit zu einer hohen Stabilität der Dispersion.

Wie zu Beginn beschrieben ist für die Ausbildung der Oberflächenladungen der pH-Wert maßgeblich. Dieser kann damit auch direkt mit der Stabilität des Wasserglassols korreliert werden, wie in systematischen Untersuchungen durch ILER [ILE79] gezeigt wurde. Abb. 9 stellt die Stabilität von Kieselsole in Abhängigkeit des pH-Wertes dar.

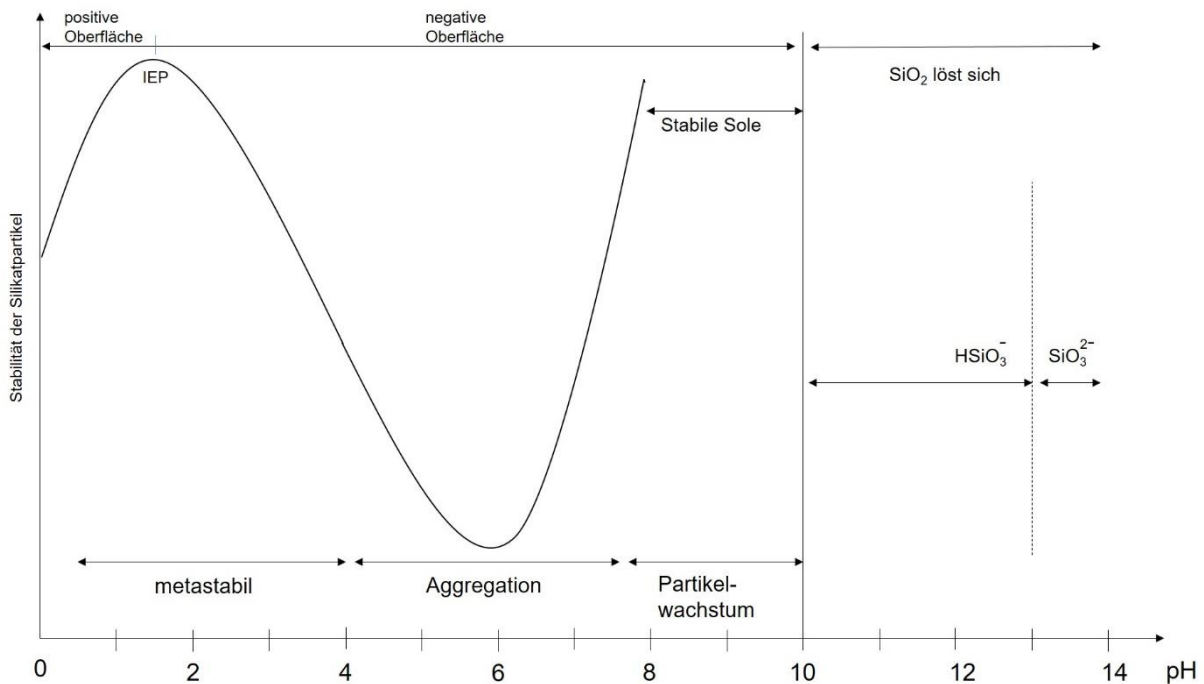


Abb. 9: Stabilität von Kieselsole als Funktion des pH-Wertes

Abb. modifiziert nach Iler, 1979

Am isoelektrischen Punkt (IEP) ist die Oberfläche der Silikatpartikel in Summe elektroneutral. Dies ist bei pH 2 der Fall. Ändert sich der pH-Wert jedoch, kommt es zur Ausbildung der Oberflächenladungen. Bei Verringerung des pH-Wertes werden entsprechend des Säure-Base-Gleichgewichts positive Ladungen auf der Oberfläche der SiO₂-Partikel ausgebildet. Aufgrund deren abstoßender Wechselwirkungen mit den Metallkationen im Sol nimmt die Stabilität mit fallendem pH-Wert kontinuierlich ab und es kommt zu einer fortschreitenden Härtung der Wassergläser.

Eine Erhöhung des pH-Wertes hat die Ausbildung negativer Oberflächenladungen zur Folge. Der partiell negative Sauerstoff beschleunigt im Bereich von pH 2 bis 6 Kondensationsreaktionen zwischen den silikatischen Partikeln und setzt damit die Stabilität herab. Oberhalb eines pH-Wertes von 6 wird die Abstoßung der Partikel durch die weitere Ausbildung negativer Oberflächenladungen erhöht. Die Folge ist ein rascher Anstieg der elektrostatischen Stabilität, sodass ab einem pH-Wert von 8 stabile Sole vorliegen. Gleichzeitig kommt es durch die erhöhte Löslichkeit des SiO₂ zu einem vermehrten Lösen kleinerer Partikel. Das gelöste SiO₂ kann sich wieder an größeren Partikeln abscheiden und führt in Folge zu einem Partikelwachstum im Sol.

Einfluss der Dicke der diffusen Schicht

Das Maß der Stabilisierung hängt zudem direkt mit dem an den Silikatpartikeln ausgebildetem elektrischen Potential und damit der Dicke der Doppelschichten d zusammen. Da das elektrische Potential innerhalb der Doppelschicht exponentiell abnimmt, wird für dieses niemals der Wert 0 erreicht. Ein solcher Kurvenverlauf nähert sich definitionsgemäß asymptotisch der x -Achse (Abb. 7). Theoretisch müsste die Dicke der Doppelschicht damit gegen unendlich gehen. Um ein auf die Praxis übertragbares Rechenmodell zur Bestimmung der Dicke zu erhalten, wird - analog zur allgemeinen Beschreibung eines Exponentialverlaufs - die Dicke der Doppelschicht durch die Abnahme auf 1 über e definiert. Dies entspricht hier dem reziproken Wert des Debye-Hückel Parameters κ :

$$d = 1 / \kappa \quad \{4\}$$

Der Debye-Hückel-Parameter und damit auch die Schichtdicke werden durch die Konzentration und die Wertigkeit der Gegenionen im Sol mitbestimmt. Bei einer gegebenen Anzahl an Gegenionen erfolgt der Potentialabfall über eine Distanz d von der Partikeloberfläche. Wird die Konzentration der Gegenionen erhöht, reichern sich diese in der Umgebung der Partikel an, sodass dessen Oberflächenladungen stärker kompensiert werden (Abb. 10). Damit verkürzt sich die Distanz des Potentialabfalls und somit die Dicke der ausgebildeten diffusen Schicht.

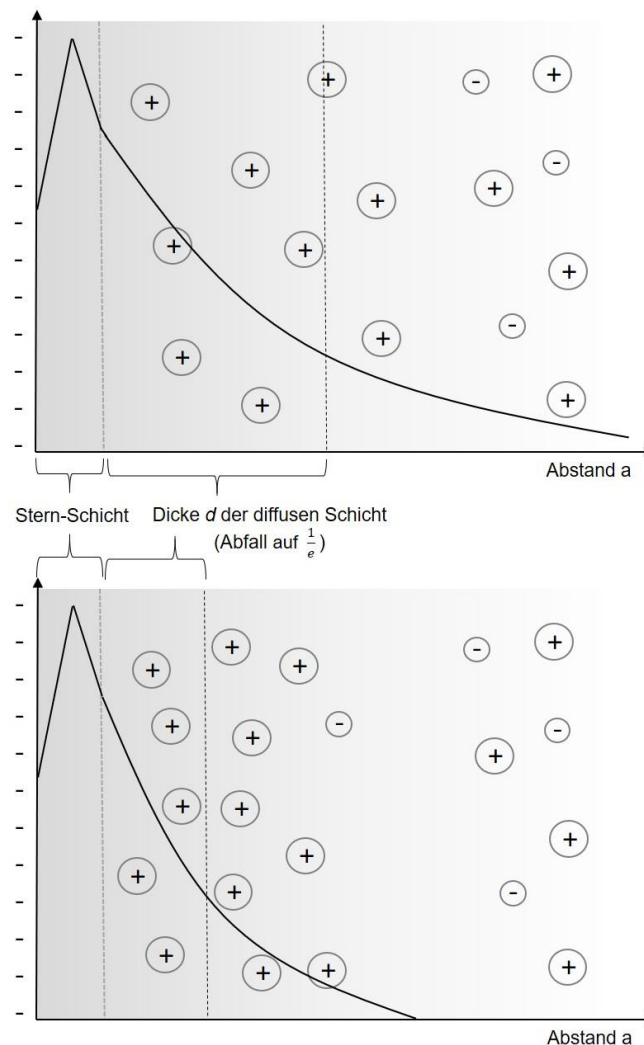


Abb. 10: Abhängigkeit des Potentialabfalls von der Konzentration an Gegenionen

Auch die Wertigkeit der Gegenionen wirkt sich auf die Schichtdicke aus (Abb. 11). Eine einzelne Ladung auf der Oberfläche wird durch ein einwertiges Gegenion kompensiert. Um mehrere Ladungen auszugleichen, müssen entsprechend mehrere Gegenionen vorhanden sein, die sich aufgrund der Abstoßungseffekte untereinander in einem gewissen räumlichen Radius um die Partikel befinden und damit die Schichtdicke bestimmen. Höherwertige Ionen hingegen können auf einer geringeren Distanz mehrere Oberflächenladungen kompensieren, wodurch sich die Dicke der diffusen Schicht verringert. In Abb. 11 werden die Auswirkungen einwertiger und höherwertiger Gegenionen auf die Dicke der diffusen Schicht schematisch gegenübergestellt.

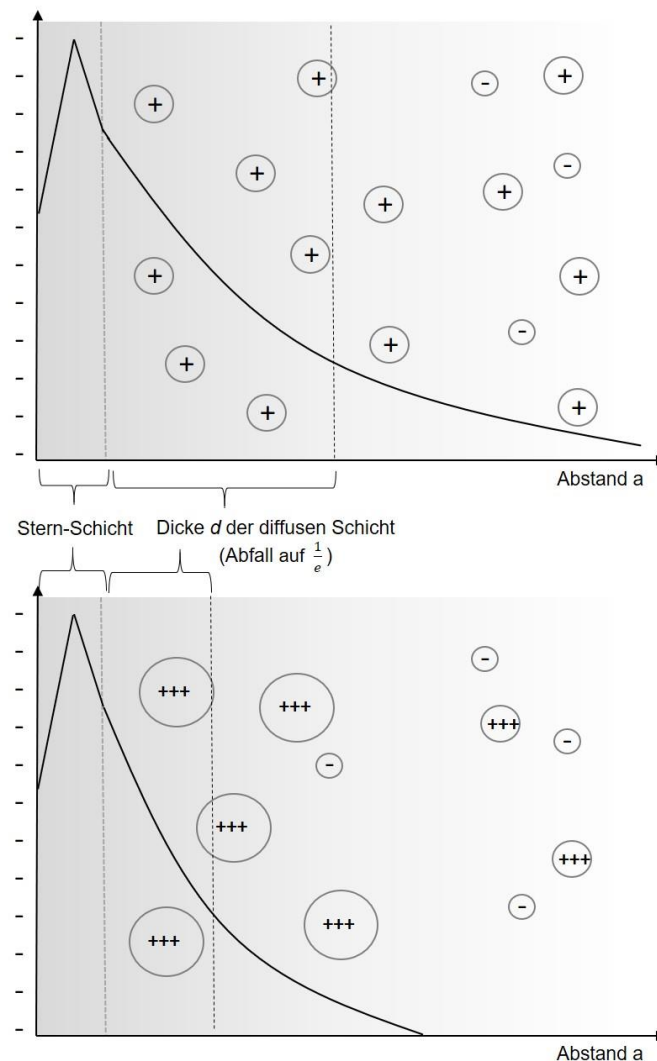


Abb. 11: Abhängigkeit des Potentialabfalls von der Wertigkeit der Gegenionen

Zusätzlich zu der betrachteten elektrostatischen Abstoßung wirken zwischen den Partikeln einer Dispersion jedoch auch anziehende Kräfte in Form von van-der-Waals-Kräften. Die wechselseitige Beeinflussung der gegenläufigen Kräfte kommt in der Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) zum Ausdruck. Sie formulieren ein resultierendes Gesamtpotential ψ_{Gesamt} einer Dispersion, das sich aus den Einzelpotentialen der abstoßenden Kräfte ψ_{Ab} und der anziehenden Kräfte ψ_{An} zusammensetzt und damit entscheidend für die Stabilität von Dispersionen ist. Dies ist in Abb. 12 für einen elektrisch geladenen Partikel in Abhängigkeit zum Abstand zu einem weiteren in einem Sol dispergierten und elektrisch geladenen Partikel schematisch dargestellt. Die Born'sche Abstoßung, die erst bei direktem Kontakt der Partikel

durch die Abstoßung der Elektronenhüllen der äußersten Atome wirksam wird, ist für die Stabilität von Dispersionen kaum von Bedeutung. Der Potentialverlauf der Born'schen Wechselwirkung ψ_B und deren Einfluss auf das elektrische Gesamtpotential ψ_{Gesamt} sind daher in Abb. 12 durch gestrichelte Linien dargestellt.

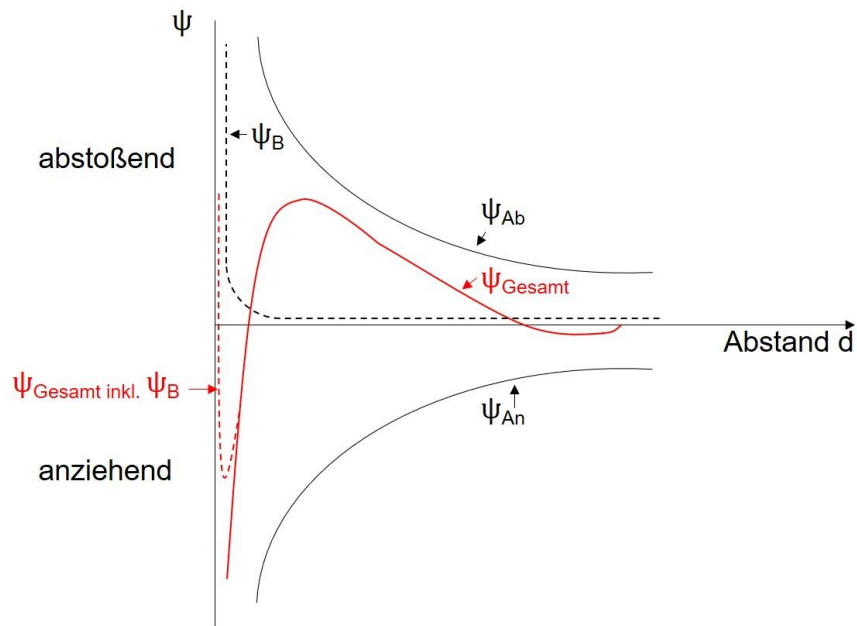


Abb. 12: Potentialverläufe nach der DLVO-Theorie für einen elektrisch geladenen und in einem Sol dispergierten Partikel in Abhängigkeit zum Abstand zu einem weiteren elektrisch geladenen Partikel

2.3.1.4 Gelbildung und Härtung von Alkalisilikat-Lösungen

Die Bindewirkung von Alkalisilikat-Lösungen beruht auf deren Netzwerkbildungsfähigkeit während der Aushärtung, die schematisch in Abb. 13 zusammengefasst wird. Die Kondensation zu Si-O-Si-Brücken führt zur Ausbildung von Makrostrukturen und das Sol erstarrt zu einem Gel. Infolge weiterer Vernetzungsreaktion bildet dieses schließlich einen amorphen glasartigen Festkörper [PAR15], [ROG05], [ROG09].

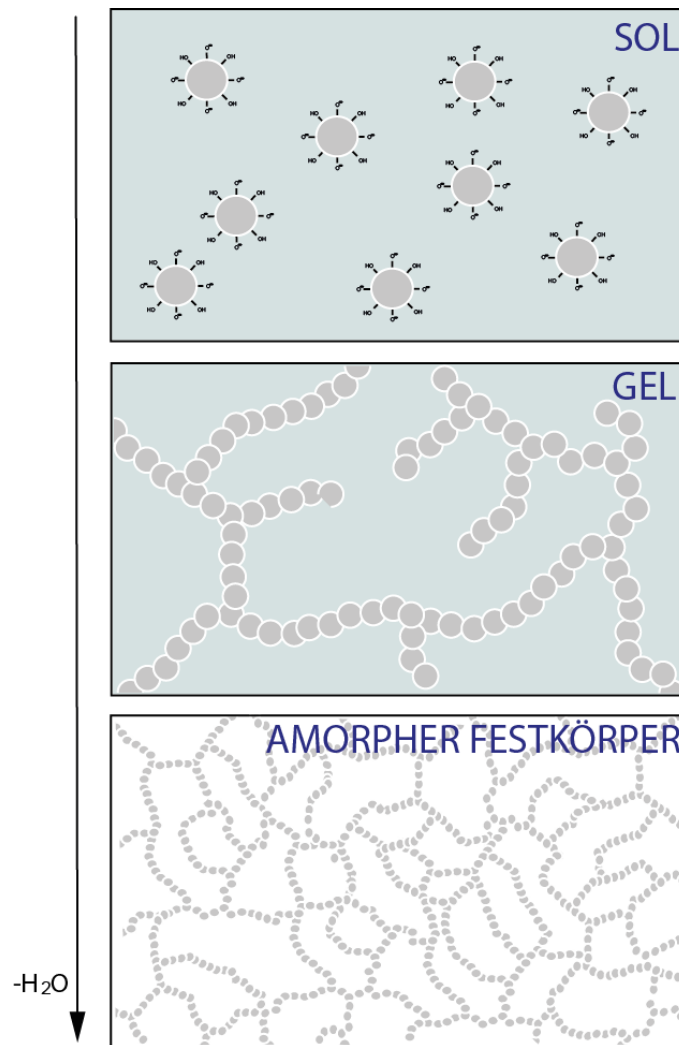


Abb. 13: Modellvorstellung zum Trocknen

Das dann feste Glas wird aus einem unregelmäßigen SiO₂-Netzwerk gebildet, in dem der Einbau der Alkalioxide (Me) zu Trennstellen führt. Sie wirken als Netzwerkwandler, wie in Abb. 14 beispielhaft gezeigt wird.

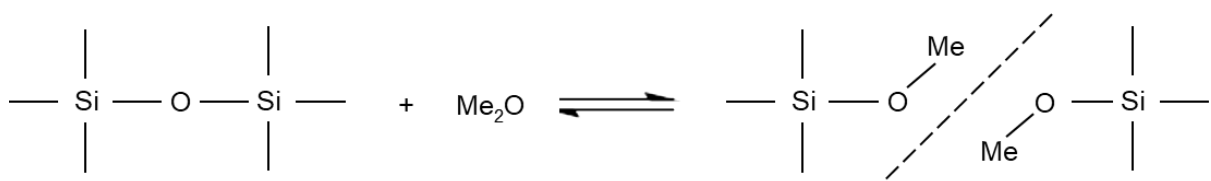


Abb. 14: Trennstellenbildung durch Alkalioxide

In Abb. 15 sind die beiden gängigen Modellvorstellungen zur Struktur von Alkalisilikatnetzwerken dargestellt. Zachariasen schlägt in seiner Netzwerktheorie eine statistische Verteilung der Alkaliionen und damit Trennstellen im Netzwerk vor, während es nach dem Strukturmodell von Greaves zu lokalen Akkumulationen der Alkalien kommt. Durch die hervorgerufenen Trennstellen, bilden sich kanal- oder inselartige Bereiche, die Perkulationskanäle [JIA14], [ROG09], [WIN02].

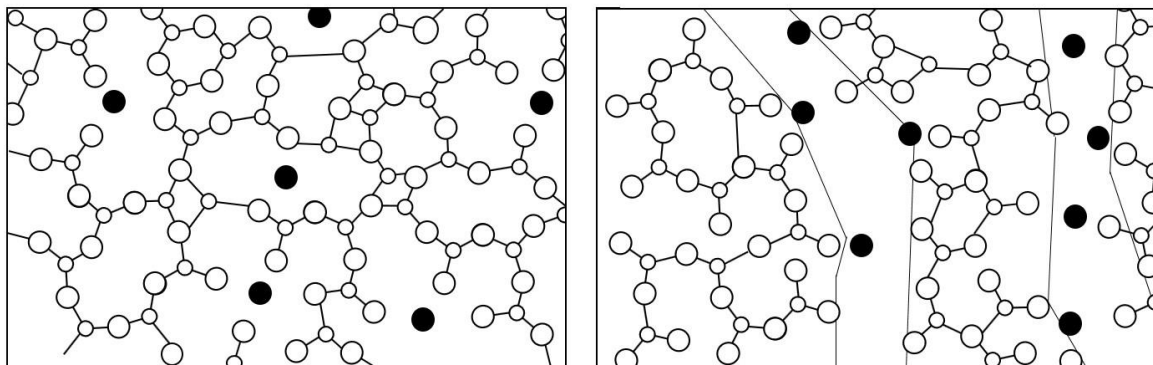
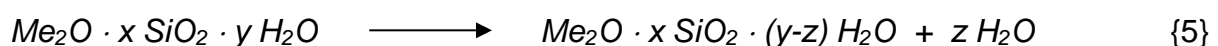


Abb. 15: Netzwerktheorie nach Zachariasen (links) und Strukturmodell nach Greaves (rechts);
schwarz: Alkaliionen, weiß: silikatisches Netzwerk
Abb. modifiziert nach Winkler, 2002

Die Strukturänderungen der silikatischen Netzwerke vom Sol bis hin zum Festkörper werden entscheidend durch die Mechanismen der Aushärtung geprägt. Diese kann auf unterschiedliche Weise initiiert werden [GIS05], [PAV05], [POL10], [ROG09], [SCH14], [WEN11]:

- Physikalisch können flüssige Alkalisilikate durch den thermischen Entzug von Wasser aushärten. Hierdurch wird das Gleichgewicht in Gl. 5 auf die Seite der kondensierten Spezies verschoben. Aufgrund der Reversibilität dieser Aushärtung werden Wassergläser im technischen Einsatz jedoch für gewöhnlich chemisch gehärtet.



- Reaktion mit CO₂: Eine Möglichkeit der chemischen Härtung besteht in der Begasung mit CO₂ und Reaktion nach folgender Gleichung:

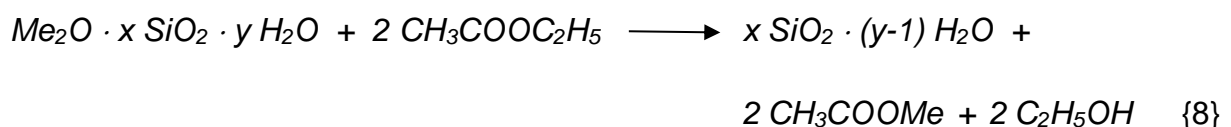


Durch die Bildung des Alkalicarbonates wird dem Wasserglas-System das Alkaliion entzogen. Dies führt zum einen zu einer Absenkung der elektrochemischen Stabilität des Sols und zum andern zu einer Schließung von Trennstellen als Umkehr zur Darstellung in Abb. 14 sowie zu einer Erhöhung des $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ – Verhältnisses. Aus der Kombination beider Effekte resultiert die Aushärtung. Neben dem gezielten Einsatz einer Begasung mit CO_2 zum Herbeiführen einer chemischen Härtung, findet die Reaktion nach Gl. 6 auch in geringem Ausmaß durch Kontakt mit CO_2 aus der Luft statt.

- Reaktion mit Säuren bzw. sauren Salzen: Werden Wasserglas-Lösungen mit Säuren oder sauren Salzen versetzt, wird durch die Absenkung des pH-Wertes auch die elektrochemische Stabilität verringert und die Löslichkeit des SiO_2 in Wasser erniedrigt (s. Abb. 9). Beides führt dazu, dass Kondensationsreaktionen bevorzugt stattfinden. Zusätzlich wird durch Neutralisation der Alkalien weitere Kieselsäure in niedermolekularer Form freigesetzt und somit wieder das $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ – Verhältnis erhöht.



- Reaktion mit organischen Zusatzstoffen: In der Gruppe der organischen Härter werden häufig Ester zur Härtung von Wassergläsern genutzt. Das Prinzip beruht dabei auf der Hydrolyse des Esters, die dem Wasserglassystem Wasser entzieht und das Abbinden initiiert. In Gl. 8 wird dies beispielhaft anhand der Reaktion mit einem in der Industrie noch häufig genutzten Carbonsäure-Ester dargestellt. Die durch die Hydrolyse gebildete Säure und der Alkohol können wiederum mit dem Wasserglas reagieren und so ebenfalls zur Aushärtung beitragen.



- Reaktion mit Phosphaten: Der Einsatz von Phosphaten als letzte Möglichkeit zur chemischen Härtung von Wassergläsern ist Gegenstand dieser Arbeit. Daher wird auf diese Stoffgruppe und den Mechanismus der Aushärtung im Folgenden ausführlicher eingegangen.

2.3.2 Chemische Härtung von Wassergläsern mit Phosphaten

Als Phosphate werden die Salze der Phosphor(V)-säure H_3PO_4 (auch Orthophosphorsäure) sowie der Polyphosphorsäuren, die durch inter- und intramolekularer Kondensation aus dieser hervorgehen, bezeichnet. Als dreibasige Säure bildet die Phosphor(V)-säure drei Arten von Salzen, die primären (Dihydrogenphosphate), sekundären (Hydrogenphosphate) und tertiären Phosphate (s. Abb. 16) [HOL07], [THI55].

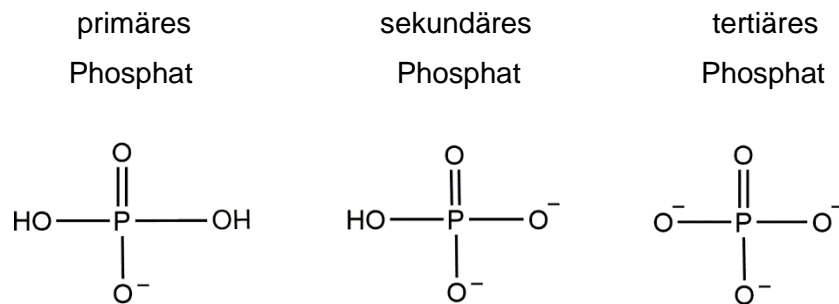


Abb. 16: Dissoziationsreihe der Phosphate

Die Löslichkeit der Phosphate in Wasser nimmt über diese Dissoziationsreihe ab. Während die primären Phosphate noch gut in Wasser löslich sind, ist dies bei den sekundären und tertiären nur noch bei den Alkalisalzen der Fall.

In den Phosphatsalzen ist das Phosphoratom tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert. Wie auch die Silikate sind die Phosphatsalze dazu in der Lage, durch inter- oder intramolekulare Kondensation von sauren Phosphatsalzen kettenförmige oder verzweigte Strukturen auszubilden. Diese kondensierten Phosphate sind durch $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraeder als Grundstruktureinheit gekennzeichnet, wobei die Tetraeder jeweils über Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind [AVE91], [DUR95], [HOL07], [THI55]. Eine solche Sauerstoffbrücke zeigt Abb. 17 am Beispiel eines Diphosphats.

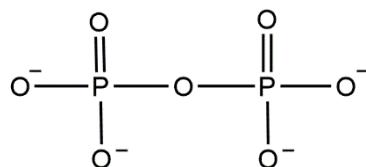


Abb. 17: Durch eine Sauerstoffbrücke verbundene PO_4 -Tetraeder im Diphosphat

Die Fähigkeit der Phosphate zur Ausbildung hochkondensierter und verzweigter Strukturen macht sie ebenso wie die Silikate zu Netzwerkbildern [GAN94], [RAY79], [SCH88]. So beruht die Bindefähigkeit phosphatgehärteter Wassergläser auf der Möglichkeit zum Einbau phosphatischer Komponenten in silikatische Netzwerke.

Die genauen Abläufe während der Härtung eines Wasserglases durch Phosphate sind nach derzeitigem Stand nicht abschließend geklärt. Bisher geht man jedoch von 2 Mechanismen aus, die die Erhärtung bewirken [GIS05]; [SCH14,] [STA02].

Zum einen stellen die Phosphate eine Säurequelle dar, die die elektrochemische Stabilität des Wasserglases herabsetzt und zu einem bevorzugten Ablaufen von Kondensationsreaktionen führt. Zusätzlich fungieren die gelösten Phosphat-Bausteine als Netzwerkbildner und werden in die entstehenden silikatischen Makrostrukturen des Wasserglases eingebaut. Hieraus resultiert ein komplexes und stabiles Netzwerk, welches nicht mehr in Wasser löslich ist. In Abhängigkeit von dem mit dem Phosphat eingebrachten Kation wird auch dieses mit in das Glasnetzwerk eingebaut. Von den Aluminiumphosphaten beispielsweise ist bekannt, dass Aluminium in Form von AlO_4^- , AlO_5^- und AlO_6^- -Einheiten am Aufbau des Netzwerkes beteiligt ist. Hierdurch wird dessen Stabilität weiter erhöht und somit sukzessive zum Härtungsprozess beigetragen.

Im Zuge dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Phosphate auf ihre Eignung als Härter für wasserglasbasierte Bindungen hin untersucht. Zum einen das Aluminiumorthophosphat AlPO_4 und zum andern das Bororthophosphat BPO_4 . Beide Kationen stehen in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems. Inwiefern hierdurch ähnliche Eigenschaften bzw. Unterschiede im Verhalten der Phosphate auftreten ist Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen.

Aluminiumorthophosphat

Das Aluminiumorthophosphat ist das Aluminiumsalz der Orthophosphorsäure H_3PO_4 . Daher existieren keine Verknüpfungen der $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraeder über Sauerstoffbrücken. Aufgrund der ionischen Wechselwirkungen bildet es jedoch ein stabiles hexagonales Kristallgitter. Nach dem natürlich vorkommenden Mineral AlPO_4 wird diese Struktur auch als Berlinit-Struktur bezeichnet. Eine bedeutende Eigenschaft des Aluminiumorthophosphats ist dessen Isotypie zu SiO_2 [HEN07], [RAY79]. Die Verbindung der

vierfach koordinierten Aluminium- und Phosphorionen entsprechen denen der zwei tetraedrisch koordinierten Si^{4+} -Ionen im Mittel in Hinblick auf Ladungen und Radien:



Dies äußert sich in sehr ähnlichen Gittereigenschaften (s. Tab. 1). AlPO_4 bildet daher zum SiO_2 analoge Kristallstrukturen aus und weist drei Polymorphe mit Quarz-, Cristobalit- und Tridymit-Struktur auf (Tab. 2). Diese Strukturanaloga von AlPO_4 und SiO_2 ähneln sich ebenso hinsichtlich ihrer Umwandlungstemperaturen. Ähnlich ist auch die hohe Schmelztemperatur von $T_s(\text{AlPO}_4) = 1700^\circ\text{C}$ (vgl. $T_s(\text{SiO}_2) = 1710^\circ\text{C}$). Bei der Abkühlung einer solchen AlPO_4 -Schmelze kann sich wieder analog zum SiO_2 ein Glas bilden [RAY79], [SAL06], [SCH88].

Tab. 1: Gittereigenschaften von Quarz und Berlinit [HEN07]

	α -Quarz	α -Berlinit
Raumgruppe	P 3 ₁ 21	P 3 ₁ 21
	P 3 ₂ 21	P 3 ₂ 21
a₀ [Å]	4,9138	4,943
c₀ [Å]	5,4052	10,974
2 c₀	10,8104	
V [Å³]	112,96	231,77
2 V	225,92	

Bororthophosphat

Das Bororthophosphat ist das Borsalz der Orthophosphorsäure H_3PO_4 . Es bildet durch ionische Wechselwirkungen ein stabiles Kristallgitter. Wie auch das AlPO_4 weist es dabei strukturelle Parallelen zu SiO_2 auf und bildet analoge Modifikationen. Die Ähnlichkeit des BPO_4 zum SiO_2 ist jedoch geringer ausgeprägt als im Falle des AlPO_4 , wodurch weniger isotype Polymorphe existieren (s. Tab. 2). Dies liegt daran, dass die $[4] \text{B}^{3+} + [4] \text{P}^{5+}$ Einheiten zwar ebenfalls isoelektrisch zu $2 [4] \text{Si}^{4+}$ sind, die Radien sich

jedoch aufgrund der geringen Größe der Boratome unterscheiden [RAY79], [SAL06], [SCH04], [SCH88].

Im Vergleich zum Aluminiumorthophosphat existiert beim Borphosphat kein definierter Schmelzpunkt, es sublimiert im Temperaturbereich von $1400 < T < 1450^\circ\text{C}$. Bei Abkühlung von reinem BPO_4 kommt es zu keiner Glasbildung. Es können jedoch Borphosphatgläser bei zusätzlicher Anwesenheit von Netzwerkbildern oder in Verbindung mit Alkalioxiden gebildet werden [RAY79].

Tab. 2: Mit SiO_2 isotype Polymorphe des AlPO_4 und BPO_4 [SCH88]

	Quarz		Tridymit	Cristobalit	
	Tief-	Hoch-		Tief-	Hoch-
AlPO_4	X	X	X	X	X
BPO_4	X			X	

3 Experimentelle Durchführung

Die angestrebte Erfassung der Korrelation von Abbindeverhalten, resultierender Struktur und hieraus bedingten Eigenschaften soll in den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit durch drei aufeinander aufbauende Arbeitsabschnitte realisiert werden. Abb. 18 stellt schematisch dieses der Arbeit zugrundeliegende methodische Konzept dar.

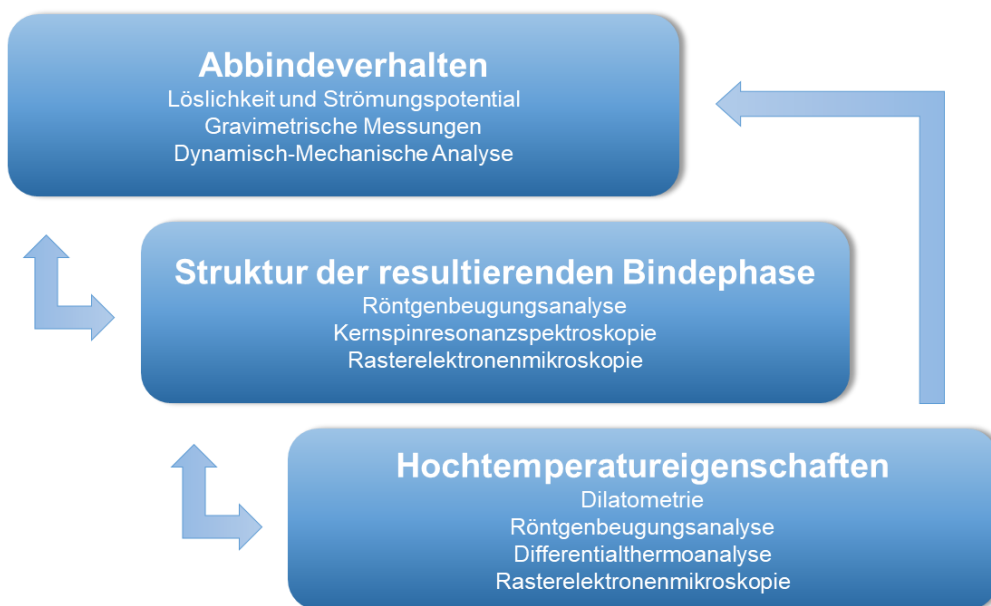


Abb. 18: Methodik der experimentellen Untersuchungen

Die Basis der Arbeiten bildet die Untersuchung des Abbindeverhaltens unter Berücksichtigung der unterschiedlichen dabei ablaufenden Prozesse. Physikalische und elektrochemische Vorgänge werden durch die Ermittlung der Löslichkeit der Phosphat-härter im Wasserglas und deren Auswirkungen auf die elektrochemische Stabilisierung des Sols betrachtet. In einem nächsten Schritt wird mittels gravimetrischer Messungen die Änderung des Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnisses während des Härtungsvorganges beschrieben. Einer der Schwerpunkte liegt im Weiteren auf der Darstellung der Änderung des viskoelastischen Verhaltens mittels Dynamisch-Mechanischer Analyse. Diese ursprünglich aus der Kunststoff-Forschung stammende Prüfmethode wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit auf das zu untersuchende Stoffsystem chemisch härten-der Alkalisilikate adaptiert.

Aufbauend auf den gewonnenen Ergebnissen wird in einem weiteren Arbeitsschwerpunkt untersucht, inwiefern sich Unterschiede im Abbindeverhalten auch in der resultierenden Struktur der Bindephase auswirken. Aufgrund der Komplexität des Aufbaus, der sowohl kristalline als auch amorphe Struktureinheiten aufweist, kommen sich ergänzende Methoden der Strukturaufklärung in Form der Röntgenbeugungsanalyse und der Kernspinresonanzspektroskopie zum Einsatz. Zusätzlich erfolgt eine optische Begutachtung mittels Rasterelektronenmikroskopie.

Der Strukturaufklärung schließt sich die Untersuchung der Hochtemperatureigenschaften bis zur Anwendungstemperatur von $T = 1550^{\circ}\text{C}$ des ausgewählten Modellwerkstoffs an. Im Fokus stehen dabei die während des ersten Aufheizvorganges ablaufenden Vorgänge, um sich thematisch auf die Zustellarbeiten, (Einbau eines Produktes) zu konzentrieren. Die Eigenschaften während des laufenden Einsatzes sollen in dieser Arbeit keine Berücksichtigung finden. Mittels Dilatometrie erfolgt die Ermittlung der thermischen Längenänderung. Aussagen zu Massen- und Enthalpieänderungen werden mittels Differentialthermoanalyse gewonnen. Durch die Temperatureinwirkung erfolgte Änderungen in der Struktur werden mittels Röntgenbeugungsanalyse und Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

Mit Hilfe der aus den drei Arbeitsblöcken gewonnenen Informationen soll schließlich der Zusammenhang von der durch den Abbindevorgang erhaltenen Struktur zu den hieraus resultierenden Eigenschaften abgeleitet werden. Dies dient als Wissensplattform, gewünschte Materialeigenschaften bereits durch die Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Rezeptur, Temperaturführung) während der Härtung gezielt zu generieren. Damit wird das Ziel verfolgt, die in der Materialforschung notwendigen Entwicklungsprozesse zu optimieren und diese gezielt anhand von geforderten Anwendungsprofilen zu steuern.

Für die experimentellen Arbeiten wird ein Modellwerkstoff aus einem MgO-Füllstoff, Natrium-Wasserglas und Phosphathärter entwickelt. Die Untersuchungen werden dabei auf zwei Stoffsysteme aufgeteilt (Abb. 19). Zunächst erfolgt die Charakterisierung des reinen Bindeystems aus Alkalisilikat und Phosphathärter. Darauf aufbauend soll dann der Einfluss des feuerfesten Füllstoffs auf die Härtungsprozesse des Bindeystems untersucht werden. Dieser Gesamtversatz setzt sich aus dem MgO-Füllstoff und der Bindephase mit einem Anteil von 10 Masse-% zusammen.



Abb. 19: Zusammensetzung der beiden untersuchten Stoffsysteme

Die Auswahl der in der Arbeit zu variierenden Parameter (s. Tab. 3) richtet sich nach den Vorgehensweisen und Anforderungen der Praxis. Die Geschwindigkeit der Aushärtung kann in erster Linie durch die Auswahl des als Härter eingesetzten Phosphates und die Menge an zugegebenem Härter gesteuert werden. Zusätzlich spielt die Umgebungstemperatur während des Abbindevorgangs eine wesentliche Rolle, deren genaue Einstellung in der Praxis jedoch schwierig und oftmals den spezifischen Bedingungen vor Ort (bspw. Jahreszeiten, Größe der Räumlichkeiten und der Betrieb anderer Ofenaggregate in der näheren Umgebung) unterworfen ist. Umso mehr ist das Wissen um den Einfluss der Temperatur auf die physikalischen und chemischen Vorgänge während der Erhärtung von Bedeutung.

Als Phosphathärter wird für die experimentellen Arbeiten das häufig in der Praxis verwendete und damit gut als Modellstoff geeignete Aluminiumorthophosphat genutzt. Vergleichend hierzu werden die Untersuchungen mit einem Bororthophosphat durchgeführt. Es ist bekannt, dass sich unterschiedliche Strukturen von Phosphaten (bspw. Ortho-, Meta-, Polyphosphate) auf die Aushärtung von Wassergläsern auswirken. Die Variation des Kations bei gleichbleibender Phosphatstruktur, soll in dieser Arbeit zum weiteren Verständnis der dem Phosphat zukommenden Rolle bei der Aushärtung beitragen. Da das Element Bor im Periodensystem der gleichen Hauptgruppe wie Aluminium zugeordnet ist, lassen sich diese beiden als Kation des Phosphatsalzes gut miteinander vergleichen.

Zur Beurteilung des Einflusses der Härtermenge auf die Aushärtegeschwindigkeit werden alle Versuche mit Härteranteilen von 10, 20 und 30 Masse-% bezogen auf den Wasserglasanteil durchgeführt. Zusätzlich werden die Umgebungstemperaturen während der Aushärtung (im Weiteren T_A) variiert, die Messungen erfolgen jeweils isotherm bei $T_A = 25, 35, 45^\circ\text{C}$.

Tab. 3: Übersicht der in der vorliegenden Arbeit variierten Parameter

Art des Phosphathärterers	Menge des zugegebenen Härterers [Masse-%]	Umgebungstemperatur T_A [$^\circ\text{C}$]
Aluminiumorthosphat	10	25
Bororthosphat	20	35
	30	45

3.1 Probenmaterial

Den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit liegt eine Rieselmasse bestehend aus drei Komponenten zugrunde:

Als Füllstoff wird ein auf MgO basierendes Material verwendet, wie es typisch für den Einsatz im Tundish ist. Tab. 4 zeigt einen Auszug der chemischen Zusammensetzung des Materials, die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) am Bruker S8 Tiger ermittelt wurde. Durch Röntgenbeugungsanalysen (RBA) am Bruker D8 Advance wurde Periklas als mineralische Hauptkomponente identifiziert. Des Weiteren finden sich geringe Anteile an Monticellit (CaMgSiO_4), einem typischen Nebenphasenmineral in MgO-Werkstoffen.

Tab. 4: Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse des Füllstoffes (Angaben in Oxidprozent)

Füllstoff	
[Masse-%]	
MgO	95,31
SiO₂	1,84
CaO	1,63
Fe ₂ O ₃	0,73
Al ₂ O ₃	0,29
P ₂ O ₅	0,15

Als Bindemittel wird das Natronwasserglas „Flotex 250“ der Fa. Askania verwendet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse an trockenen Proben ergab die in Tab. 5 dargestellte chemische Zusammensetzung.

Tab. 5: Auszug aus der Röntgenfluoreszenzanalyse des Wasserglases (Angaben in Oxidprozent)

Wasserglas	
[Masse-%]	
SiO₂	70,05
Na₂O	29,15
K ₂ O	0,58
ZrO ₂	0,08
Al ₂ O ₃	0,07
Fe ₂ O ₃	0,02
MgO	0,02
TiO ₂	0,02

Damit lässt sich die charakteristische Molverhältniszahl berechnen nach:

$$\begin{aligned} \text{MVZ} &= \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{M}_2\text{O}}} = \frac{m(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} : \frac{m(\text{Na}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{O})} \\ &= \frac{70,05 \text{ g}}{60,0843 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} : \frac{29,15 \text{ g}}{61,979 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= \mathbf{2,48} \end{aligned}$$

Mit einer Molverhältniszahl von 2,48 liegt „Flotex 250“ gemäß der Einstufung zwischen den niedrig- und den mittelmoduligen Wassergläsern.

Der Gesamtwassergehalt des Wasserglases wurde thermogravimetrisch (Thermowaage STA 449 C Jupiter der Fa. Netzsch) bestimmt. Dazu wurde bei $T = 1400^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz gemessen. Als Mittelwert einer Dreifachbestimmung ergab sich ein prozentualer Wassergehalt von 58,05 Masse-%.

Bei den beiden Phosphathärtern, die in den Untersuchungen vergleichend gegenübergestellt werden sollen, handelt es sich um ein Aluminiumphosphat und ein Borphosphat. Beide liegen als Orthophosphate (AlPO_4 bzw. BPO_4) vor.

Als Aluminiumphosphat wird Lithopix P26, ein Wasserglashärter der Fa. Zschimmer und Schwarz genutzt. Im Falle des Borphosphates wird der Phosphatbinder FFB 761 der Fa. Budenheim verwendet. Die mittels RFA (Bruker S8 Tiger) ermittelte chemische Zusammensetzung zeigt Tab. 6. Da Bor als sehr leichtes Element mittels RFA nicht verlässlich gemessen werden kann, erfolgte dessen Bestimmung ergänzend anhand der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) am SpectroBlue SOP der Fa. Ametek.

Tab. 6: Chemische Zusammensetzung der Phosphate mittels RFA und ICP-OES (Angaben in Oxidprozent)

	B-Phos.	Al-Phos.
	[Masse-%]	
P₂O₅	66,72	61,20
B₂O₃	32,89	-
Al₂O₃	0,18	38,50
SiO ₂	0,10	0,20
Fe ₂ O ₃	0,06	0,04
K ₂ O	0,04	0,06

3.1.1 Probenpräparation

Die Versatzherstellung für alle durchgeführten Untersuchungen erfolgte gemäß nachstehender Vorgehensweise: Die Ausgangsmaterialien wurden vor der Probenpräparation entsprechend der gewählten Umgebungstemperatur während der Aushärtung ($T_A = 25, 35, 45^\circ\text{C}$) vortemperiert. Auf weitere spezielle Anforderungen für ausgewählte Untersuchungen wird an den betreffenden Stellen eingegangen.

1. Zum System Alkalisilikat-Phosphathärter

Zur Versatzerstellung des System Alkalisilikat-Phosphathärter wird die je nach Versuch benötigte Menge des Wasserglases vorgelegt und der jeweilige Härter (AlPO₄ / BPO₄) bzw. Härteranteil (10, 20, 30 Masse-%) durch ein Sieb zum Wasserglas hinzugegeben. Die Homogenisierung erfolgt für die Dauer von $t = 1$ min per Hand, da so eine bessere Durchmischung des zur Klumpenbildung neigenden Materials erreicht wird als durch die Verwendung von Rühraggregaten.

2. Zum Gesamt-System MgO-Füller – Alkalisilikat - Phosphathärter

Der beispielhafte Versatz besteht aus der beschriebenen MgO-Körnung mit einem Wasserglasanteil von 10 Masse-% bezogen auf den Füllstoff. Die prozentualen Härterzugaben von 10 – 30 Masse-% beziehen sich wieder auf den Wasserglasanteil.

Die Trockenmischung aus Füllstoff und Härter wird zunächst in einem Labormischer EL1 der Fa. Eirich bei 300 Umdrehungen pro Minute (rpm) für die Dauer von $t = 30$ s vorhomogenisiert. In einem weiteren Gefäß wird anschließend das Wasserglas vorgelegt und zu diesem die Feststoffmischung hinzugegeben. Unter Erhöhung der Drehzahl auf 600 rpm wird für $t = 1$ min weiter gemischt und die Rieselmasse im Anschluss in die jeweiligen Formkörper überführt und verdichtet. Die Formkörper unterscheiden sich je nach Anforderung der Prüfmethode und werden an den betreffenden Stellen erläutert.

3.2 Abbindeverhalten

Die Beschreibung des Abbindeverhaltens unterteilt sich methodisch in die beiden in Kapitel 3 vorgestellten Systeme. Vorweg findet eine Untersuchung der Aushärtung des reinen Wasserglases statt. Dies dient in erster Linie als Referenz zur Abgrenzung der später untersuchten Konsolidierung in Anwesenheit eines Phosphathärter gegenüber anderen Einflussfaktoren wie dem Wasserverlust durch Verdampfen oder der sogenannten CO_2 -Härtung in Anwesenheit von Luft.

3.2.1 Einfluss der Phosphathärter auf die elektrochemische Stabilisierung des Wasserglases

3.2.1.1 Bestimmung der Löslichkeit der Phosphathärter

Die vergleichende Bestimmung der Löslichkeit des Aluminium- und Borphosphates erfolgte durch Auslagerung in Natronlauge des gleichen pH-Wertes wie des Wasserglases (pH 11,83). Hierzu wurden 300 mg des jeweiligen Phosphats in 100 ml Natronlauge für die Dauer von 1, 2, 3, und 4 Stunden durchgehend mittels Magnetrührer homogenisiert. Nicht gelöstes Phosphat wurde im Anschluss mittels Filtertiegel abgenutscht und zurückgewogen sowie der pH-Wert der Lösung nach Auslagerung bestimmt. Neben den Untersuchungen in NaOH werden die durch die Zugabe der unterschiedlichen Härter und Härtermengen bewirkten pH-Wert-Änderungen direkt im Wasserglas erfasst.

3.2.1.2 Bestimmung der Änderung des Strömungspotential von Wasserglas durch Phosphathärter

Die Eigenschaften von Wasserglas werden maßgeblich durch dessen elektrochemische Stabilisierung bestimmt. Eine messbare Größe, die mit der Veränderung der Oberflächenladungen und damit der Stabilisierung korreliert, ist das Strömungspotential. Dabei wird die zu untersuchende Suspension in einen Kunststoffbehälter gegeben, an dessen Wand sich die Partikel aufgrund von Van-der-Waals-Kräften anlagern. Gegenionen kompensieren die Ladung dieser Partikel. Durch Druckeintrag wird ein Vorbeiströmen der Suspension an der Behälterwand generiert, wodurch ein Teil der Gegenionen durch die Flüssigkeitsbewegung abgetrennt wird. Das dabei entstehende elektrische Feld kann als Strömungspotential gemessen werden.

Durch die Untersuchung des Strömungspotentials sollen die durch die Phosphatzugabe bewirkten Änderungen der Oberflächenladungen im Wasserglas festgestellt werden. Die Messreihen erfolgten am Müttek Particle Charge Detector. Hierzu muss das Wasserglas bis zu einem Feststoffgehalt von 0,1 Masse-% verdünnt werden. Die hierdurch bedingte Änderung des pH-Wertes wird durch die Zugabe von Natronlauge bis zum Ausgangs-pH korrigiert. Die Messung des Strömungspotentials (Dreifach-Bestimmung) erfolgte an dieser Ausgangs-Lösung sowie jeweils nach Zugabe von 10, 20, und 30 Masse-% Härter.

3.2.2 Gravimetrische Messungen

Die gravimetrischen Messungen dienen der Beobachtung des Abbindeverlaufs in den ersten 24 Stunden. Hierzu wurde die Thermowaage STA 449 C Jupiter der Fa. Netzsch genutzt. Die Messungen wurden dabei als Dreifachbestimmung durchgeführt. Um die Bedingungen bei der Aushärtung in der Praxis zu berücksichtigen, fanden alle Untersuchungen an Luft statt. Die Untersuchungen zum System Alkalisilikat-Phosphathärter sowie zum Gesamt-System MgO-Füller – Alkalisilikat - Phosphathärter wurden an Proben von $m = 150$ mg in einem offenen Korundtiegel durchgeführt. Um zeitliche Abweichungen bei der Probenpräparation während der Vorbereitung der Untersuchung auszugleichen und so den Verlauf der Aushärtung genau vergleichen zu können, wurden die Messungen jeweils 5 Minuten nach Anmischen der Proben gestartet.

Zusätzlich wurden unter den gleichen Bedingungen Referenz-Messungen an Flüssigproben ausschließlich aus reinem demineralisiertem Wasser oder dem Wasserglas durchgeführt.

3.2.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) ist ein Prüfverfahren, welches klassischerweise in der Untersuchung von Kunststoffen Anwendung findet. Für die vorliegende Arbeit wurde diese Messmethode durch Anpassung der Messparameter und Probenhalterungen auf die zu untersuchende Stoffgruppe anorganisch härtender Alkalisilikat-Systeme adaptiert. Dies ermöglicht eine neuartige Form der Betrachtung von Aushärtungsvorgängen der Wasserglas-Phosphat-Mischungen.

3.2.3.1 Messprinzip der DMA

Die DMA misst die viskoelastischen Eigenschaften eines Materials als Funktion von Temperatur, Zeit und Frequenz. Während der Verfestigung eines Materials kommt es zu einer Zunahme der Materialsteifigkeit. Die DMA stellt somit durch die Messung der zeitabhängigen Entwicklung des Viskositäts- bzw. Steifigkeitsverlauf eine geeignete Methode zur Detektion von Aushärtevorgängen dar [BRE03], [MEN08].

Die bestimmende Messgröße ist der sogenannte komplexe E-Modul E^* , der als Maß für die Materialsteifigkeit dient. Er setzt sich aus einem Realteil, dem Speichermodul E' und einem Imaginärteil, abgebildet durch den Verlustmodul E'' zusammen (s. Gl. 10). Wird einem viskoelastischen Material durch Eintrag mechanischer Kräfte Energie zugeführt, wird ein Teil dieser Energie durch elastische Verformung im System gespeichert und nach Ende der Belastung wieder abgegeben. Dieser elastische Anteil kommt im Speichermodul E' zum Ausdruck. Die Energie hingegen, die durch plastische Verformung und Umwandlung in Reibungswärme dem System verloren geht, ist proportional zum Verlustmodul E'' .

$$E^* = E' + iE'' \quad \{10\}$$

Bei der Dynamisch-mechanischen Analyse erfolgt der Eintrag der Belastung des Materials (Erregersignal – Spannung σ) durch die oszillierende Bewegung eines Fühlstempels. Die Kraft kann je nach zugrunde liegender wissenschaftlicher Fragestellung in Form von Biegung, Scherung oder Kompression aufgebracht werden. Dem sinusförmigen Erregersignal folgt eine ebenfalls sinusförmige Dehnung ε des Materials (Antwortsignal), die durch einen Weg-Sensor im Fühlstempel aufgenommen wird. Diese Materialantwort weist eine veränderte Amplitude auf und ist gegenüber dem Eingangssignal phasenverschoben (s. Abb. 20) [STE03]. Der Speichermodul E^I und der Verlustmodul E^{II} können damit durch Gl. 11 und Gl. 12 beschrieben werden.

$$E^I = \sigma_0 \cdot \cos\delta / \varepsilon_0 \quad \{11\}$$

$$E^{II} = \sigma_0 \cdot \sin\delta / \varepsilon_0 \quad \{12\}$$

Das Verhältnis zwischen elastischem und plastischem Verhalten ergibt den Verlustfaktor $\tan\delta$ (Gl. 13).

$$E^{II} / E^I = \tan\delta \quad \{13\}$$

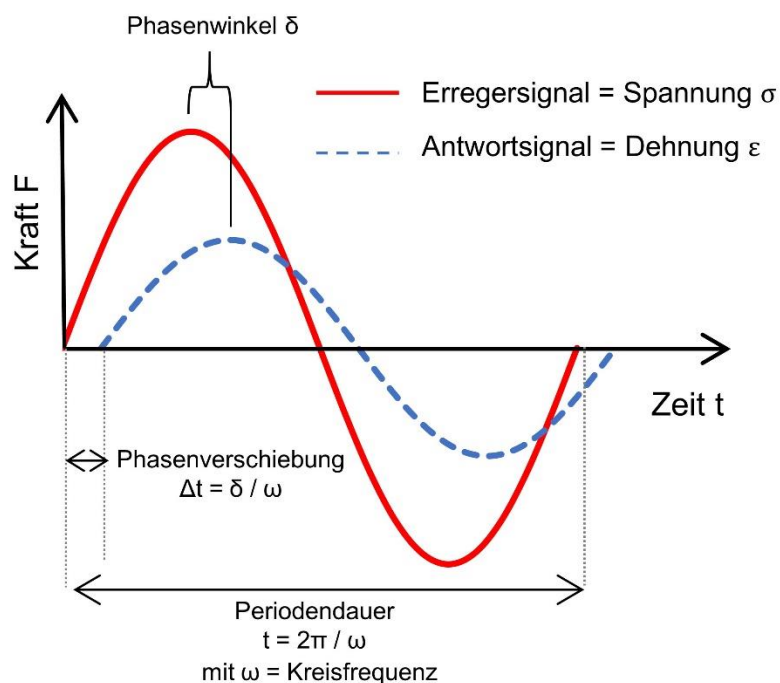


Abb. 20: Wellenfunktion des Erreger- und Antwortsignals

3.2.3.2 Bestimmung des Gelpunktes

Während der Verfestigung eines Materials kommt es zu einer Zunahme der Materialsteifigkeit. Die DMA ist durch Messung der zeitabhängigen Entwicklung des Viskositäts- bzw. Steifigkeitsverlaufs eine geeignete Methode zur Echtzeiterfassung von Aushärtvorgängen. Mit den ermittelten Daten ist somit unter anderem die Bestimmung des Gelpunktes beim materialspezifischen Sol-Gel-Übergang eines Werkstoffes möglich. Der Gelpunkt beschreibt den Übergang von einem viskosen Sol zu einem makromolekularen Gel. Hierzu finden sich in der Literatur unterschiedliche Definitionen [ROS95], [MEN08], [LOP02]. Nach Chambon [CHA87] und Ross-Murphy [ROS95] geschieht die Transformation von einem Sol zu einem Gel zu dem Zeitpunkt, an dem das makromolekulare Netzwerk „unendlich“ wird und die Makromoleküle eine zusammenhängende Einheit über das gesamte Volumen bilden. Eine weitere Definition beschreibt den Gelpunkt als den Zeitpunkt, an dem Speicher- und Verlustmodul gleich groß werden [MEN08]. Insbesondere in der Praxis wird der Gelpunkt auch mit dem Ende der Verarbeitbarkeit gleichgesetzt [LOP02], d.h. dem Zeitpunkt, an dem ein Werkstoff seine Fließfähigkeit verliert oder nicht mehr verformbar ist.

Zur Bestimmung des Gelpunktes mittels DMA existieren derzeit verschiedene Strategien:

Methode 1: Onset E' und Peak $\tan\delta$

Da der Gelpunkt als ein sprunghafter Anstieg der Viskosität eines Sols angesehen werden kann, besteht eine Möglichkeit darin, diesen anhand des Kurvenverlaufs des Speichermoduls E' zu bestimmen. Der Zeitpunkt, an dem die Kurve stark ansteigt, stellt den Gelpunkt dar und lässt sich mathematisch mittels Tangentenkonstruktion durch den Onset als Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit dem linearen Teil der Steifigkeitszunahme des Graphen beschreiben. Dies ist begleitet von einem Maximum in der $\tan\delta$ -Kurve [HOF90], [LOP02].

Methode 2: $E' - E''$ - crossover

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung des Gelpunktes liegt in der Betrachtung des Verhältnisses von Speicher- zu Verlustmodul E' / E'' [HEI90], [MEN08], [WIN86]. Im

flüssigen Aggregatzustand eines Materials überwiegt der Anteil plastischer Verformung gegenüber dem der elastischen, sodass in diesem Bereich der Betrag des Verlustmoduls über dem des Speichermoduls liegt. Mit zunehmender Härtung und somit ansteigender Steifigkeit des Materials nehmen beide Moduli zu. Durch die voranschreitende Bildung von Makrostrukturen kommt es mehr und mehr zur Erhöhung des elastischen Anteils der Steifigkeit, sodass der Betrag des Speichermoduls E' in Relation zum Verlustmodul E'' stärker ansteigt. Beim Sol-Gel-Übergang dreht sich schließlich das Verhältnis der Moduli zueinander um, indem der elastische Teil der Verformung größer wird als der plastische. Der Gelpunkt lässt sich somit als Schnittpunkt von Verlust- und Speichermodul definieren, an dem $\tan\delta = 1$ gilt. Wie Chambon und Winter [CHA87], [WIN87] zeigen konnten, gilt dies jedoch nicht für alle Stoffsysteme.

Methode 3: Frequenzunabhängigkeit von $\tan\delta$

Chambon und Winter [CHA87], [WIN97] beschreiben eine Vorgehensweise der Gelpunkt-Bestimmung, die auf der Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan\delta$ basiert. Dazu wird eine DMA-Messung bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Unterschiedliche Frequenzen ergeben Abweichungen im Verlauf der Moduli, da sich der Anteil von plastischer oder elastischer Verformung in Abhängigkeit der Frequenz der aufgetragenen Belastung ändert. Je höher die Frequenz, umso weniger kann das Material der Wechselbelastung durch plastische Verformung folgen, wodurch ein Teil der Energie gespeichert wird und sich das Material steifer verhält. Es kommt infolge dessen zu einer Verschiebung des Verhältnisses von Speicher- und Verlustmodul [MEN08], [ROS95]. An dem Punkt, an dem sich das Material wie ein Festkörper verhält, verschwindet diese Frequenzabhängigkeit für $\tan\delta$, wodurch dieser daher auch als Gelpunkt definiert wird.

Die beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Gelpunktes werden insbesondere bei der Beobachtung der Aushärtung von Reaktionsharzen angewendet. Mit der vorliegenden Arbeit wird der experimentelle Versuch gemacht, das DMA-Messprinzip erstmals auch auf chemisch härtende Alkalisilikate zu adaptieren und vergleichend zu überprüfen, welche der vorgestellten unterschiedlichen Auswertestrategien für diese Stoffgruppe zu plausiblen Ergebnissen führt.

3.2.3.3 Bestimmung des Glaspunktes

Bei Aushärtvorgängen, die einer Sol-Gel-Glas-Umwandlung unterliegen, ist nach dem Gelpunkt der Glaspunkt ein weiterer charakteristischer Wert. Dieser beschreibt den Übergang von einem flüssigen oder gelartigen Zustand in den eines glasigen Festkörpers. Der Begriff Glaspunkt ist hierbei jedoch irreführend, denn im Gegensatz zum Gelpunkt findet der Glasübergang nicht in einem sehr kurzen Zeitfenster statt, sondern verläuft kontinuierlich über einen längeren Zeitraum. Daher herrscht in der Literatur bisher noch keine Einigkeit über eine festgelegte Methode zur Bestimmung des Glasübergangs mittels DMA. Nach derzeitigem Stand der Wissenschaft werden 3 Methoden zur Detektion des Glaspunktes favorisiert, die in dieser Arbeit auf ihre Eignung zur Charakterisierung anorganisch härtender Alkalisilikat-Systeme untersucht werden.

Methode 1: Einstellung eines konstanten Niveaus für E'

Häufig wird der Glasübergang mit dem Zeitpunkt gleichgesetzt, an dem die Werte für den Speichermodul annähernd konstant werden, da die Aushärtung hier makroskopisch abgeschlossen ist. Eine diffusionsbestimmte Nachhärtung geht ohne eine weitere große Änderung der Viskosität einher. Mathematisch lässt sich dieser Zeitpunkt wiederum durch Tangentenkonstruktion anhand des Endset der E' -Kurve bestimmen. [LOP02], [MEN08]

Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich aus der Gerätesteifigkeit ($F/\Delta x$) der DMA-Apparatur und dem gewählten Geometriefaktor (k) ein maximaler Messbereich (G_{max}) ergibt. Ist der messbare Maximalwert erreicht, kommt es ebenfalls zu einem Einpendeln von E' , dem „topping out“. Das Erreichen eines konstanten Speichermoduls muss demnach nicht der tatsächlichen Verglasung entsprechen wie Abb. 21 veranschaulicht [MEN08], [EHR03]. Zur sicheren Anwendung dieser Methode muss daher über

$$G_{max} = F / \Delta x \cdot k \quad \{14\}$$

der maximale Messbereich der Analyse berechnet werden.

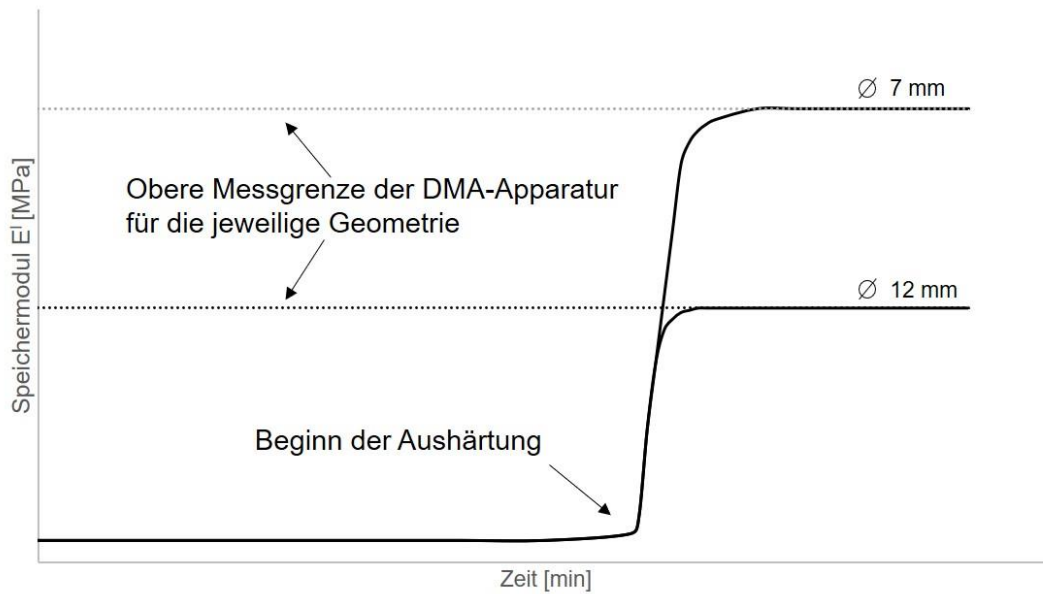


Abb. 21: Einstellung eines konstanten Niveaus des Speichermoduls durch Erreichen der oberen Messgrenze

Methode 2: Zweites Maximum des $\tan\delta$

Wie auch der Gelpunkt werden Glasübergänge in der Dynamisch-Mechanischen Analyse häufig von einem Maximum des Verlustfaktors $\tan\delta$ begleitet, da der Übergang zu einem Festkörper mit einer markanten Änderung des Verhältnisses von Verlust- zu Speichermodul einhergeht [HOF90]. Der Zeitpunkt des Glasübergangs wird daher häufig durch den $\tan\delta$ –Peak ($f = 1\text{Hz}$) festgelegt, der auf den Peak des Gelpunktes folgt (Abb. 22).

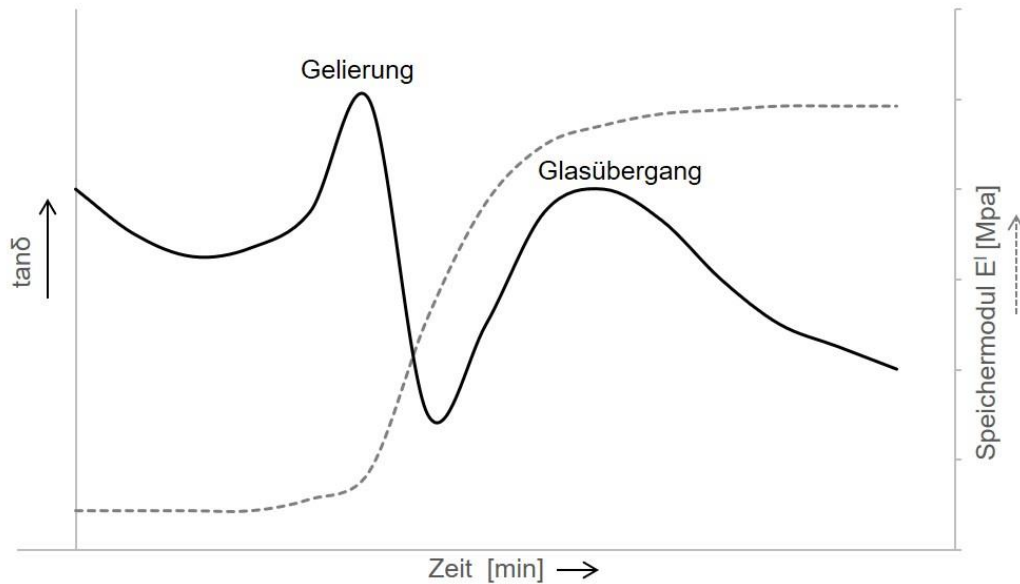


Abb. 22: Schematische Darstellung des Verlaufs von $\tan\delta$ während einer Sol-Gel-Glas-Transformation

Methode 3: Maximum E''

Ein weiterer Indikator für den Glaspunkt ist ein Maximum im Verlustmodul. Beim Übergang zum glasigen Festkörper wird die Molekülbewegung immer weiter erschwert und die erzeugte innere Reibung sowie plastische Verformung wird unmittelbar vor dem Erstarren maximal. Zur Beschreibung dieses Scheitelpunktes zwischen Gel- und Glaszustand dient der Peak des Verlustmoduls. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit beider Moduli wird die Bestimmung dieses Maximums bei einer Messung mit der festgelegten Frequenz von $f = 1\text{ Hz}$ durchgeführt.

Analog zur Vorgehensweise bei der Gelpunktbestimmung, werden im Zuge dieser Arbeit auch zur Detektion des Glasüberganges die verschiedenen genannten Methoden auf die Alkalisilikat-Systeme adaptiert und auf ihre Plausibilität überprüft.

3.2.3.4 Vorgehensweise der DMA

Zur Dynamisch-Mechanischen Analyse wurde die DMA 242 C der Fa. Netzsch genutzt. Analog zu den thermogravimetrischen Untersuchungen liegt die Analysendauer bei $t = 24\text{ h}$. Durch eine integrierte Heizkammer wurde die Untersuchung der Probenhärtung bei $T_A = 25^\circ\text{C}$; 35°C ; 45°C realisiert.

Wieder wurden die beiden Systeme Alkalisilikat-Phosphathärter und Gesamtversatz als Dreifachbestimmungen gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen Viskosität der Ansätze war für jedes System eine eigene Vorgehensweise zur Messung notwendig, die Unterschiede der Verfahren werden nachfolgend erläutert. Die für beide Messreihen gültigen Parameter werden in Tab. 7 angegeben.

Tab. 7: Messparameter DMA

Gerät	DMA 242 C, Netzsch
Amplitude	50 μm
Max. dynamische Kraft	7 N
Zusätzlicher Konstantanteil der statischen Kraft	0 N
Frequenzen	1, 5, 10, 16, 20, 25 Hz
Proportionalitätsfaktor	0 bzw. 1,1 in Abh. des untersuchten Systems (siehe Vorgehensweise unten)

System Alkalisilikat-Phosphathärter

Die Untersuchungen der reinen Bindephase als auch die Referenzmessung an reinem Wasserglas ohne Härterzusatz erfolgten unter Nutzung eines Tiegels mit kugelförmigem Fühlstempel, der speziell für die Messung pastöser Massen konzipiert ist (Abb. 23). Dazu wurde das entsprechende Mischungsverhältnis angesetzt und der Tiegel mit der Mischung bis zu einer Höhe von 10 mm befüllt. Der Fühlstempel wurde soweit in den Tiegel eingetaucht, dass die Kugel komplett von Flüssigkeit umgeben war.

Für die Untersuchung pastöser Massen ist der Proportionalitätsfaktor hinsichtlich der Messparameter entscheidend. Der Proportionalitätsfaktor regelt das Verhältnis von dynamischer und statischer Kraft während der Messung. Um bei einer Messung fester Proben zu gewährleisten, dass der Fühlstempel mit der Probenoberfläche in Kontakt bleibt, wird durch die Wahl einer höheren statischen als dynamischen Kraft ein Anpressdruck erzeugt [NET13]. Um jegliche Kompression der pastösen Wasserglas-Masse in den durchgeführten Messungen zu verhindern, war bei diesen Untersuchungen ein Proportionalitätsfaktor von 0 erforderlich.



Abb. 23: DMA der reinen Bindephase in einem Tiegel mit kugelförmigen Fühlstempel
(Fühlstempel noch nicht eingetaucht)

Gesamt-System MgO-Füller – Alkalisilikat - Phosphathärter

Aufgrund der wesentlich höheren Probenviskosität bei Anwesenheit des Füllstoffs war eine Messung mit Eintauchen des Fühlstempels nicht möglich. Auch Messungen mit auf die Probe aufgesetztem Fühlstempel führten zu keinen sinnvollen Ergebnissen. Durch die hohe Anfangssteifigkeit, auch bedingt durch das Verdichten im Tiegel, wiesen die Proben außerdem bereits zu Beginn eine so hohe Festigkeit gegenüber dem Druck auf, dass die tatsächliche Härtung nicht mehr signifikant messbar war. Zur Prüfung des Gesamt-Versatzes wurde daher im Rahmen dieser Arbeit eine neue Probenhalterung (Abb. 24) entwickelt.

Zur Anwendung kam dabei ein Fühlstempel, der für Penetrationsmessungen konzipiert ist. Dieser drückt mit einer zylinderförmigen Spitze auf die Probenoberfläche. Zur Gewährleistung des Probenkontaktes wurde nun ein Proportionalitätsfaktor von 1,1 gewählt (10 % höhere statische als dynamische Kraft). Als Aufnahmegefäß wurde eine rechteckige Silikonform angefertigt. Das zugrunde liegende Prinzip dieser Durchführung beruht auf einer indirekten Messung der Steifigkeitsänderung der Probe. Die Seiten der Silikonform geben bei der aufgebrachten Druckbelastung während der Prüfung leicht nach. Mit zunehmender Festigkeit der Probe versteift diese in der Silikonform, was zu einer geringeren Übertragung der Energie an die Form und somit zu einer

kleineren Verformung führt. Diese Veränderung kann durch die DMA mit einer höheren Sensibilität erfasst werden.

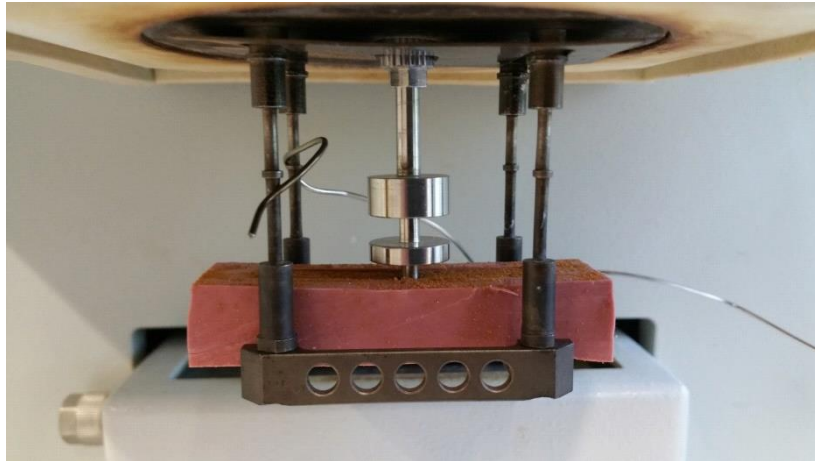


Abb. 24: Messaufbau zur DMA des Gesamtversatzes

3.3 Strukturanalyse der resultierenden Bindephase

Den in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchungen liegen die Versatzrezepturen des Systems Alkalisilikat – Phosphathärter sowie des Gesamtversatzes MgO-Füller – Alkalisilikat - Phosphathärter der vorangegangenen Messungen zum Abbindeverhalten zu Grunde. Sie wurden entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.1 hergestellt und für die Dauer von $t = 48$ Stunden im Klimaschrank bei einer Luftfeuchtigkeit von $f = 70 \%$ und der entsprechenden T_A gehärtet.

3.3.1 Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgenbeugungsanalyse

Die Bestimmung der mineralogischen Phasenzusammensetzung erfolgte am Röntgendiffraktometer D8 Advance der Fa. Bruker anhand von Pulverproben. Das zugehörige Software-Paket EVA wurde zur qualitativen, TOPAS zur quantitativen Auswertung genutzt. Das Aufmahlen der ausgehärteten Proben mittels Scheibenschwingmühle führte zu einer hohen Amorphisierung und infolge dessen zu einem hohen Informationsverlust der Röntgenbeugungsanalyse. Sämtliche Proben wurden daher per Hand

in einem Achatmörser gemahlen, um die höchste Peaktrennung zu erreichen. Trotz der manuellen Aufbereitung wiesen die Proben durchweg eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf (Doppelbestimmungen).

Alle Pulverproben wurden zur Vermeidung von Oberflächeneffekten und zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Durchstrahlung in Backloading-Probenträgern gemessen. Aufgrund des sehr geringen kristallinen Anteils der Bindephase, wurde zur ausreichenden Peaktrennung mit einer sehr geringen Schrittweite von $2\Theta = 0,0075^\circ$ gemessen. Alle Instrumentparameter sind Tab. 8 zu entnehmen.

Tab. 8: Instrumentparameter XRD

Gerät	D8 Advance, Bruker AXS
Detektor	Lynx-Eye, Bruker AXS
Röntgenstrahlung	Cu K α
Goniometer	Θ/Θ
Stromspannung- / Stromstärke	40 kV / 40 mA
Winkelbereich	5 - 70° 2 Θ
Schrittweite	0,0075° 2 Θ
Zeit /Schritt	1 s
Divergenzblende	0,6 mm
Primäre Sollerblende	2,5°
Probenrotation	15°/min

3.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Strukturanalyse des röntgenamorphen Anteils der Bindephase erfolgte durch die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie bei Rotation im magischen Winkel (NMR-MAS) an gehärteten Proben des Systems Alkalisilikat-Phosphat. Dabei wurden Einzelpuls-Messungen an den Kernen ^{27}Al , ^{29}Si und ^{11}B durchgeführt. Durch zusätzliche Flüssig-NMR-spektroskopische Messungen des ^{29}Si -Kern am reinen Wasserglas ohne

Härterzusatz wurde die Verschiebung der Q^n -Verteilung des Siliziums durch den Aushärtvorgang untersucht. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Silizium-Kerns wurde die RIDE-Pulssequenz [SCH13] genutzt. Hierdurch wird das Si-Signal aus dem Borsilikat des Probenkopfes unterdrückt.

Die Messungen erfolgten am ECZR 500MHz-Spektrometer der Fa. Jeol unter Nutzung eines Zwei-Kanal-Probenkopfes mit 3,2 mm Rotoren für die Festkörper- und 5 mm Rotoren für die Flüssig-NMR-Untersuchungen. Beide Messmethoden erfolgten bei einer Feldstärke von $E = 11,75$ T und einer Temperatur von $T = 21^\circ\text{C}$. Zur Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen wurden die ausgehärteten Proben der reinen Bindephase manuell mittels Achat-Mörser aufgemahlen. Aufgrund der sehr langen Messzeiten der NMR-Spektroskopie wurden die Messungen immer exemplarisch anhand der mit 20 Masse-% Härter bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ hergestellten Proben durchgeführt.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie des Gefüges der Gesamtversätze nach Aushärtung

Zur optischen Beurteilung des Gefügebau wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an polierten und C-bedampften Anschliffen der Gesamtversätze nach Aushärtung aufgenommen. Die Untersuchungen erfolgten am Rasterelektronenmikroskop Jeol 6360 unter Nutzung eines Rückstreuielektronen - (BackScatteredElectron BSE) Detektors. Zur Aufnahme der EDX-Spektren wurde ein Röntec XFlash-Detektor verwendet und diese halbquantitativ ausgewertet.

3.4 Hochtemperatur-Eigenschaften

Die Untersuchung der Hochtemperatüreigenschaften erfolgte, sofern nicht anders angegeben, immer an Proben der beiden Systeme reine Bindephase und Gesamtversatz sowie an der jeweiligen Referenz aus reinem Wasserglas bzw. Füllstoff und Wasserglas. Die Proben wurden unter Berücksichtigung der drei verschiedenen Aushärtetemperaturen und Härteranteile nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Vorgehensweise präpariert und im Klimaschrank bei einer Luftfeuchtigkeit von $f = 70\%$ gehärtet. Die Dauer der Aushärtung richtete sich nach der jeweiligen Rezeptur und wird an den entsprechenden Stellen aufgeführt.

3.4.1 Bestimmung der Thermischen Längenänderung mittels Dilatometrie

Die Untersuchungen zur thermischen Längenänderung wurden am Dilatometer DIL 402 C der Fa. Netzsch durchgeführt. Hierzu wurden mit Hilfe von Silikonformen rechteckige Stäbchen mit $l = 25\text{ mm}$, $b = 9\text{ mm}$ und $h = 8\text{ mm}$ angefertigt.

Die Versätze des Systems Alkalisilikat – Phosphathärter wurden in die Silikonform gegossen und die Proben mit Füllstoff in den Formen per Hand verdichtet. Um die Proben unterschiedlichen Härteranteils vergleichend messen zu können, erfolgte die Ausschallung stets nach derselben Zeit. Diese orientierte sich an der Dauer, die die am langsamsten aushärtende Probe bis zum sicheren Ausschalen benötigte. Im Falle der reinen Bindephase ist dies erst nach $t = 48\text{ h}$ der Fall, während die Gesamtversätze bereits nach $t = 90\text{ Minuten}$ ausgeformt werden konnten.

Im Dilatometer wurde die Längenänderung der Gesamtversatz-Proben bis zu einer Temperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ (Starttemp.: 25°C , Heizrate: 5 K/min) gemessen. Die Untersuchung über $T = 1000^\circ\text{C}$ hinaus bis zur Anwendungstemperatur war hier nicht sinnvoll, da bei längerer Temperaturbeaufschlagung über $T = 900^\circ\text{C}$, die Volumenveränderung der einsetzenden Spinellbildung des MgO-basierten Füllstoffes mit den Al_2O_3 -Auflageplättchen des Fühlstempels die Ergebnisse verfälschen würde. Da es bei den reinen Alkalisilikat-Phosphathärter-Mischungen zu einem starken Erweichen der Probekörper kam, wurden diese nur bis zu einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ gemessen.

3.4.2 Thermoanalytische Messungen

Um Aussagen über Massen- und Enthalpieänderungen (Thermogravimetrie Tg bzw. Differentialthermoanalyse DTA) beim Aufheizen der Rieselmasse auf Anwendungstemperatur zu erhalten, wurde die Simultane Thermoanalyse STA 449C Jupiter der Fa. Netzsch genutzt. Hierzu wurden Proben von $m = 150$ mg in Argon-Schutzatmosphäre mit 5 K/min bis $T = 1550^\circ\text{C}$ erhitzt und gemessen. Analog zur Vorgehensweise der Dilatometer-Messungen erfolgte die Aushärtung im Klimaschrank für $t = 48$ Stunden (Bindephase) bzw. $t = 90$ Minuten (Gesamt-Versatz).

3.4.3 Bestimmung der temperaturabhängigen Phasenentwicklung mittels Röntgenbeugungsanalyse

Zur Untersuchung der strukturellen Änderungen bei Aufheizen auf Anwendungstemperatur wurden XRD-Messungen an gebrannten Proben durchgeführt. Dazu wurden ausgehärtete Proben in 100°C -Schritten bis zur Zieltemperatur von $T = 1550^\circ\text{C}$ oder dem jeweiligen Schmelzpunkt T_s (bei $T_s < 1550^\circ\text{C}$) mit einer Haltezeit von $t = 1$ Stunde gebrannt. Die Analyse erfolgte wiederum an Pulverproben unter den in Kapitel 3.3.1 genannten Messbedingungen.

Um zu unterscheiden, welche Änderungen in der reinen Bindephase und welche durch deren Wechselwirkung mit dem MgO-Füllstoff auftreten, wurden zwei Untersuchungsansätze entwickelt.

1. Phasenanalyse der reinen Bindephase

Aus den nach der beschriebenen Vorschrift angesetzten Proben der reinen Bindephase wurden mittels Silikonformen Stäbchen gleicher Geometrie präpariert, um einen vergleichbaren Wärmeintrag beim späteren Brand zu gewährleisten. Nach 48 Stunden Aushärtung erfolgte das Ausschalen und sofort im Anschluss der Brand in einem Al_2O_3 -Tiegel. Um jegliche stofflichen Wechselwirkungen mit dem Tiegel

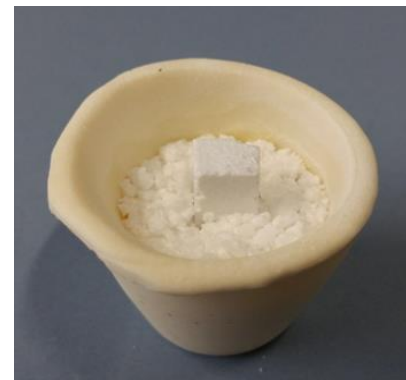


Abb. 25: Probekörper aus reiner Bindephase in einem Bett gleichen Materials (zur besseren Sichtbarkeit hier noch nicht komplett bedeckt)

auszuschließen, wurde das Stäbchen in einem Bett aus zerkleinertem Material der gleichen Proben-Zusammensetzung gelagert (s. Abb. 25)

2. Phasenanalyse des Gesamtversatzes

Aufgrund des geringen Anteils an Bindephase in den Gesamtversatz-Rezepturen, kann die Phasenanalyse solcher Proben nur unzureichende Informationen liefern. Die Reflexe der Bindephase weisen im Vergleich zu denen des hochkristallinen Füllstoffes zu geringe Intensitäten auf, um sie zweifelsfrei identifizieren zu können. Da hier auch insbesondere ein Augenmerk auf den möglichen Reaktionen mit dem Füller liegen sollte, wurde eine

Kontaktflächenanalyse durchgeführt. Hierzu wurden Stäbchen der reinen Bindephase hergestellt und in einem Körnungs-Bett aus Füllstoff gebrannt (s. Abb. 26). Die Analysen der benetzten bis z.T. auch infiltrierten Kontaktzonen lassen so Aussagen über Wechselwirkungen zwischen Bindephase und Körnung zu.



Abb. 26: Probekörper aus reiner Bindephase in Füllstoff-Bett (zur besseren Sichtbarkeit hier noch nicht komplett bedeckt)

3.4.4 Rasterelektronenmikroskopie des Gefüges nach Temperaturbehandlung

Zur Beurteilung des Einflusses der Einsatztemperatur auf das Gefüge der Gesamtversätze wurden, analog zur Vorgehensweise in Kapitel 3.3.4, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgen an Anschliffen von Gesamtversätzen nach einem Brand bei $T = 1550^{\circ}\text{C}$ und einer Haltezeit von $t_{1550^{\circ}\text{C}} = 60$ min.

4 Ergebnisse

4.1 Abbindeverhalten

4.1.1 Einfluss der Phosphathärter auf die elektrochemische Stabilisierung des Wasserglases

4.1.1.1 Bestimmung der Löslichkeit der Phosphathärter

Aufgrund des Aushärtevorganges ist es nicht möglich, die Löslichkeit der Phosphate direkt im Wasserglas zu bestimmen. Abb. 27 stellt daher die durch Auslagerung in Natronlauge des gleichen pH-Wertes (11,83) bestimmte Löslichkeit von Aluminium- und Borphosphat in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer dar. Aufgetragen ist zusätzlich der nach erfolgter Auslagerung gemessene pH-Wert des Lösungsmittels.

Für beide Härter gilt, dass mit zunehmender Auslagerungsdauer die Menge an gelöstem Material tendenziell leicht zunimmt und gleichzeitig der pH-Wert des Lösungsmittels sinkt. Die Differenz zwischen den einzelnen Werten ist dabei zu Beginn, nach einer Auslagerungsdauer von $t = 1$ und $t = 2$ Stunden, am höchsten und wird über die Zeit etwa konstant. Mit zunehmender Dauer wird außerdem der Unterschied zwischen den Messreihen geringer, wobei die Löslichkeit von BPO_4 durchweg höher ist als die des $AlPO_4$. Die Auslagerung beider Phosphate führt zu einer leichten Erniedrigung des pH-Wertes. Diese ist im Falle des Borphosphates wiederum stärker als bei Aluminiumphosphat.

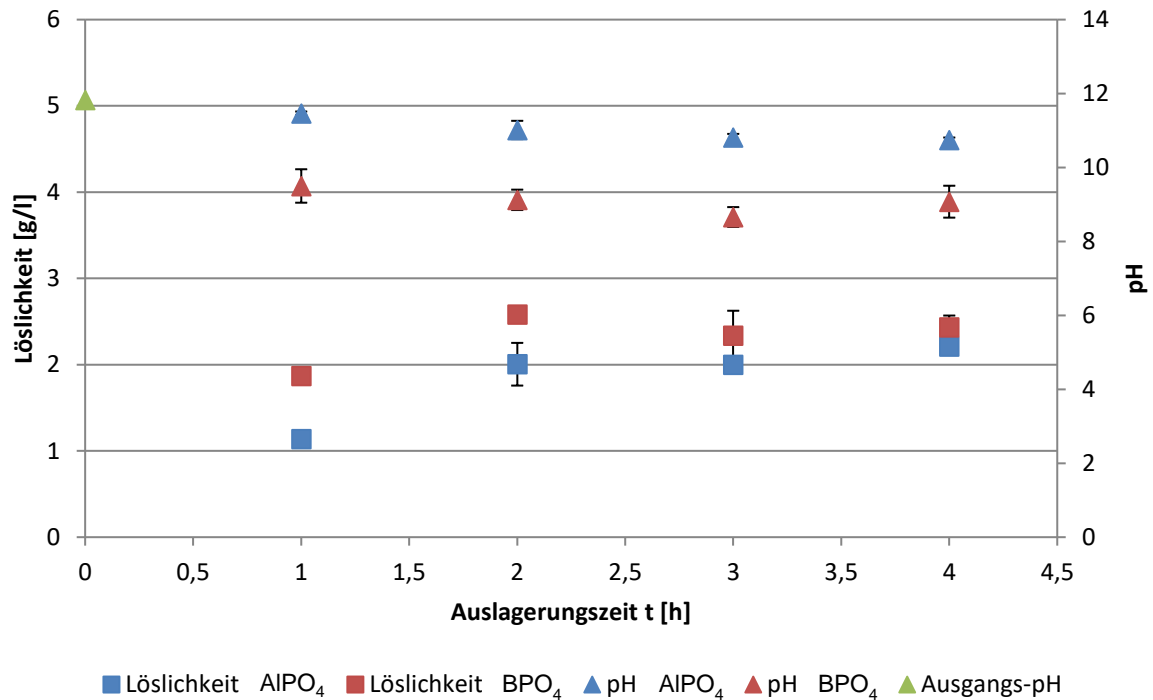


Abb. 27: Phosphat-Löslichkeit und pH der Lösung in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer

Die Erniedrigung des pH-Wertes der Natronlauge durch die Zugabe der sauren Phosphate kann jedoch nicht die realen Bedingungen im Wasserglas widerspiegeln, da es sich bei Wassergläsern um Pufferlösungen handelt. Daher wurde zusätzlich die durch die Zugabe der unterschiedlichen Härter und Härtermengen bewirkte Änderung des pH-Wertes des Wasserglases erfasst. Die Ergebnisse sind in Abb. 28 dargestellt. Entgegen den Untersuchungen in Natronlauge bewirkt AlPO₄ im Wasserglas eine stärkere pH-Änderung als das BPO₄. Bei Zugabe von 10 Masse-% Härter kann kaum eine Erniedrigung bzw. sogar eine leichte Erhöhung des Ausgangs-pH festgestellt werden, die jedoch noch innerhalb der bestimmten Fehlergrenze liegt. Eine weitere Erhöhung des Härteranteils resultiert in einer immer stärkeren Absenkung des pH-Wertes.

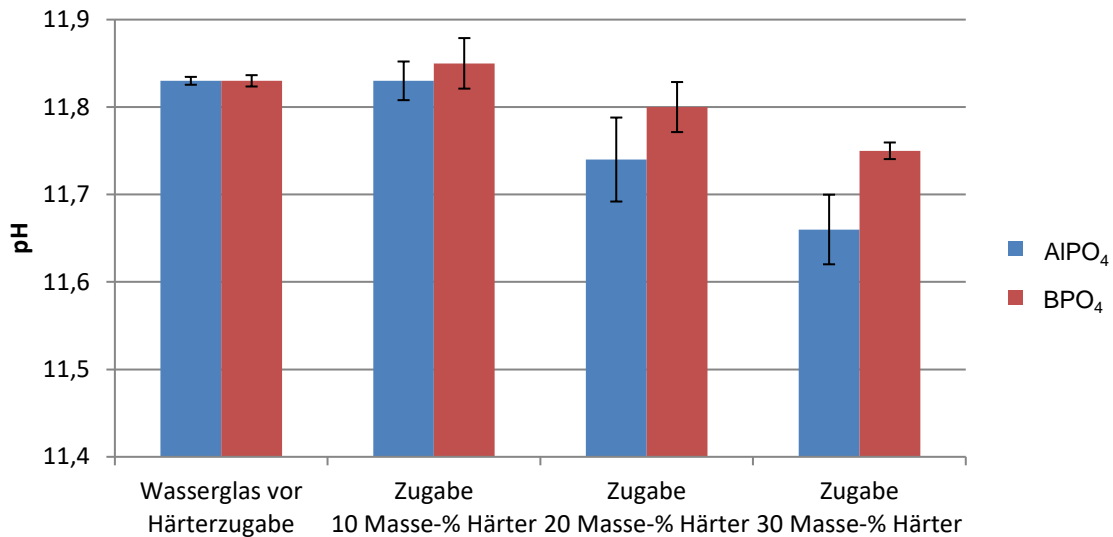


Abb. 28: pH-Wert des Wasserglases in Abhängigkeit der Härterzugabe

4.1.1.2 Bestimmung der Änderung des Strömungspotential von Wasserglas durch Phosphathärter

Durch die Messung des Strömungspotentials wurde die Auswirkung der Härterzugabe auf die Oberflächenladung der Partikel im Wasserglases untersucht. Sowohl die dreifach bestimmten Strömungspotentiale des Wasserglases (Ausgangswert) als auch die Potentiale nach Zugabe der unterschiedlichen Mengen der beiden Härter werden in Abb. 29 dargestellt. Die Härterzugabe resultiert in immer negativeren Werten des Strömungspotentials. Der Umfang, in dem das Potential durch die Zugabe verändert wird, ist dabei bei beiden Phosphaten ähnlich. Dies ist in Abb. 30 verdeutlicht, indem der Betrag der Änderung des Strömungspotentials bei den jeweiligen Härtermengen in Relation zum Ausgangswert des Wasserglases gesetzt wird. Bei einem Anteil von 10 Masse-% Härter ist die durch AlPO₄ bewirkte Abweichung nur wenig höher als die durch BPO₄ entstandene. Dies kehrt sich bei höheren Härterzugaben um.

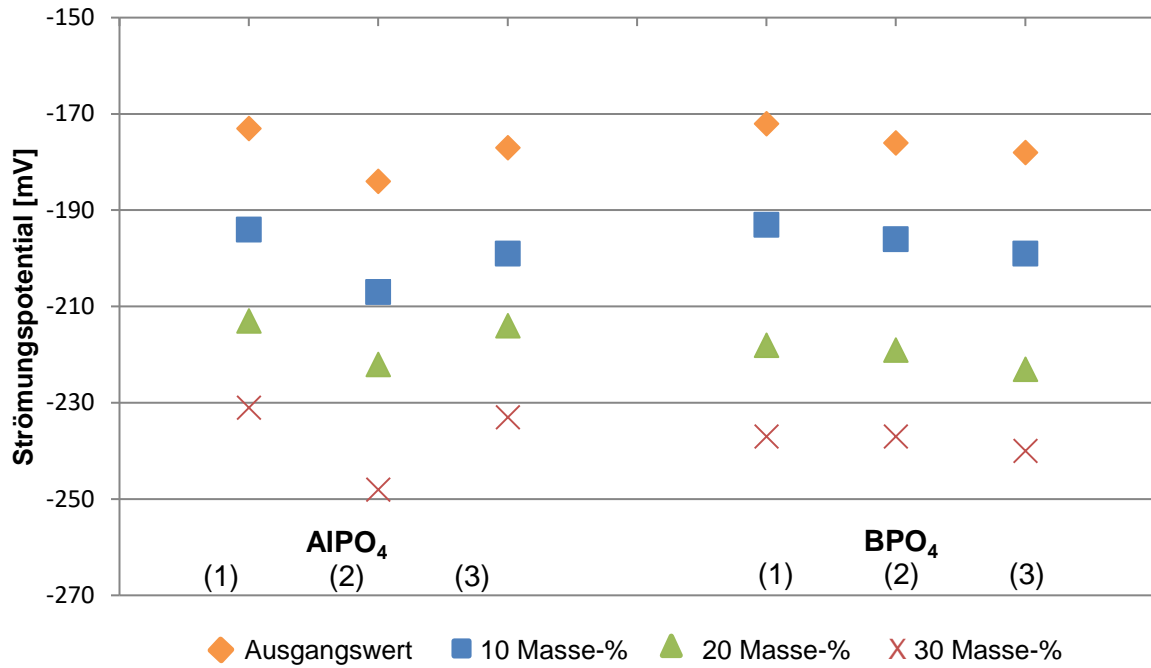


Abb. 29: Strömungspotential des Wasserglases in Abhängigkeit der Härterzugabe

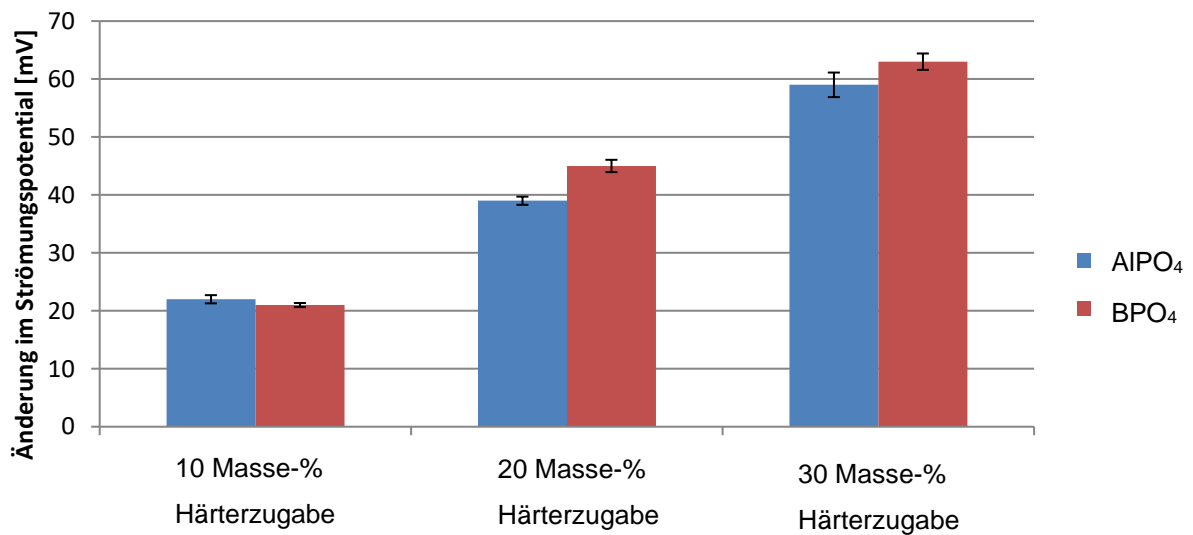


Abb. 30: Änderung des Strömungspotentials durch die Phosphathärter in Relation zum Ausgangswert des Wasserglases

4.1.2 Gravimetrische Messungen

Durch die Messung des Gewichtsverlustes sollte das über die Zeit aus den Proben freiwerdende Wasser bestimmt werden. Da sich jedoch in Abhängigkeit der Versatzrezeptur der Wasseranteil der Proben jeweils untereinander unterscheidet, kann die gemessene prozentuale Masseabnahme nicht direkt miteinander verglichen werden. Um die Proben gegenüberzustellen musste daher eine geeignete Bezugsgröße definiert werden. Dazu wurde jeweils der Gesamt-Wassergehalt für jede Rezeptur berechnet und der Gewichtsverlust der Probe auf diesen bezogen. Die im Folgenden gezeigten Diagramme zeigen somit einen korrigierten Gewichtsverlust, der den Anteil des freiwerdenden Wassers am insgesamt im Versatz vorhandenen Wasser darstellt. Bei den Werten handelt es sich des Weiteren immer um den Mittelwert aus der Dreifachbestimmung.

4.1.2.1 System Alkalisilikat - Phosphathärter

Die gemittelten Masseabnahmen der ersten 24 Stunden der Aushärtung von Alkalisilikat-Phosphat-Gemischen unter Variation des Härteranteils und der Temperatur T_A werden in Abb. 31 dargestellt. Diesen als Referenz gegenübergestellt ist der Gewichtsverlust des reinen Wasserglases ohne Härterzusatz.

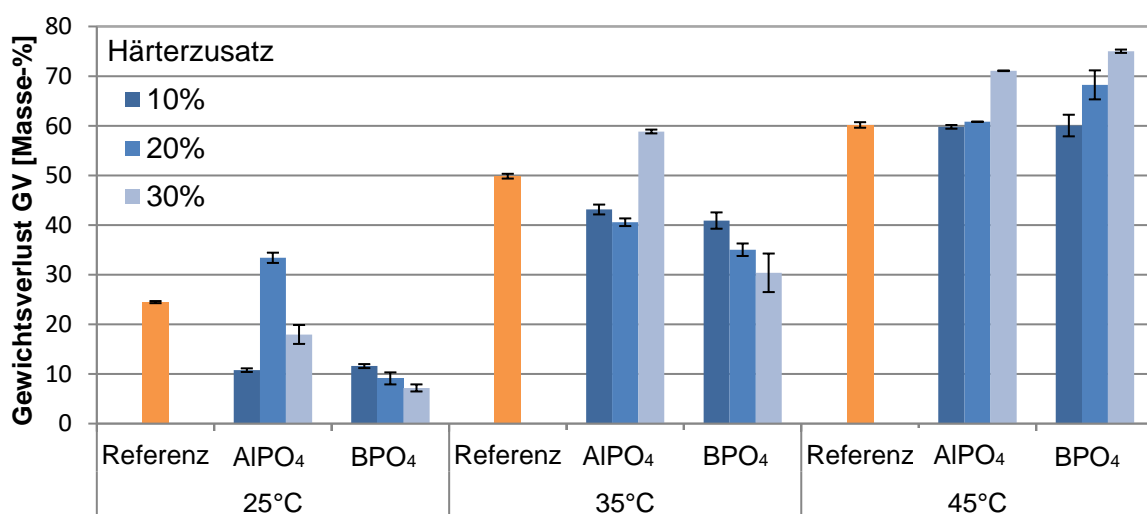


Abb. 31: Gewichtsverlust der Alkalisilikat-Versätze während den ersten 24h der Aushärtung

Die Höhe des Masseverlustes wird maßgeblich von der während der Aushärtung herrschenden Temperatur beeinflusst. Mit steigender Temperatur geht eine Erhöhung des Masseverlustes einher. Das Maß in dem der Anstieg der Temperatur auch in einem Anstieg der Masseänderung resultiert, ist dabei von der Art des in den Proben enthaltenen Härter und dessen Anteil abhängig. So ist der Unterschied zwischen den einzelnen Temperaturstufen bei der Anwendung des Borphosphat-Härterers wesentlich größer als im Falle der Härtung mit Aluminiumphosphat.

Bei einer Umgebungstemperatur von $T_A = 25^\circ\text{C}$ während der Aushärtung zeigen bei Verwendung des Aluminiumphosphat-Härterers die 20 Masse-%-Proben den höchsten Gewichtsverlust. Es folgen die 30 Masse-%- und dann die 10 Masse-%-Proben. Die Referenzprobe zeigt eine geringere Gewichtsabnahme als die 20 Masse-% AlPO_4 gehärtete Probe, liegt dabei jedoch noch über den Werten der Proben mit 10 Masse-% und 30 Masse-% AlPO_4 . Im Falle der Härtung mit Borphosphat ist die Höhe des Gewichtsverlustes deutlich geringer als bei der Referenz und den Aluminiumphosphat-Proben. Dabei weist die BPO_4 -10 Masse-%-Mischung unter den Bor-Proben die höchste und die 30 Masse-%-Probe die niedrigste Gewichtsabnahme auf.

Bei Erhöhung der Temperatur auf $T_A = 35^\circ\text{C}$ unterschieden sich die Versätze mit 10 Masse-% und 20 Masse-% AlPO_4 kaum noch voneinander. Die höchste Masseabnahme wird hier bei einem Härteranteil von 30 Masse-% AlPO_4 erreicht. Damit liegt sie als einzige über dem Gewichtsverlust der Referenzprobe. Noch immer liegen die für Borphosphat ermittelten Werte unter denen der anderen Versätze. Der höchste Gewichtsverlust der borhaltigen Proben wird wiederum bei Zusatz von 10 Masse-% BPO_4 erreicht, die sich dem Wert der AlPO_4 -10 Masse-%-Proben annähern. Die niedrigste Masseabnahme zeigt weiterhin die Zusammensetzung mit 30 Masse-% BPO_4 .

Bei $T_A = 45^\circ\text{C}$ weisen die Proben mit 10 Masse-% und 20 Masse-% Aluminiumphosphat sowie das reine Wasserglas etwa die gleiche Masseabnahme auf. Die AlPO_4 30 Masse-%-Probe liegt im Vergleich wieder höher. Der Unterschied im Masseverlust dieser Versätze ist jedoch insgesamt geringer als bei Temperaturen von 25°C und 35°C . Auch bei der Nutzung von Borphosphat gleicht sich die Höhe des Gewichtsverlusts der Proben untereinander noch weiter an, das Verhältnis untereinander unterscheidet sich nun jedoch grundlegend zu den Messungen bei geringeren Temperaturen. Nach $t = 1400$ min weist die Probe mit 10 Masse-% Borzugabe die geringste Gewichtsabnahme der Bor-Messreihe auf. Der höchste Gewichtsverlust mit über

70 Masse-% wird nun für die 30 Masse%-Probe detektiert. Damit liegt der Gewichtsverlust der Borphosphat-Proben bei dieser Temperatur erstmals gleich auf (10 Masse-%) bzw. höher (20 und 30 Masse-%) als der der Proben mit Aluminiumphosphat.

Die Temperatur wirkt sich neben der absoluten Höhe des Gewichtsverlustes zudem auf die Steigung der Tg-Kurven aus, wie in Abb. 32 exemplarisch anhand der mit 10 Masse-% AlPO_4 gehärteten Proben gezeigt wird. Die Mischungen mit einem höheren Härteranteil sowie die entsprechenden Borphosphat-Proben zeigen ein analoges Verhalten. Während die Kurven bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ sehr gleichförmig und flach ansteigen, zeigen die bei höheren Temperaturen aufgenommenen Graphen eine Tendenz zu einem mehr und mehr parabolischen Zeitverlauf. Dabei steigt der Gewichtsverlust zu Beginn stark an, flacht jedoch mit zunehmender Abbindedauer immer mehr ab.

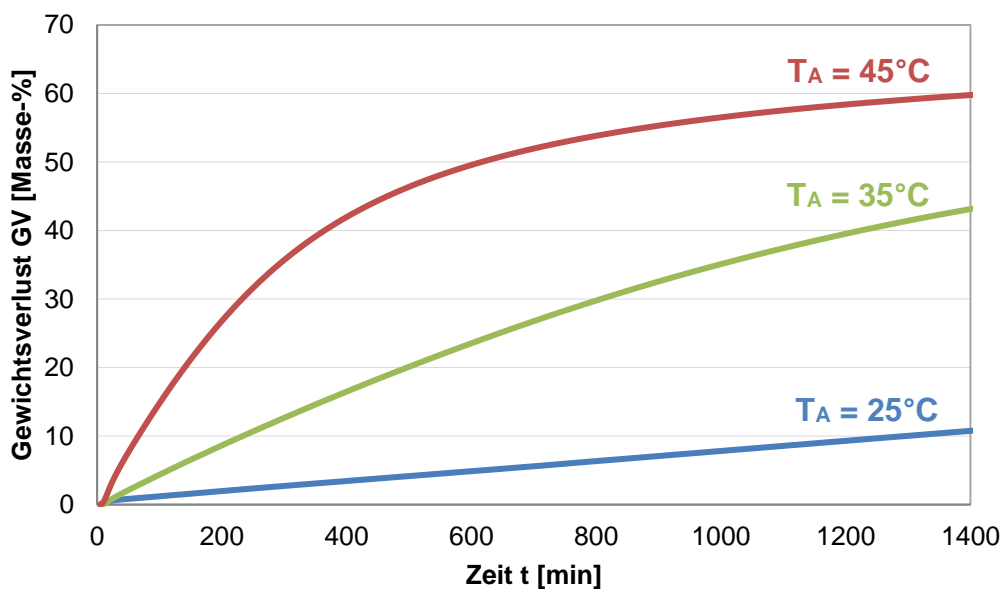


Abb. 32: Verlauf der Tg-Kurven der AIP10 Masse-%-Proben in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur während der Aushärtung (T_A)

4.1.2.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter

In Abb. 33 werden die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen der mit Aluminium- und Borphosphat gehärteten Gesamtversätze dargestellt. Wieder beziehen sich die Werte auf die ersten 24 Stunden des Aushärtevorganges. Als Referenz dienen die entsprechenden Messungen der gleichen MgO-Alkalisilikat-Rezeptur jedoch ohne Härterzusatz.

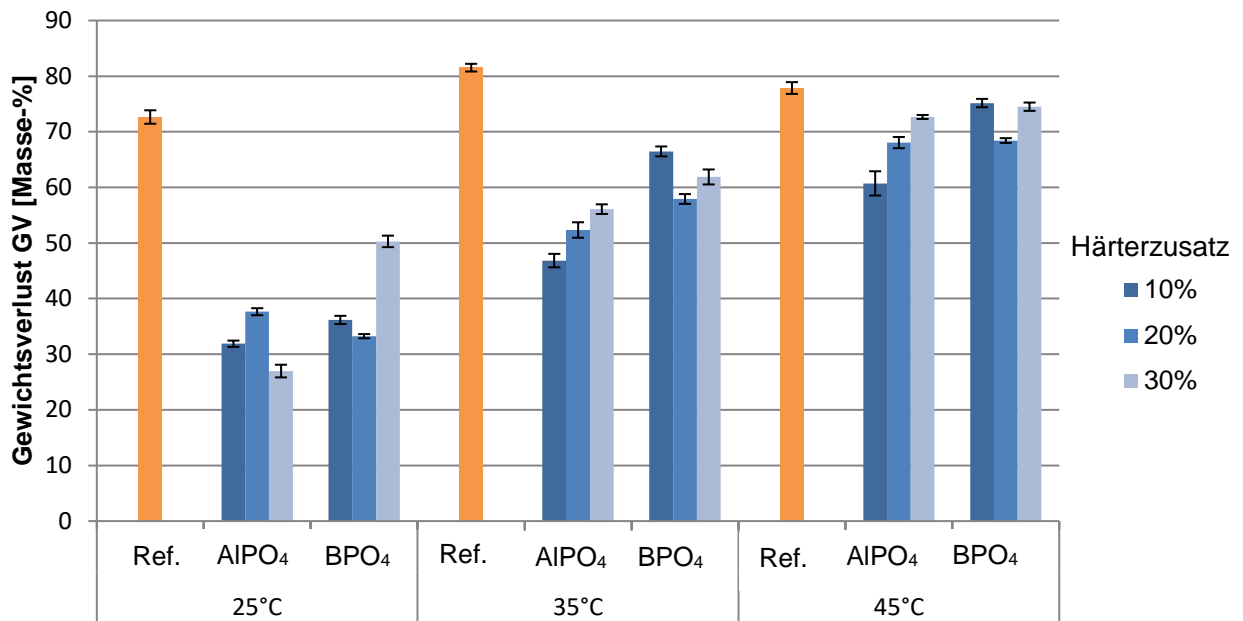


Abb. 33: Gewichtsverlust der Gesamt-Versätze während den ersten 24h der Aushärtung

Der Gewichtsverlust der Gesamtversätze ist gegenüber dem der reinen Bindephase deutlich erhöht. Auffällig ist weiterhin, dass hier die Unterschiede zwischen den verschiedenen Versätzen je nach Art des Härterers und Härteranteil geringer sind, als es bei der reinen Bindephase beobachtet wurde.

Bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ liegt die Masseabnahme der Proben mit Härter deutlich unter der der Referenzprobe. Wie auch schon im Falle der reinen Bindephase, wird bei einem Zusatz von 20 Masse-% der größte Gewichtsverlust unter den Aluminiumphosphat-Proben erreicht. Anders verhalten sich jedoch die Versätze des Borphosphats, deren gemessene Masseabnahme bei den Proben mit Füllstoff deutlich gegenüber der der reinen Bindephase erhöht ist. Während bei diesen der Borphosphat-Zusatz zu einem signifikant geringeren Gewichtsverlust als beim Aluminiumphosphat-Zusatz führte, zeigt sich hier, außer im Falle der 20 Masse-%-Proben, ein umgekehrtes Verhalten. Dabei weisen mit 30 Masse-% BPO₄ gehärtete Proben den höchsten Gewichtsverlust, während bei diesem Härteranteil in der reinen Bindephase die niedrigste Masseabnahme festgestellt wurde. Die Proben mit 10 Masse-% BPO₄-Härter besitzen einen leicht höheren Masseverlust als bei Zugabe von 20 Masse-%.

Die Erhöhung der Temperatur auf $T_A = 35^\circ\text{C}$ führt zu einem geringeren Unterschied in der Höhe des Gewichtsverlustes zwischen Gesamtversatz und reiner Bindephase als es bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ der Fall war. Auch die Differenz zwischen den Proben mit Härter und der Referenzprobe ist hier deutlich geringer. Bei den Aluminiumphosphat-Versätzen wird der höchste Masseverlust bei einem Härteranteil von 30 Masse-% detektiert, der geringste bei 10 Masse-%. Für mit Borphosphat gehärtete Proben ist wieder eine große Abweichung zu den Proben der reinen Bindephase festzustellen. Ihr ermittelter Gewichtsverlust liegt bei allen Anteilen über dem der Aluminiumphosphat-Proben. Gegenüber der niedrigeren Temperatur liegen die Bor-Versätze untereinander in der Höhe ihrer Masseabnahme deutlich näher zusammen, während sich die Reihenfolge zwischen den Proben unterschiedlichen Härteranteils geändert hat. Hier wird die höchste Masseabnahme bei Einsatz von 10 Masse-% BPO_4 erreicht, die niedrigste bei 20 Masse-%.

Hinsichtlich der Reihenfolge in der Höhe des Gewichtsverlustes bei den Proben unterschiedlichen Härteranteils, gibt es zwischen $T_A = 35^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ keine Unterschiede. Auffällig ist, dass sich bei höheren Temperaturen die Masseabnahme von BPO_4 - und AlPO_4 -Versätzen einander annähert. Die Höhe der Wasserabgabe ist nun auch der der reinen Bindephase sehr ähnlich. Der Gewichtsverlust der Referenz bleibt weiterhin höher als bei Härterzusatz.

Analog zur reinen Bindephase kann auch hier ein Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Tg-Kurven beobachtet werden. Abb. 34 zeigt die Kurvenverläufe von mit 10 Masse-% AlPO_4 gehärteten Proben bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ des Gesamtsystems MgO-Füller – Alkalisilikat – Phosphathärter im Vergleich zur Bindephase. Im Unterschied zur Kurve der reinen Bindephase aus Alkalisilikat und Härter, zeigen die Tg-Kurven der Gesamtversätze bereits bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ einen parabolischen Verlauf und erreichen ein konstantes Niveau im Gewichtsverlust. Dieses wird mit steigender Temperatur immer schneller erreicht. Nochmals deutlich wird hier auch die Annäherung des Gewichtsverlustes von Bindephase und Gesamtversatz bei Temperaturerhöhung.

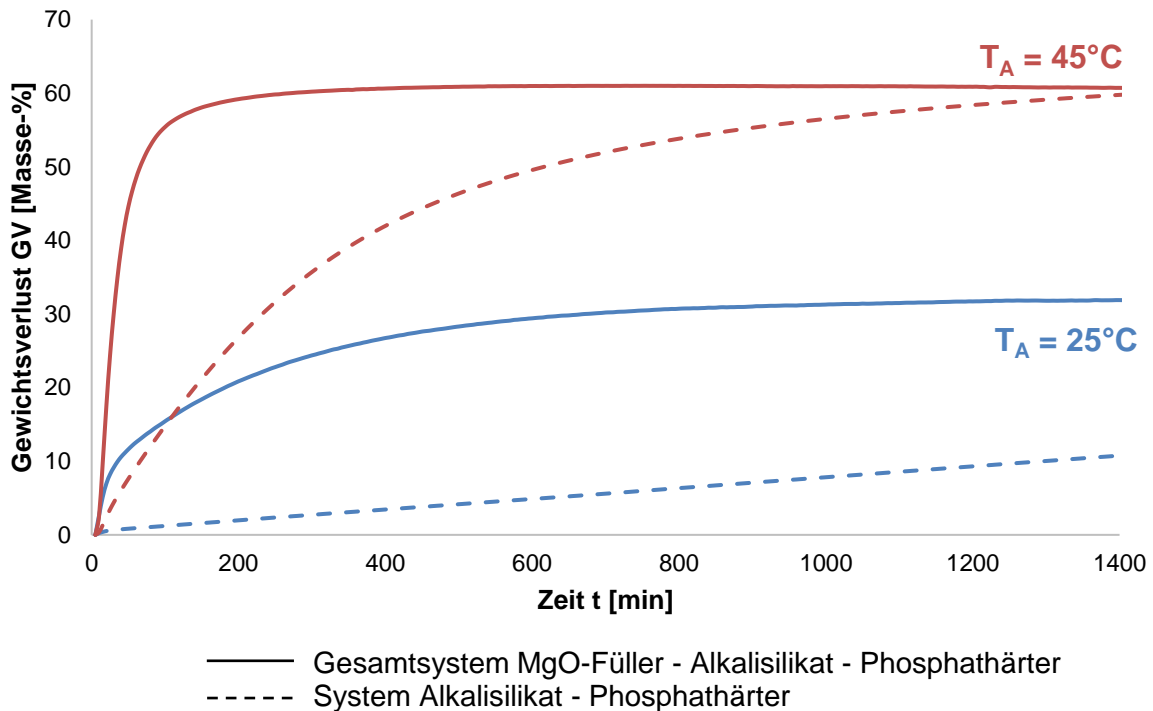


Abb. 34: Verlauf der Tg-Kurven der AlPO_4 -Proben von Bindephase und Gesamtversatz in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur
dargestellt anhand der mit 10 Masse-% AlPO_4 gehärteten Proben

4.1.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die DMA-Messungen zur Detektion der Aushärtetvorgänge von Bindephase und Gesamtversatz wurden durchgängig im Kompressionsmodus durchgeführt. Dieser Messmodus lässt aufgrund der Geometrie von Probenhalterung und Fühlstempel keine Aussagen zu den Absolutwerten von Speicher- und Verlustmodul zu. Die immer gleichbleibende Anfangsgeometrie aller Messungen erlaubt es jedoch, die Höhe und den Verlauf des Speichermoduls der Proben untereinander vergleichend zu bewerten. Für jede Prüfserie wurde daher der maximal erreichte Speicher- bzw. Verlustmodul als 100% gesetzt, sodass dieser als Referenz zur Normierung der übrigen Kurven dient.

Während der Aushärtung der Alkalisilikat-Phosphat-Mischungen kommt es durch Kondensation unter anderem zur Ausbildung von Si-O-Si-Brücken. So bilden sich über die Zeit immer mehr dreidimensional verknüpfte Strukturen und das Sol erstarrt zu einem Gel. Infolge weiterer Vernetzungsreaktion bildet dieses schließlich den amorphen glasartigen Festkörper. Bei Betrachtung der Ergebnisse der DMA stand daher zunächst im

Vordergrund, geeignete Methoden zur Bestimmung des Gel- und Glaspunktes t_{Gel} und t_{Glas} zu entwickeln.

1. Bestimmung des Gelpunktes

Die drei in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Gelpunktes von Polymeren (Lage des E' -Onsets, E' - E'' -crossover und Frequenzunabhängigkeit des $\tan\delta$) wurden auf die hier vorliegenden anorganischen Alkali-Silikat-Systeme adaptiert und auf ihre Eignung hin überprüft. Dies wird im Folgenden exemplarisch anhand der Messungen von mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumphosphat gehärteten Proben bei einer Aushärtungs-Umgebungstemperatur von $T_A = 25^\circ\text{C}$ dargestellt.

(1) Härteranteil 10 Masse-%

Durch die Zugabe von 10 Masse-% Aluminiumphosphat wird die Viskosität des Wasserglases anfangs nur geringfügig erhöht. Makroskopisch ist zu beobachten, dass die vergleichsweise niedrige Viskosität der Mischung relativ lange erhalten bleibt und eine Verfestigung nur sehr langsam eintritt. Ein Ende der Verarbeitbarkeit der Mischung wird nach etwa 2,5 Stunden erreicht, während eine tatsächliche Verfestigung, die ein Handling der Probekörper erlaubt, erst nach etwa 6 Stunden eintritt.

Abb. 35 zeigt das Ergebnis der DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 anhand des zeitlichen Verlaufs des Speichermoduls und des Verlustfaktors $\tan\delta$ für eine Mehrfach-Frequenz-Messung. Dem Onset des Speichermoduls E' (Abb. 35 b) geht ein Maximum der $\tan\delta$ -Kurven (Abb. 35 c) voraus. Beide Effekte sind deutlich frequenzabhängig.

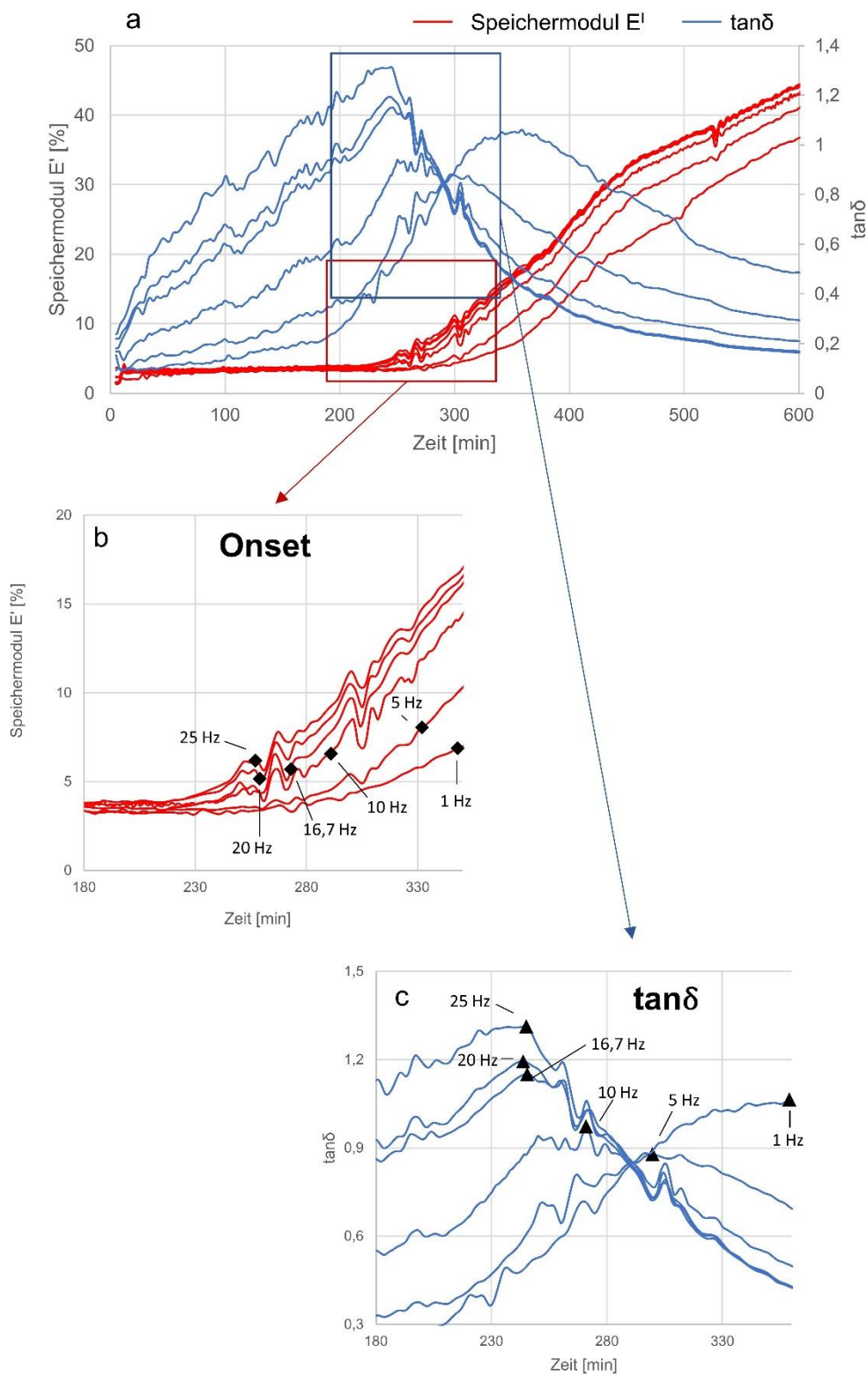


Abb. 35: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AIPo₄: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

Die Analyse von Speicher- und Verlustmodul, in Abb. 36 beispielhaft anhand einer Frequenz von 25 Hz dargestellt, ergibt zwei E' - E'' -crossover (es gilt $\tan\delta = 1$). Im ersten wird der Betrag des Verlustmoduls größer als der des Speichermoduls, im zweiten Kreuzungspunkt kehrt sich dieses Verhältnis wieder um und bleibt für die restliche Messdauer erhalten. Für die kleineren Frequenzen von 5 und 10 Hz kann kein E' - E'' -Kreuzungspunkt festgestellt werden.

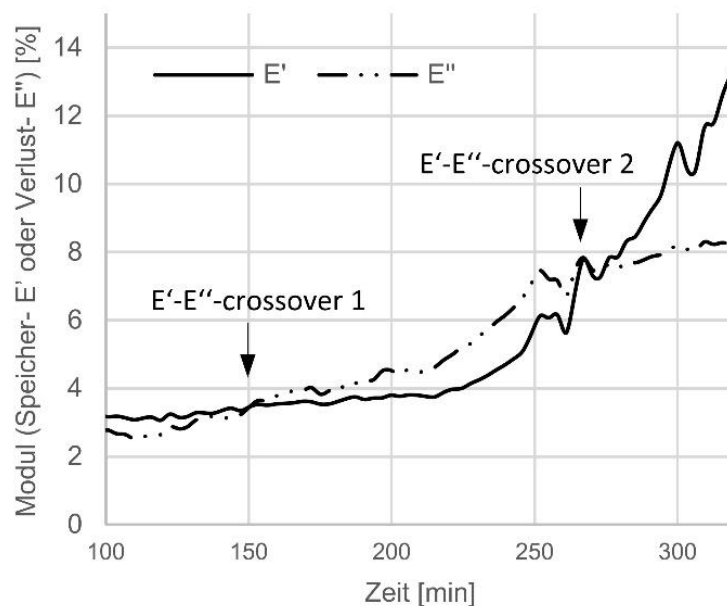


Abb. 36: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 : Verlauf von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 25 Hz

Die Darstellung der $\tan\delta$ -Kurven aller gemessenen Frequenzen in Abb. 37 zeigt, dass der Verlustfaktor grundsätzlich stark frequenzabhängig ist. Alle Kurven nähern sich jedoch einander an, bis sie nach einer Dauer von $289 < t < 291$ min etwa dieselben Werte annehmen und damit der Verlustfaktor in diesem Bereich praktisch unabhängig von der Frequenz wird.

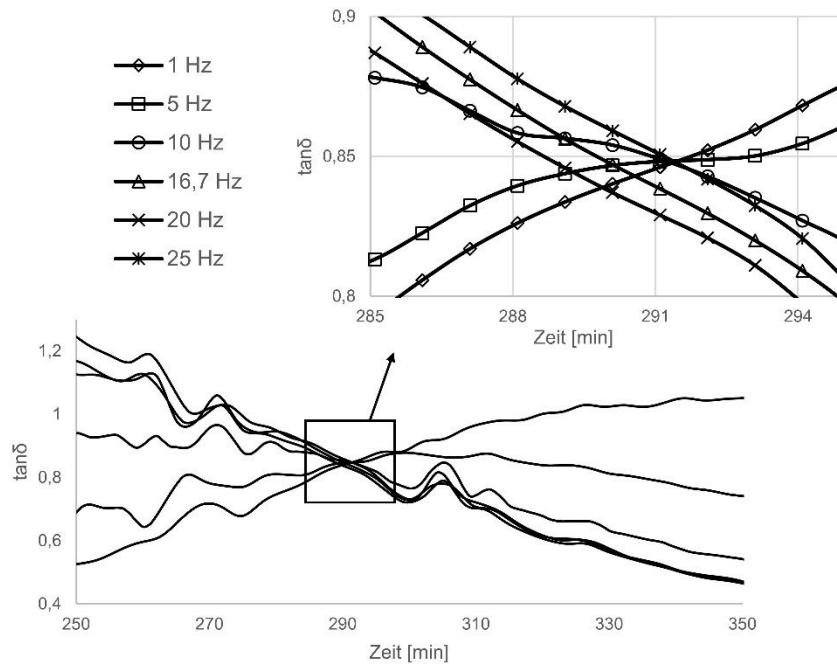


Abb. 37: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

(2) Härteranteil 20 Masse-%

Die Steigerung der Zugabe auf 20 Masse-% gegenüber 10 Masse-% Härter führt zu einer deutlichen Zunahme der Anfangsviskosität der Mischung. Die Aushärtung verläuft im Vergleich zur Zugabe von 10 Masse-% AlPO_4 deutlich schneller. Makroskopisch ist eine deutliche Verfestigung im Zeitfenster von $40 < t < 70$ min festzustellen.

Wie Abb. 38 zeigt, korreliert die experimentelle Beobachtung sehr gut mit den Ergebnissen der DMA-Messung der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% Härteranteil: Der Onset der Kurven und damit einhergehend das Maximum von $\tan\delta$ sind zu deutlich kürzeren Zeiten verschoben als bei einem Härteranteil von 10 Masse-%. Die zeitliche Lage von Onset und Maximum der $\tan\delta$ -Kurve ist frequenzabhängig.

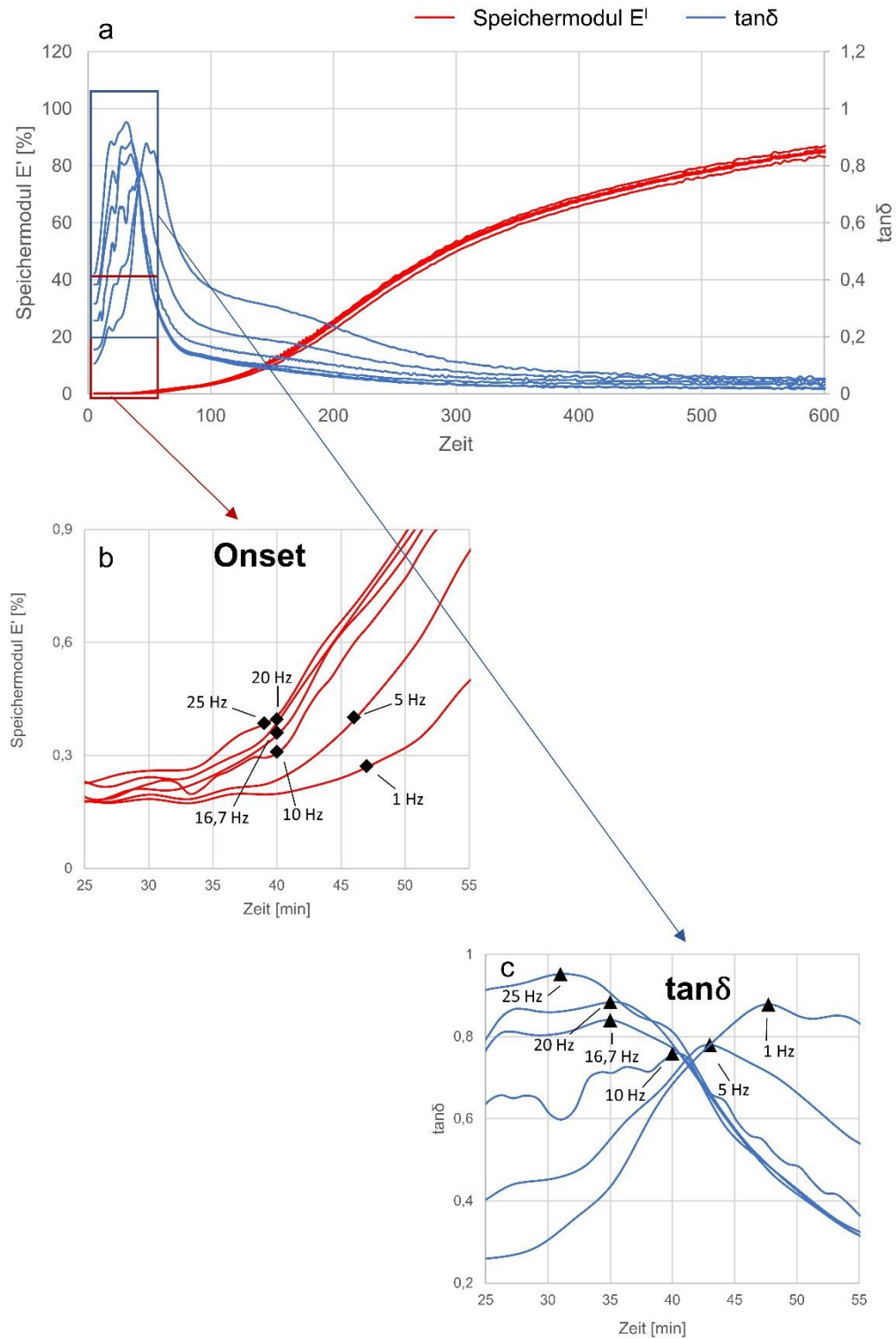


Abb. 38: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AIPo₄: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

Konnte im Falle der Proben mit 10 Masse-% Härteranteil noch ein E' - E'' -Kreuzungspunkt bei den höheren Frequenzen beobachtet werden, tritt dieser bei 20 Masse-% Härteranteil nicht mehr auf. Der Speichermodul liegt von Beginn an höher als der Verlustmodul (s. Abb. 39).

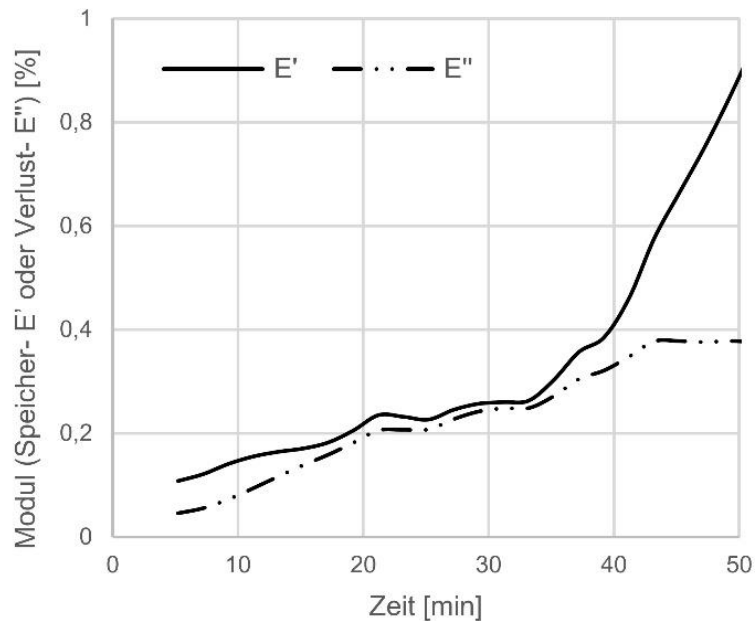


Abb. 39: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AIPO_4 : Verlauf von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 25 Hz

Der Verlustfaktor wird auch bei den Proben mit 20 Masse-% Härteranteil in einem engen Zeitraum unabhängig von der Frequenz (s. Abb. 40). Die Dauer dieses Zeitraums, die trotz der leichten Messwertstreuung noch bestimmt werden kann, ist mit 1 Minute gegenüber der Messung mit 10 Masse-% Härteranteil deutlich verkürzt.

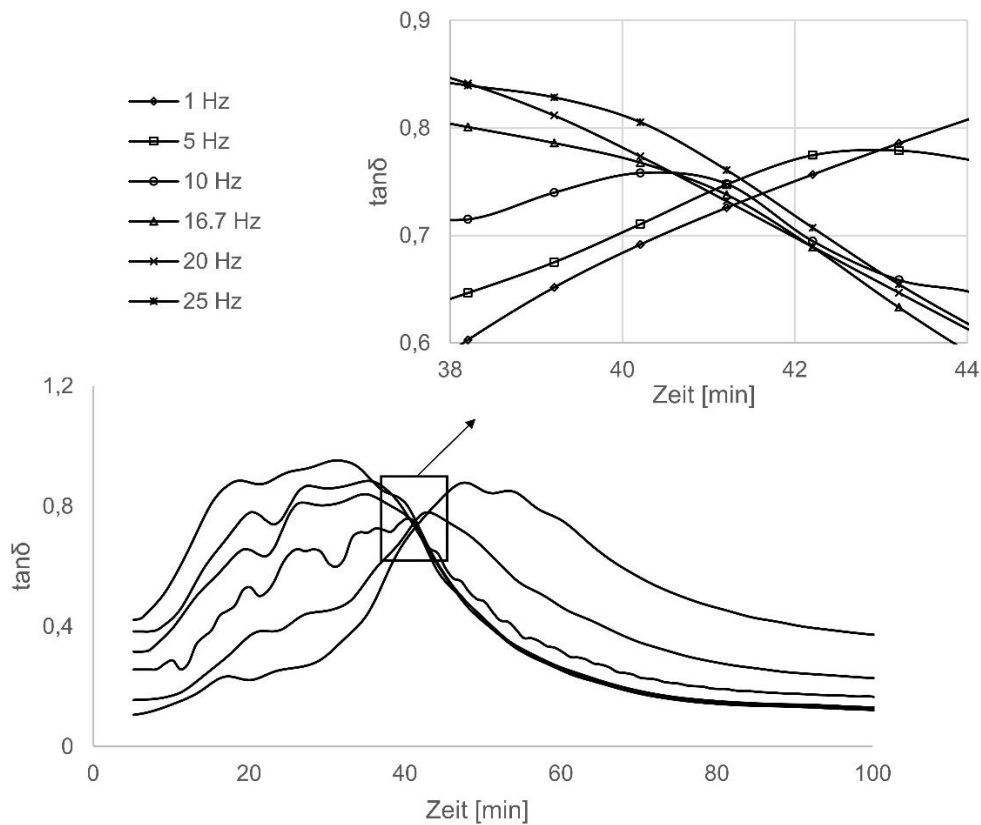


Abb. 40: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

(3) Härteranteil 30 Masse-%

Die Härtung mit 30 Masse-% AlPO_4 führt zu einer spontanen starken Erhöhung der Viskosität des Wasserglases, dessen Fließfähigkeit gegenüber dem Ausgangsstoff deutlich herabgesetzt ist. Übereinstimmend mit der DMA wird bereits nach einem sehr kurzen Zeitraum von $15 < t < 25$ min die irreversible Verfestigung des Materials beobachtet.

Der Onset des Speichermoduls wird bei einem Härteranteil von 30 Masse-% bereits kurz nach Messbeginn erreicht. Das Maximum der $\tan\delta$ -Kurve ist bei Messungen mit hohen Frequenzen (16,666 und 20 Hz) bereits überschritten (Abb. 41).

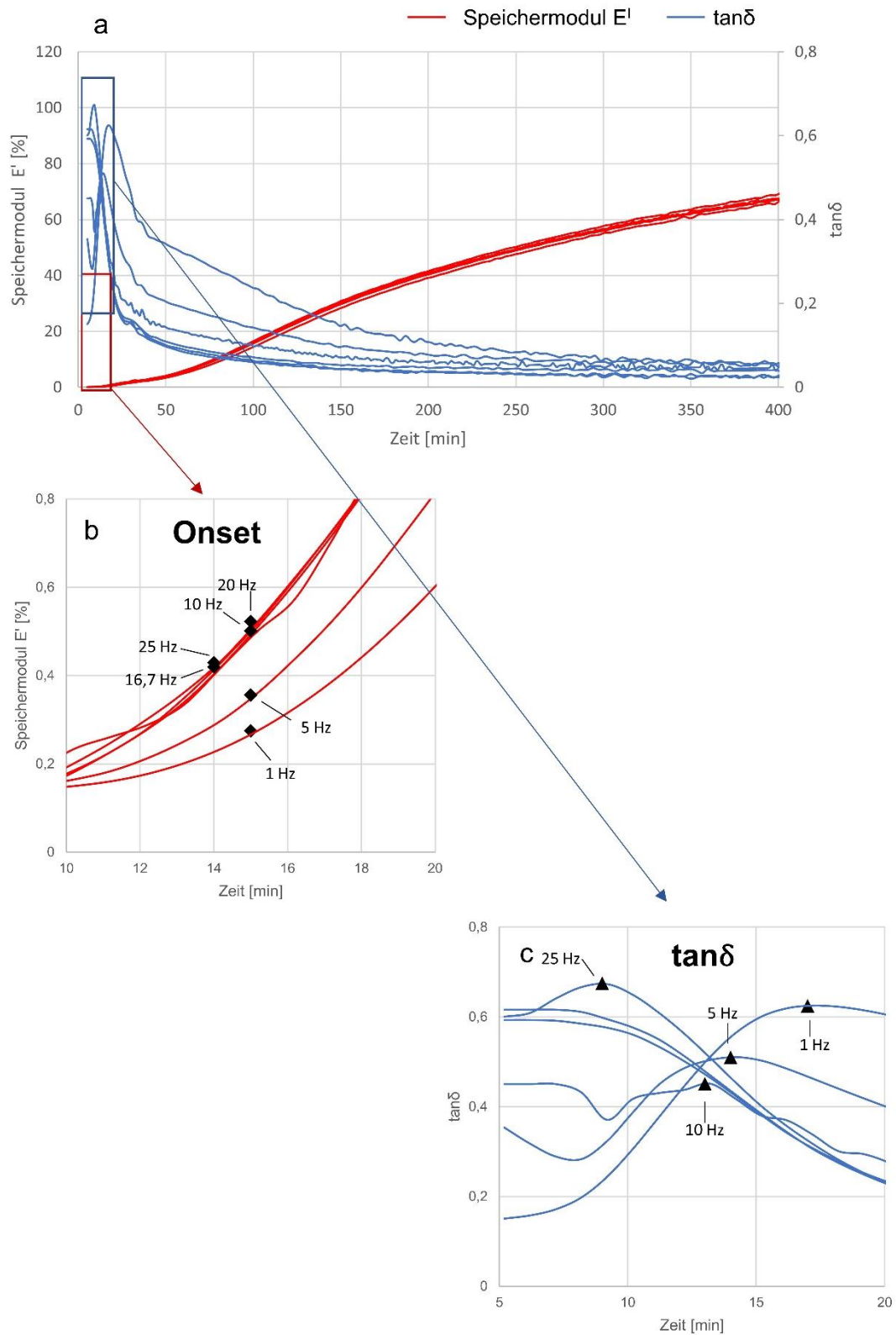


Abb. 41: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

Die Betrachtung von Speicher- und Verlustmodul (Abb. 42) ergibt auch hier unabhängig von der Frequenz keinen Kreuzungspunkt. E' liegt erneut schon zu Beginn über dem Betrag von E'' .

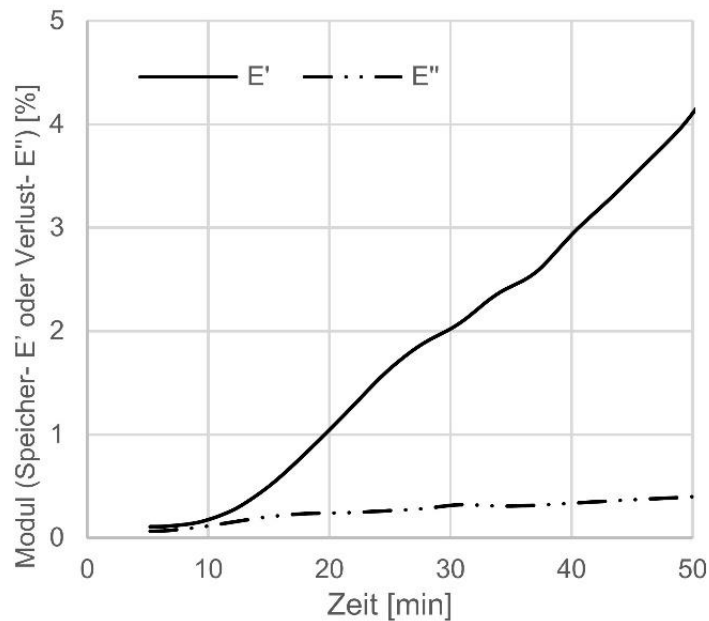


Abb. 42: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf von Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 25 Hz

Die Darstellung des zeitlichen Verlaufs von $\tan\delta$ in Abb. 43 zeigt bei Proben mit hohem Härteranteil eine Besonderheit. Während für 10, 16,666, 20 und 25 Hz wieder für einen Zeitraum von hier etwa 30 Sekunden ein von der Frequenz unabhängiger Verlauf festgestellt wird, weichen die 1Hz- und 5 Hz-Messung deutlich ab. Das Auftreten eines Bereiches in dem der Verlustfaktor unabhängig von der Frequenz wird, trifft hier somit nicht für alle gemessenen Frequenzen zu.

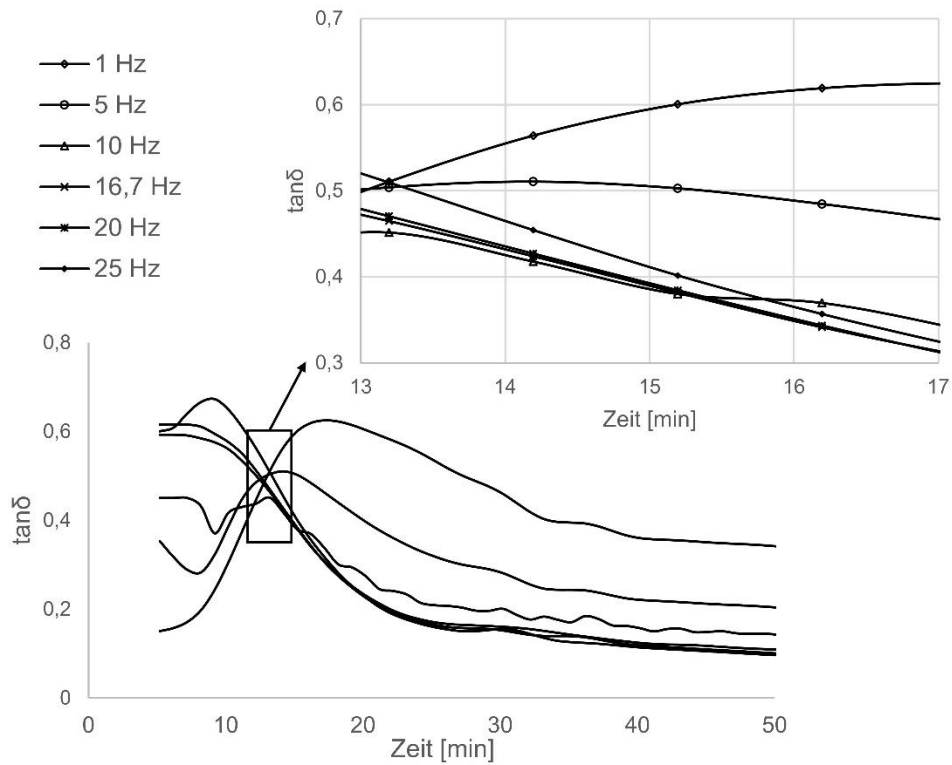


Abb. 43: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

Eine Zusammenfassung aller nach den drei aufgeführten Methoden ermittelten Werte für den Zeitpunkt der Gelierung gibt Tab. 9.

Tab. 9: Nach den drei Methoden ermittelte Gelpunkte der unterschiedlichen Wasserglas-Härter-Mischungen

Härteranteil AlPO ₄ [Masse-%]	Frequenz [Hz]	Onset [min]	E ^I > E ^{II} [min]	tan δ Frequenz- unabhängigkeit [min]
10	1	348	-	
	5	332	-	
	10	291	-	
	16,666	273	273	289 - 291
	20	259	273	
	25	257	275	
20	1	47	-	
	5	46	-	
	10	40	-	
	16,666	40	-	42-43
	20	40	-	
	25	39	-	
30	1	15	-	
	5	15	-	
	10	15	-	
	16,666	14	-	15-15,5
	20	15	-	
	25	14	-	

Tab. 9 zeigt, dass bei der E^I-E^{II}-Kreuzungspunkt-Methode oftmals kein Gelpunkt messtechnisch bestimmt werden kann. Bei den beiden hohen Härteranteilen von 20 und 30 Masse-% weist der Speichermodul von Beginn an einen höheren Betrag als der

Verlustmodul auf, sodass kein E^I - E^{II} -Kreuzungspunkt beobachtet wird. Es zeigt sich, dass es durch den Zusatz des Phosphats zu einer Erhöhung der Steifigkeit kommt, da sich dieses nicht so schnell im Sol löst. So verhält sich das Gesamtsystem durch die feste Komponente (Härter) elastischer und der Wert des Speichermoduls E^I liegt sofort über dem des Verlustmoduls E^{II} , obwohl die flüssige Komponente (Wasserglas) den Gelpunkt zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht hat.

Auch bei einem niedrigeren Härteranteil von 10 Masse-% ist daher der Speichermodul zunächst höher als der Verlustmodul. Durch das allmähliche Lösen des Härters im Silikat-Sol wird das Gesamtverhalten jedoch erneut plastischer, sodass es wieder zu einer Umkehr der Moduli kommt und ab hier im weiteren Verlauf das erwartete Verhalten einsetzt. Die Tauglichkeit der E^I - E^{II} -Kreuzungspunkt-Methode beschränkt sich daher auf Alkalisilikat-Systeme niedriger Viskosität bzw. mit geringen Härteranteilen. Für solche Systeme mit einer hohen Anfangssteifigkeit jedoch, wie hier im Falle von Proben mit hohen Härteranteilen, ist die E^I - E^{II} -Kreuzungspunkt-Methode definitiv nicht geeignet.

Für alle untersuchten Stoffsysteme lässt sich hingegen der Onset der Speichermodul-Kurve bestimmen. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit des plastischen und elastischen Verhaltens kommt es jedoch zu einer markanten zeitlichen Verschiebung dieses Wertes. Bei einer Härterzugabe von 10 Masse-% beträgt die zeitliche Differenz des Onset zwischen der höchsten und niedrigsten Frequenz 75 Minuten. Je höher der Härteranteil der gemessenen Probe, umso kürzer wird jedoch die Onset-Zeitspanne zwischen den Frequenzen. Auch hier ist die Eignung dieser Methode zur Bestimmung des Gelpunktes daher nicht für alle Alkalisilikat-Härter-Systeme gleichermaßen gegeben. Sie kommt insbesondere für schnell härtende Systeme in Frage, kann aber auch bei langsamerer Aushärtung wertvolle Hinweise auf den Ablauf der Gelierung bieten, da sie einen Bereich mit starker Änderung des elastischen Verhaltens infolge struktureller Umgestaltung belegt.

Die Betrachtung der Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors liefert ein ähnliches Verhalten wie bereits für den Onset beschrieben. Der Bereich, in dem $\tan\delta$ unabhängig von der angewandten Frequenz wird, lässt sich nicht auf einen bestimmten Punkt, sondern durch eine kurze Zeitspanne beschreiben. Die dabei generierten Zeitwerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem durch den Onset abgegrenzten Bereich, was die Plausibilität der Ergebnisse stützt. Diese Zeitspanne ist jedoch, auch

insbesondere bei den langsam härtenden Systemen, deutlich kürzer als unter Anwendung des Onset-Kriteriums. Mit dieser Methode lassen sich daher wesentlich genauere Angaben zum Gelpunkt machen.

Zur Überprüfung, ob es sich bei dem mit dieser Methode bestimmten Zeitraum tatsächlich um den Gelpunkt handelt, werden entsprechend dem Potenzgesetz (Gl. 15) nach Winter et al. in Abb. 44 bis Abb. 46 der Logarithmus von Speicher- und Verlustmodul der DMA-Messungen unterschiedlichen Härteranteils bei den jeweils gemittelten Gelpunkten in Abhängigkeit des Logarithmus der Frequenz aufgetragen.

Für den Gelpunkt muss gelten:

$$E'(\omega) \sim E''(\omega) \sim \omega^\Delta \quad \{15\}$$

Mit ω = Kreisfrequenz

Δ = spezifischer Faktor zur Berücksichtigung der Proportionalität

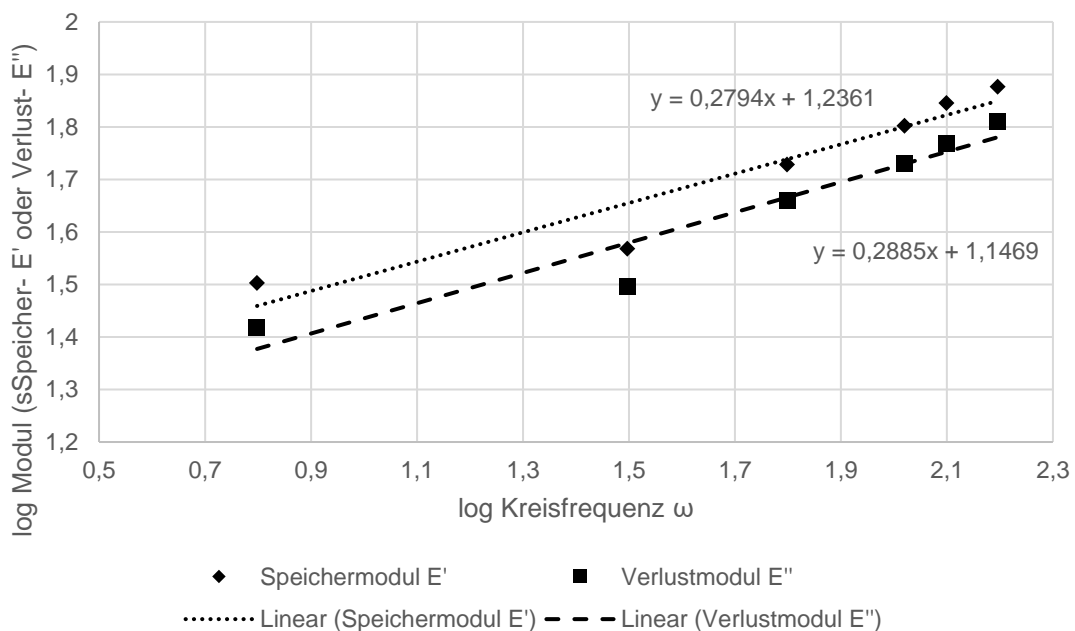


Abb. 44: Speicher- und Verlustmodul der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AIP₀₄ bei dem gemittelten Gelpunkt von $t_{\text{Gel}} = 290$ Minuten in Abhängigkeit von der Frequenz

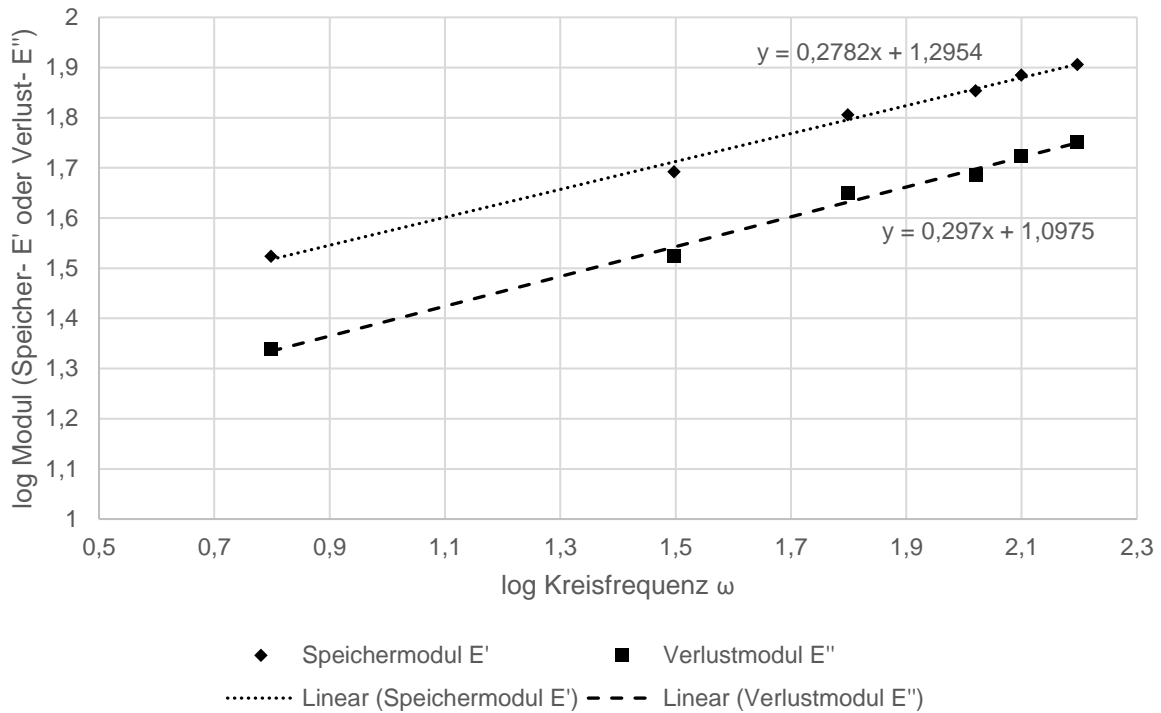


Abb. 45: Speicher- und Verlustmodul der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO₄ bei dem gemittelten Gelpunkt von $t_{Gel} = 42,5$ Minuten in Abhängigkeit von der Frequenz

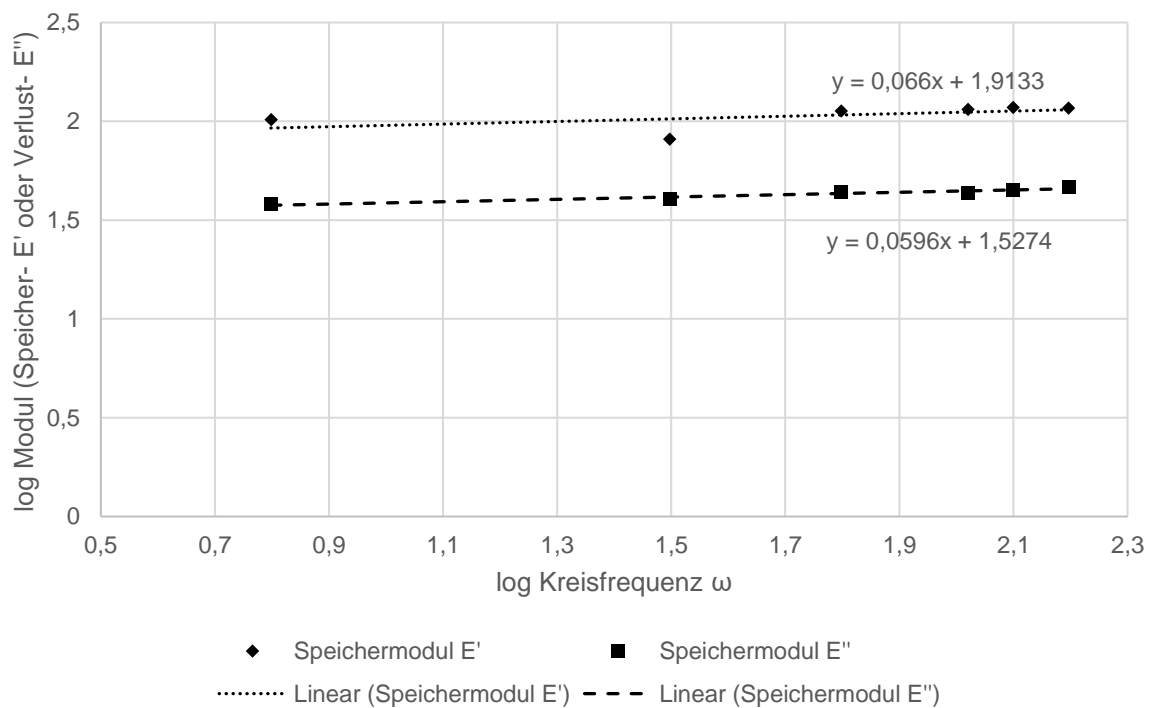


Abb. 46: Speicher- und Verlustmodul der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO₄ bei dem gemittelten Gelpunkt von $t_{Gel} = 15$ Minuten in Abhängigkeit von der Frequenz

E' und E'' weisen bei allen Messungen eine annähernd lineare Beziehung auf. Für Speicher- und Verlustmoduli konnte der Exponent Δ mit nur sehr geringer Abweichung bestimmt werden:

AlPO₄ 10 Masse-%: $\Delta E' = 0,28$ und $\Delta E'' = 0,29$

AlPO₄ 20 Masse-%: $\Delta E' = 0,28$ und $\Delta E'' = 0,30$

AlPO₄ 30 Masse-%: $\Delta E' = 0,07$ und $\Delta E'' = 0,06$

Das Potenzgesetz wird für alle Härteranteile erfüllt. Zwar zeigen sich leichte Abweichungen der 1 Hz- und 5 Hz-Kurven, jedoch kann durch die Bestätigung des Potenzgesetzes zusammen mit der hohen Übereinstimmung mit den Zeitwerten der Onset-Methode die Signifikanz dieser Methode gezeigt werden.

Von den hier erprobten Vorgehensweisen erweist sich damit die Methode der Frequenzunabhängigkeit als das am besten geeignete Verfahren zur Bestimmung des Gelpunktes der hier untersuchten Stoffsysteme. Die im weiteren Verlauf genannten Gelpunkte wurden daher durchgehend nach dieser Methode ermittelt.

2. Bestimmung des Glaspunktes

Wie zuvor bei der Beurteilung der Gelpunkt-Methoden, werden die drei in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Vorgehensweisen zur Detektion des Glaspunktes (Lage des E' -Endsets, zweites Maximum $\tan\delta$ und Maximum E'') anhand der Messungen von mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumphosphat gehärteten Proben bei einer Aushärtungs-Umgebungstemperatur von $T_A = 25^\circ\text{C}$ dargestellt.

(1) Härteranteil 10 Masse-%

Bei einem Härteranteil von 10 Masse-% Aluminiumphosphat und einer Umgebungstemperatur von $T_A = 25^\circ\text{C}$ wird innerhalb der Messzeit von $t = 24$ Stunden keine vollständige Aushärtung und somit auch kein Glaspunkt erreicht. Der Prüfkörper ist am Ende der Messung noch stark plastisch verformbar, was sich in den Messgrößen der DMA widerspiegelt. Der in Abb. 47 dargestellte Speichermodul E' steigt über die

gesamte Messdauer an und es wird kein Maximum des $\tan\delta$ durchlaufen. Auch für den Verlustmodul E'' kann in Abb. 48 kein Maximum definiert werden.

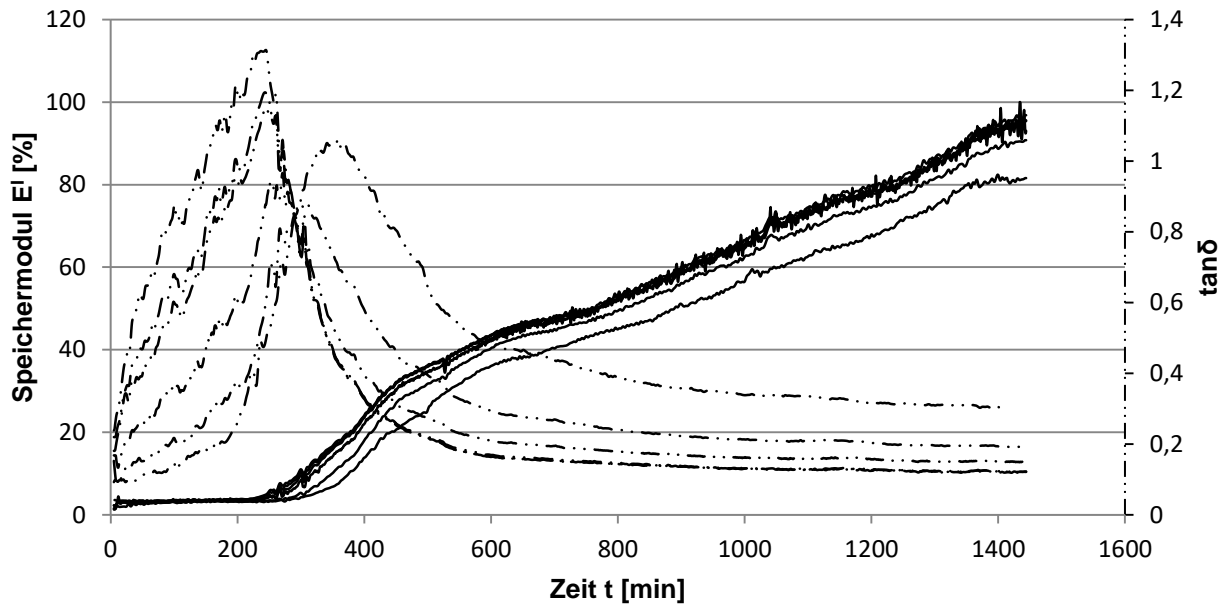


Abb. 47: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

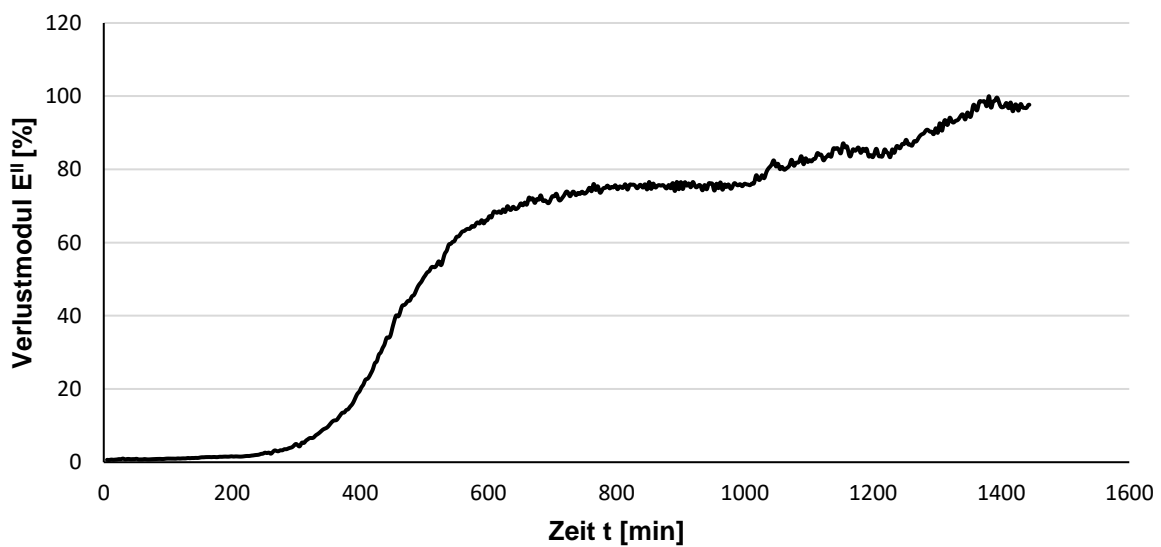


Abb. 48: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 10 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustmoduls E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz

(2) Härteranteil 20 Masse-%

Die Härtung mit 20 Masse-% Aluminiumphosphat führt zu einer deutlich schnelleren Aushärtung als bei Zugabe von 10 Masse-%. Hierdurch kommt es innerhalb der Messzeit zur Ausbildung des Glaszustandes. Nach dem steilen Anstieg des Speichermoduls E' während der Aushärtung flacht die Kurve immer weiter ab und verläuft gegen Ende der Messzeit sehr gleichförmig (Abb. 49). Zeitlich kann dieser Übergang durch den Endset bestimmt werden. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede für die gemessenen Frequenzen (Abb. 49b). In Abb. 49c ist das Maximum des $\tan\delta$ im Bereich des Gelüberganges deutlich zu erkennen. Ein zweites Maximum zur Kennzeichnung des Glasüberganges fehlt hingegen. Es fällt jedoch auf, dass der Peak bei seinem Abfall eine „Schulter“ aufweist, die annehmen lässt, dass es hier möglicherweise zu einer gegenseitigen Beeinflussung zweier Phänomene kommt.

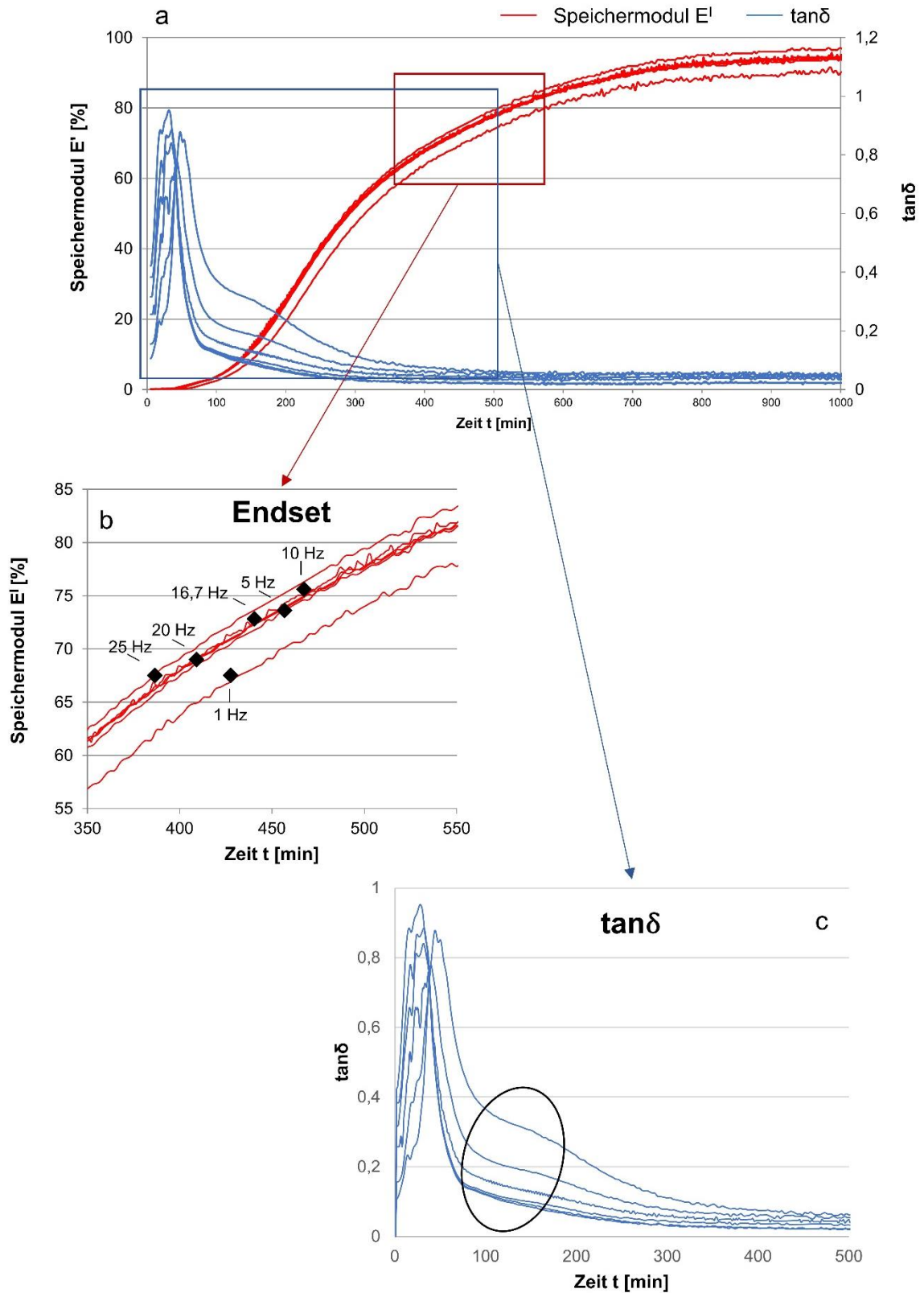


Abb. 49: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

Die Kurve des Verlustmodul E'' bei einer 1Hz-Messung beschreibt nun ebenfalls ein Maximum, wie in Abb. 50 dargestellt. Dieses liegt jedoch zeitlich deutlich früher als die bestimmten Endset-Werte.

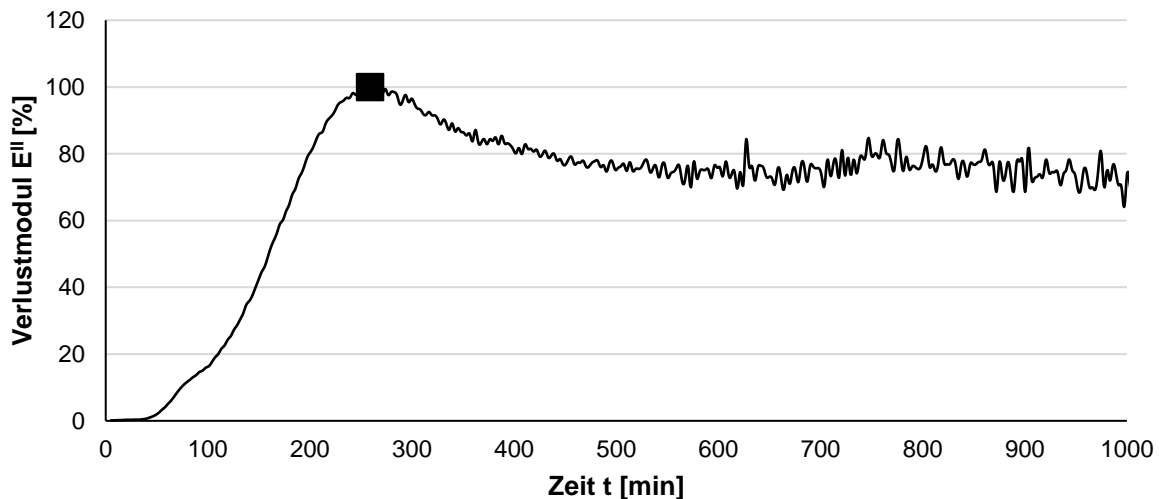


Abb. 50: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 20 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz

(3) Härteranteil 30 Masse-%

Bei einer Zugabe von 30 Masse-% Aluminiumphosphat wird die Geschwindigkeit der Aushärtung nochmals deutlich erhöht. Entsprechend kommt es in der DMA-Messung zu einem früheren Einpendeln des Speichermoduls E' als bei 20 Masse-% Härteranteil (Abb. 51). Die durch die Frequenzabhängigkeit der Messgröße bewirkten Verschiebungen der Werte des Endset sind jedoch bei dieser Messung deutlich größer als bei Zugabe von 20 Masse-% (Abb. 51b). Hierdurch kommt es bei der 1Hz-Kurve der 30 Masse-%-Messung zu einem späteren Glaspunkt als der 20 Masse-%-Messung, obwohl die Zugabe der höheren Härtermenge makroskopisch zu einer deutlich schnelleren Aushärtung führt.

Die Darstellung des Verlustfaktors $\tan\delta$ (Abb. 51c) zeigt auch hier nur ein einzelnes Maximum, welches wiederum in seinem Verlauf eine Schulter aufweist. Entgegen der Messung mit 20 Masse-% Härteranteil ist diese jedoch markanter, sodass im Falle der Messungen bei 1 Hz und 5 Hz je ein kleiner Peak feststellbar ist, der die Bestimmung eines Zeitwertes ermöglicht.

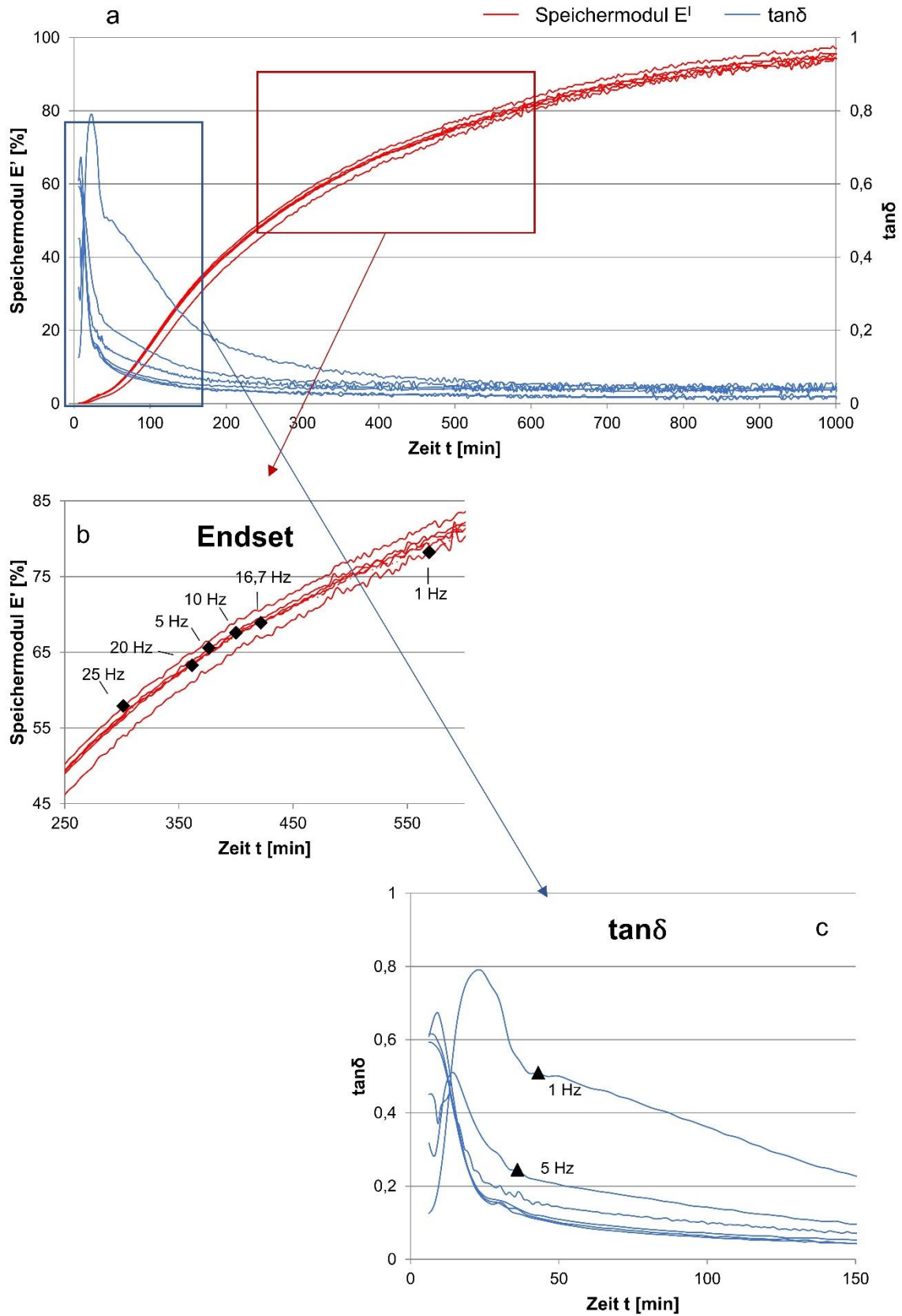


Abb. 51: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AIPO₄: Verlauf des Speichermoduls E' und des Verlustfaktors $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Mehrfach-Frequenz-Messung

Das Maximum des Verlustmoduls E'' lässt sich auch für die Aushärtung mit 30 Masse-% Aluminiumphosphat gut bestimmen (Abb. 52). Im Vergleich zum Maximum von E'' bei der Messung mit 20 Masse-% Härter ist es deutlich zu niedrigeren Werten verschoben. Zudem liegt es wieder deutlich unter den Endset-Werten.

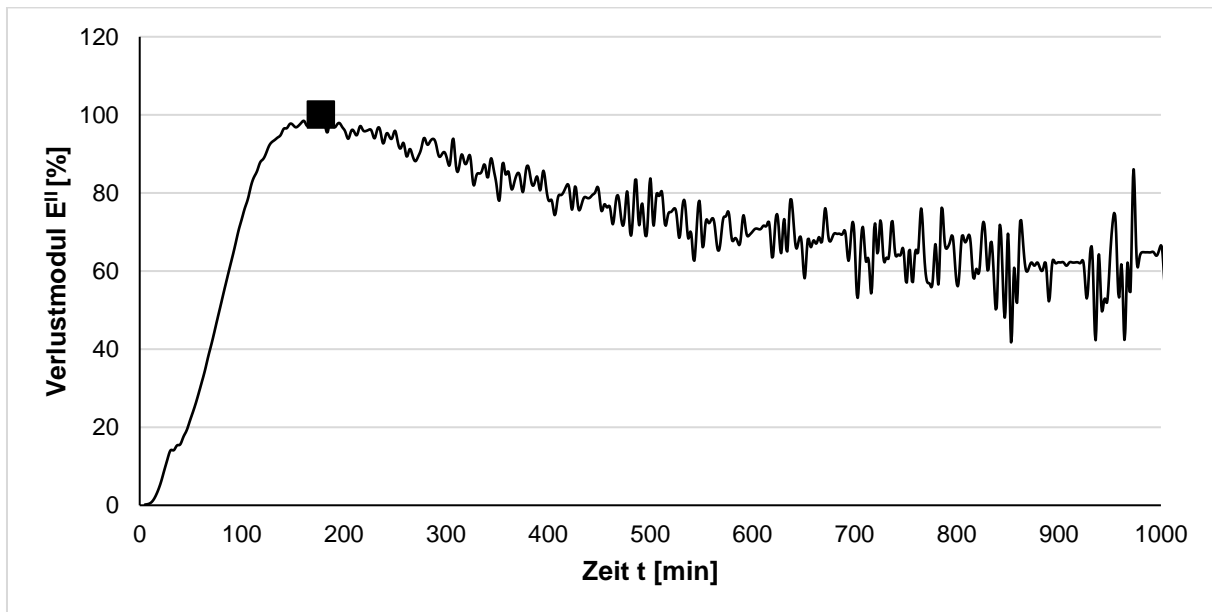


Abb. 52: DMA-Messung an der Wasserglasprobe mit 30 Masse-% AlPO_4 : Verlauf des Verlustmodul E'' in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz

Eine Zusammenfassung aller nach den drei aufgeführten Methoden ermittelten Werte für den Glaspunkt gibt Tab. 10.

Tab. 10: Nach den drei Methoden ermittelte Glaspunkte der unterschiedlichen Wasserglas-Härter-Mischungen

Härteranteil AlPO ₄ [Masse-%]	Frequenz [Hz]	Endset [min]	Zweites Max. tan δ [min]	Maximum E ^{II} [min]
10	1	-	-	
	5	-	-	
	10	-	-	
	16,666	-	-	
	20	-	-	
	25	-	-	
20	1	427,6	-	
	5	456,8	-	
	10	467,5	-	
	16,666	440,5	-	258,8
	20	409,0	-	
	25	386,5	-	
30	1	569,2	-	
	5	376,2	-	
	10	399,9	-	
	16,666	421,6	-	177,5
	20	361,4	-	
	25	301,2	-	

Ähnlich den Ergebnissen der Onset-Werte beim Gelpunkt, kommt es auch bei den ermittelten Zeitpunkten des Endset aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls E^I zu einer breiten Streuung. Die Abweichungen betragen hier zum Teil über

200 Minuten, sodass die Bestimmung eines festgelegten Zeitpunktes mit dieser Methode nicht möglich ist.

Durch die Definition der Messbedingung von 1 Hz bei der Methode zur Ermittlung des Maximums im Verlustmodul E'' können hier konkrete Zeitwerte gemessen werden. Diese weichen deutlich von den Endset-Werten ab. Es ist jedoch eine Korrelation zwischen den durch das Maximum von E'' ermittelten Werten und der auf der Messgröße $\tan\delta$ beruhenden Vorgehensweise festzustellen.

Das zweite Maximum des $\tan\delta$ kann in den betrachteten Messungen lediglich in der angedeuteten Schulter des ersten Peaks der Gelierung vermutet werden. Der Sol-Gel-Übergang ist bedingt durch das niedrigviskose Ausgangssol mit einer deutlich größeren Zunahme der Viskosität verbunden als der Gel-Glas-Übergang. Der Peak im $\tan\delta$ für die Gel-Umwandlung ist damit dominant und überlagert das zweite Maximum zu einem großen Teil. Da die untersuchten Proben eine relativ langsame Aushärtung und Umwandlung in den Glaszustand durchlaufen, ist der Peak des zweiten Maximums zudem stark verbreitert und wird nur noch als Schulter angedeutet.

Eine höhere Signifikanz ist damit durch die Messung einer schneller aushärtenden Probe zu erwarten. In Abb. 53 wird das Ergebnis der DMA-Analyse einer solchen schnell härtenden Probe (20 Masse-% Borphosphat bei $T_A = 35^\circ\text{C}$) dargestellt. Die vorher beobachtete Schulter im $\tan\delta$ -Peak weist nun eine Spitze auf und kann als weiterer Peak identifiziert werden. Dieses Maximum liegt bei $t = 53$ min, das Maximum des Verlustmoduls bei $t = 55,8$ min. Die gute Übereinstimmung dieser beiden Werte legt die Wahl der Maximum- E'' -Methode zur Bestimmung des Gelpunktes nahe. Hiermit lassen sich die Proben unabhängig von ihrer Aushärtungsgeschwindigkeit sicher beschreiben.

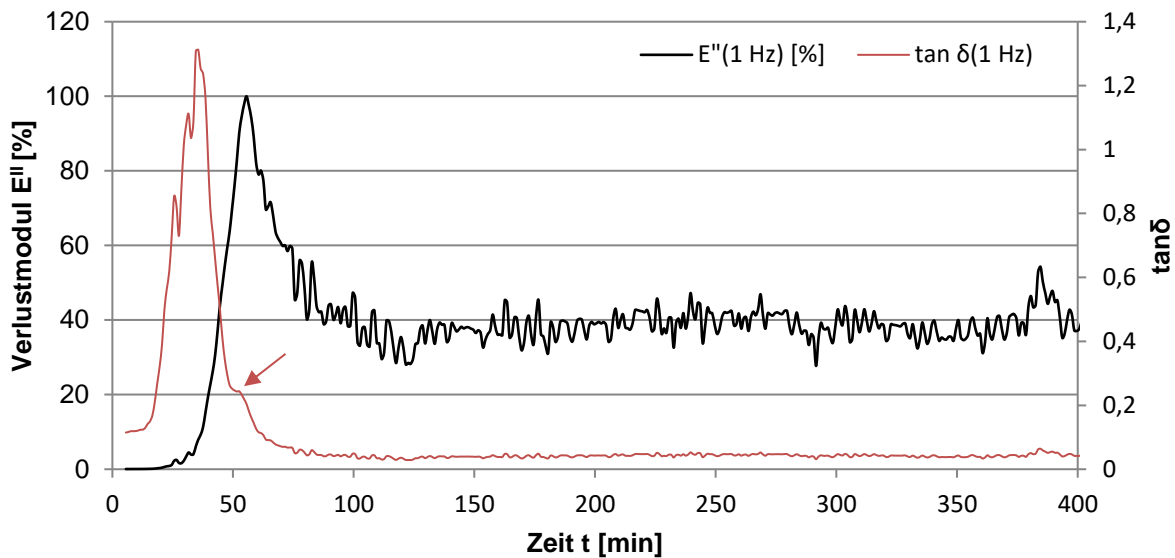


Abb. 53: DMA-Messung an einer mit 20 Masse-% BPO₄ bei T_A = 35°C gehärteten Wasserglasprobe: Verlauf des Verlustmodul E'' und des Verlustfaktors tan δ in Abhängigkeit von der Aushärtungsdauer für eine Frequenz von 1 Hz

4.1.3.1 System Alkalisilikat-Phosphathärter

Zur Detektion des Aushärtungsvorganges der Alkalisilikat-Phosphat-Systeme mittels DMA wird die zeitliche Änderung des Speichermoduls E' betrachtet. Da der Speichermodul den elastischen Teil der Steifigkeit abbildet, ist dieser dazu geeignet, die während der Aushärtung zunehmende Materialsteifigkeit abzubilden. Bei den gezeigten DMA-Graphen wird stets exemplarisch die 10Hz-Kurve des Speichermoduls der Proben während der Aushärtung verwendet. Als Referenz dient, analog zur Vorgehensweise der gravimetrischen Messungen, eine Analyse des reinen Wasserglases ohne Härterzusatz. Die angegebenen Gel- und Glaspunkte stellen Mittelwerte aus der Dreifachbestimmung dar.

Der Verlauf des Speichermoduls während der Aushärtung wird in Abb. 54 für alle Härteranteile des Aluminiumphosphats beispielhaft anhand von Messungen bei T_A = 25°C dargestellt. Die E'-Kurven der 20 Masse-% und 30 Masse-% Proben zeigen einen sigmoidalen Verlauf, der typisch für Aushärtungsvorgänge ist. Nach einem geringen Anstieg des Speichermoduls in der Anfangsphase kommt es zu einer starken Steigungszunahme bis sich E' einem Grenzwert annähert und etwa konstant verläuft. Dieses Grenzwertniveau liegt bei 30 Masse-% Härteranteil höher als im Falle der

20 Masse-%-Probe. Sowohl der starke Anstieg des Speichermoduls als auch dessen Einpendeln auf das Grenzwertniveau finden bei Verwendung von 30 Masse-% AlPO_4 zu einem früheren Zeitpunkt statt als bei 20 Masse-%. Deutliche Unterschiede im Härungsverlauf zeigt die 10 Masse-%-Probe. Der Speichermodul steigt nur sehr langsam an und erreicht auch nach der Messdauer von $t = 24\text{h}$ nur geringe Werte. Die Kurve liegt damit nur geringfügig über der der Referenz-Messung. In beiden Fällen kommt es zu keiner Aushärtung der Proben.

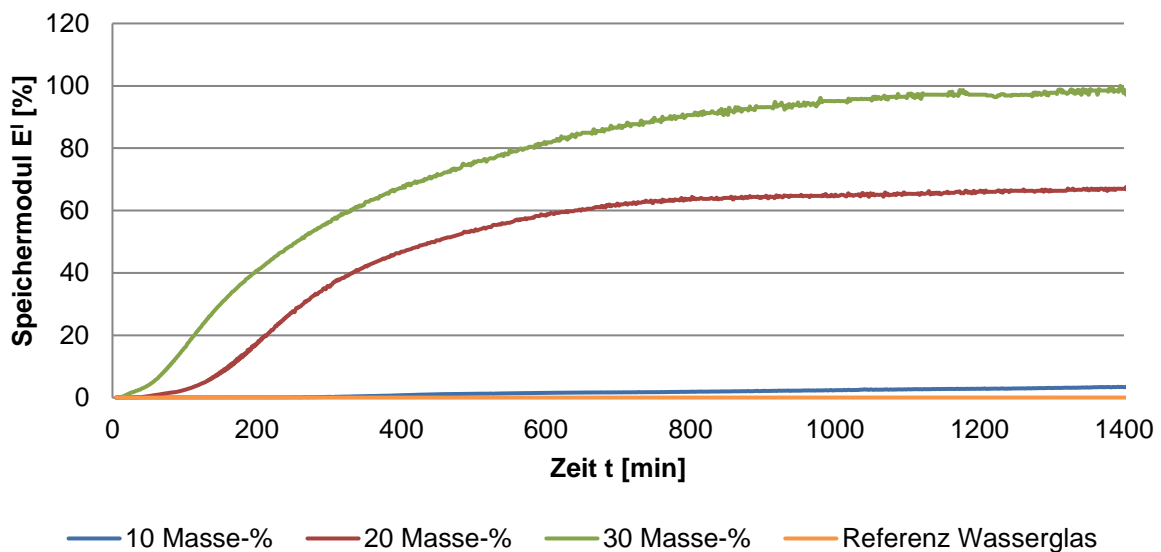


Abb. 54: DMA Bindephase: Aushärtung mit AlPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$

Der hier dargestellte Verlauf des Speichermoduls stimmt grundsätzlich mit dem Verhalten der Proben bei erhöhter Umgebungstemperatur während der Aushärtung überein. Ein Härteranteil von 10 Masse-% führt auch bei $T_A = 35^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ noch nicht zur Aushärtung des Gemisches, wenngleich ein früherer und stärkerer Anstieg des Speichermoduls beobachtet werden kann.

Die Analysen der 20 Masse-%-Proben zeigen auch bei den höheren Messtemperaturen wieder den typischen sigmoidalen Verlauf mit Anfangsphase, starkem Anstieg des Speichermoduls und letztlichem Einpendeln auf ein nahezu konstantes Niveau. Auch hier wird die Steigung des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur steiler und tritt früher auf. Abweichungen zu dem Verhalten bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ zeigen sich jedoch bei den Proben mit 30 Masse-% AlPO_4 , dargestellt in Abb. 55. Wie auch bei den Messungen anderer Härteranteile erfolgt der Anstieg des Speichermoduls mit Erhöhung der

Temperatur früher und steiler. Nach diesem steilen Anstieg kommt es jedoch zu einem starken Absinken der E' -Werte und schließlich zu einem vollständigen Signalabfall.

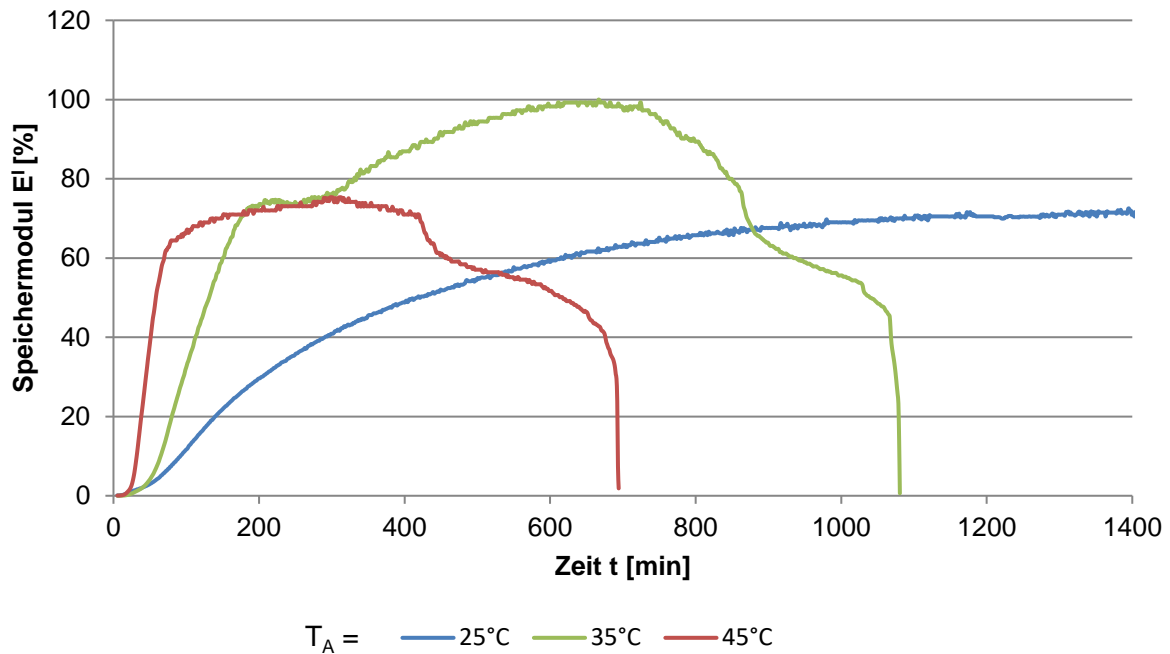


Abb. 55: DMA Bindephase: Aushärtung mit 30 Masse-% AlPO_4 bei unterschiedlichen T_A

In Abb. 56 wird der Speichermodul für die Aushärtung mit unterschiedlichen Anteilen an Borphosphat für $T_A = 25^\circ\text{C}$ gezeigt. Zu Beginn der Messung zeigen alle Proben einen niedrigen Speichermodul. Im Falle der Proben mit einem Anteil von 10 Masse-% Borphosphat bleibt dieser zunächst auf einem niedrigen Level bevor es nach $t = 1300$ min zu einem signifikanten Anstieg kommt. Bei den Proben mit 20 Masse-% und 30 Masse-% Härteranteil steigt der Speichermodul bereits wesentlich früher an. Wieder beschreibt der Speichermodul E' der 20 Masse-%-Probe einen sigmoidalen Verlauf und erreicht ein Grenz-Niveau des Speichermoduls. Nach einer Messdauer von $t = 600$ Minuten lässt sich ein ähnliches Phänomen wie im Falle der 30 Masse-%-Proben des AlPO_4 -Härters beobachten. Es kommt zu einem starken Abfall des Signals bis die Messung schließlich abbricht. Dies wird auch für die Probe mit 30 Masse-% BPO_4 beobachtet. Hier erfolgt der Abfall unmittelbar nach dem sehr steilen und frühen Anstieg des Speichermoduls.

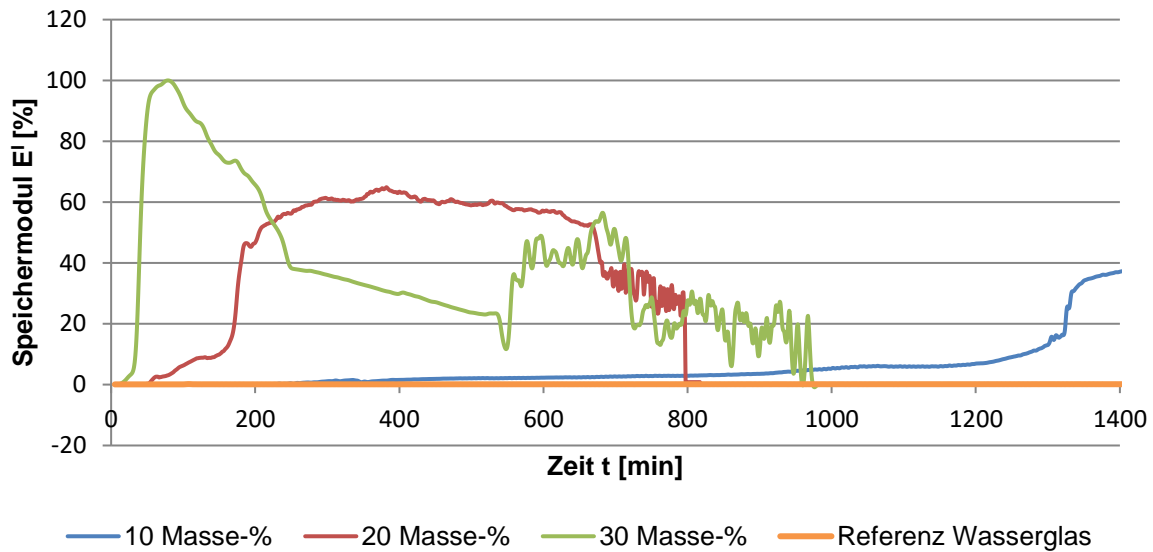


Abb. 56: DMA Bindephase: Aushärtung mit BPO_4 , $T_A = 25^\circ C$

Der gezeigte Signalverlust wird für Härteranteile von 20 und 30 Masse-% auch bei den höheren Temperaturen von $T_A = 35^\circ C$ und $T_A = 45^\circ C$ beobachtet. Weiterhin ist wie auch bei den mit $AlPO_4$ gehärteten Proben zu beobachten, dass die Temperaturerhöhung in einer Verschiebung des Speichermoduls zu immer kleineren Zeitwerten resultiert.

Die aus den DMA-Messungen ermittelten Gel- und Glaspunkte werden in Abb. 57 zur Darstellung von TTT (Time – Temperature – Transition) -Diagrammen herangezogen, die sich insbesondere zur Darstellung von Härtungsprozessen eignen [ENN83]. Sie zeigen den Aushärtezustand (Sol, Gel, Glas) in Abhängigkeit von Aushärtedauer und Temperatur für die unterschiedlichen Anteile an $AlPO_4$ - bzw. BPO_4 -Härter an.

Eine Zugabe von 10 Masse-% Aluminiumphosphat führt bei dem verwendeten Wasserglas während der Messdauer von $t = 24$ h nicht zu einer Aushärtung, sodass lediglich ein Gelpunkt, jedoch nicht der Glaszustand erreicht wird. Der Gelpunkt wird stark von der vorherrschenden Temperatur beeinflusst und verschiebt sich bei Temperaturerhöhung hin zu kleineren Zeitwerten. Dabei ist der Unterschied zwischen $T_A = 25^\circ C$ und $T_A = 35^\circ C$ deutlich größer als bei weiterer Erhöhung auf $T_A = 45^\circ C$. Anders als im Falle der $AlPO_4$ -Härtung, ist bei Anwendung von 10 Masse-% Borphosphat ab $T_A = 35^\circ C$ ein Glaspunkt feststellbar. Sowohl für den Glaspunkt, als auch den

Gelpunkt gilt auch hier, dass diese mit zunehmender Temperatur schneller erreicht werden. Es zeigt sich jedoch, dass hier der Unterschied im Gelpunkt zwischen $T_A = 35^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ höher ist, als der zwischen $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 35^\circ\text{C}$. Auffallend ist, dass die Gelpunkte beider Härter für $T_A = 25^\circ\text{C}$ sehr dicht beieinander liegen ($\Delta t_{\text{Gel}} = 5 \text{ min}$), wohingegen sie sich bei $T_A = 35^\circ\text{C}$ deutlich unterscheiden. Bei weiterer T-Erhöhung auf $T_A = 45^\circ\text{C}$ kommt es wieder zu einer zeitlichen Annäherung der Werte beider Härter.

Bei einer Zugabe von 20 Masse-% erreichen beide Härter bei allen Temperaturen über den Gel- den Glaszustand. Die Gelpunkte beider Härter nähern sich im Vergleich zur geringeren Härterzugabe einander an. Der zeitliche Unterschied zwischen t_{Gel} von AlPO_4 und BPO_4 ist deutlich geringer als der zwischen t_{Glas} beider Phosphate. Bei Härtung mit BPO_4 wird der Glaszustand im Vergleich zur Anwendung von AlPO_4 immer wesentlich früher erreicht, auch wenn der Gelpunkt der BPO_4 -Proben mit Ausnahme der $T_A = 45^\circ\text{C}$ -Messungen stets zeitlich nach dem der AlPO_4 -Proben liegt.

Bei einer weiteren Erhöhung des Härteranteils auf 30 Masse-% setzt sich die beobachtete Tendenz der niedrigeren Rezepturen weiter fort. Die Gelpunkte beider Härter sind nun nahezu identisch. Dagegen erreicht die Härtung mit BPO_4 wieder wesentlich früher den Glaspunkt als bei Verwendung von AlPO_4 . Wie auch bei 20 Masse-% Härteranteil ist bei den Borphosphatproben der zeitliche Unterschied der Glaspunkte zwischen $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 35^\circ\text{C}$ wesentlich größer als zwischen $T_A = 35^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$. Im Falle des Aluminiumphosphats verhält es sich genau umgekehrt.

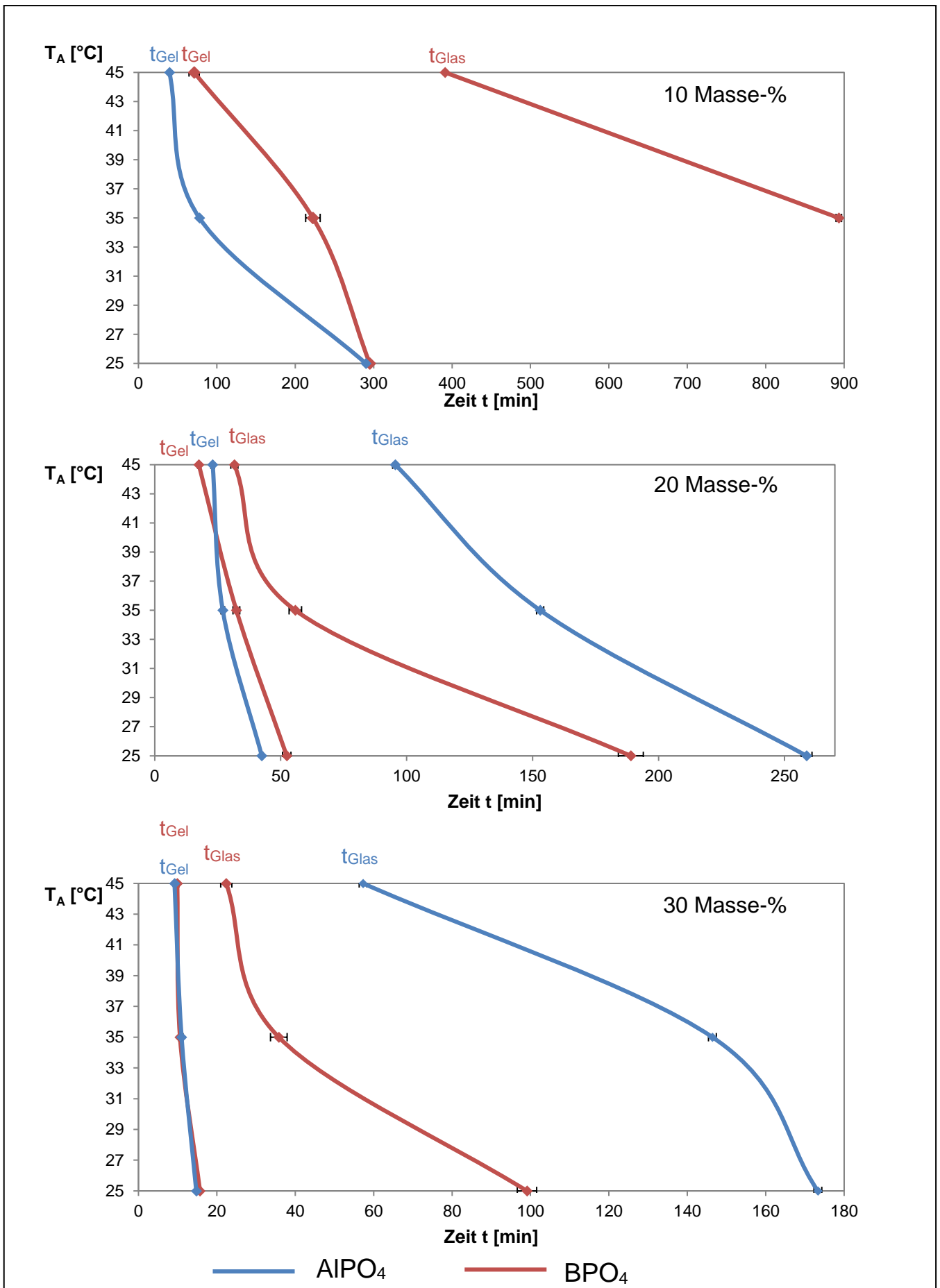


Abb. 57: TTT-Diagramme von Alkalisilikat-Härter-Mischungen

4.1.3.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter

Die Dynamisch-Mechanische Analyse des Gesamtsystems MgO-Füller – Alkalisilikat – Phosphathärter erfolgte mithilfe einer Silikonform. Hierdurch ist nur eine indirekte Messung der Materialsteifigkeit möglich, der detektierte Speichermodul E' ist damit ein Misch-Signal aus Probe und Silikonform. Zusätzlich entspricht hierdurch die gemessene Geometrie nicht der reinen Probengeometrie. Beide Umstände führen dazu, dass auch hier die ermittelten Absolutwerte nicht den tatsächlichen Werten des Materials entsprechen und somit nicht für die Auswertung verwendbar sind. Wieder ist jedoch der Vergleich der Werte des Speichermoduls der Proben dieser Messreihe untereinander möglich. Es wurde weiterhin überprüft, ob sich die Materialeigenschaften der Silikonform bei höheren Messtemperaturen verändern und so die Ergebnisse verfälschen würden. Eine Leermessung der Silikonform zeigte jedoch, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Höhe des Speichermoduls der Form hat. Analog zur Darstellung der Ergebnisse der reinen Bindephase, handelt es sich bei den Graphen im Folgenden immer exemplarisch um Werte für eine Prüffrequenz von 10 Hz. Als Referenz dient die Messung einer MgO-Wasserglas-Mischung ohne Härterzusatz.

In Abb. 58 ist der Speichermodul der mit AlPO_4 bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ gehärteten Proben dargestellt. Unabhängig vom Anteil des eingesetzten Härters zeigen alle Messkurven einen einheitlichen Verlauf. Nach einem steilen Anstieg des Speichermoduls erreicht dieser im Weiteren ein Grenzniveau, ab dem er in etwa konstant bleibt. Die bei der reinen Bindephase beschriebene Anfangsphase mit mäßigem Anstieg kann hier nicht mehr festgestellt werden. Je mehr Härter verwendet wird, desto steiler ist der Anstieg der Kurven und umso früher wird das Grenzniveau erreicht. Der Grenzwert selbst ist jedoch umso niedriger, je höher der Härteranteil ist.

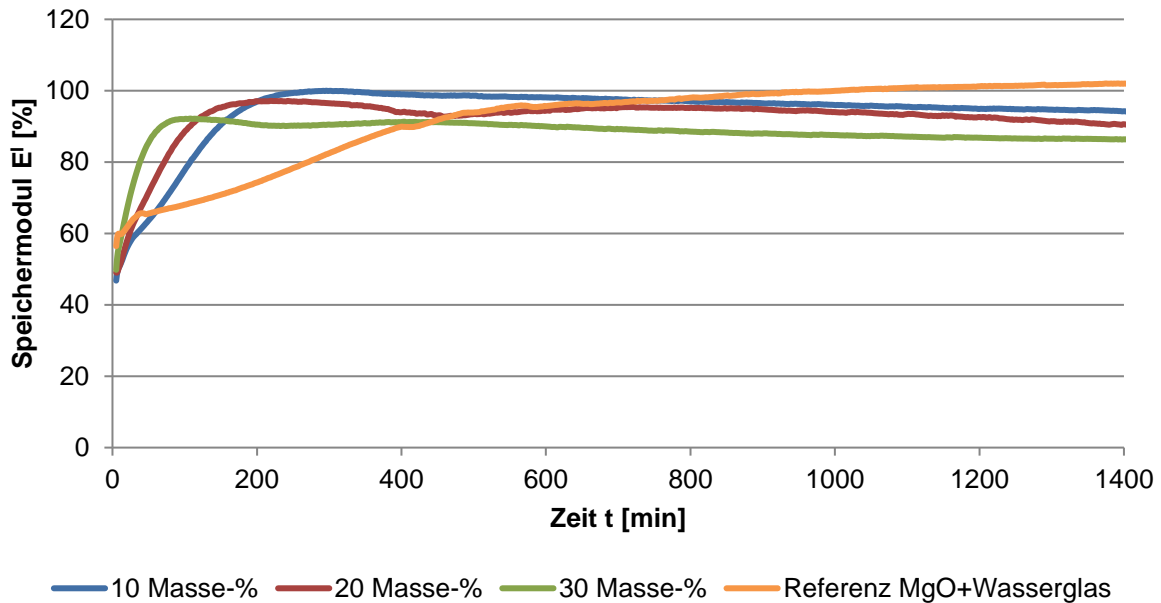


Abb. 58: DMA Gesamtversatz: Härtung mit AlPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$

Bei Erhöhung der Temperatur auf $T_A = 35^\circ\text{C}$ bzw. $T_A = 45^\circ\text{C}$ bleibt der grundsätzliche Kurvenverlauf gleich, die Höhe des Speichermoduls nimmt jedoch immer weiter ab. Dies ist bei den Proben mit einem Härteranteil von 30 Masse-% besonders stark ausgeprägt (Abb. 59). Bei beiden höheren Temperaturen ist ein kurzer Signalabfall während der Steigung erkennbar (Pfeile), ab dem der Speichermodul nicht mehr stark ansteigt und damit ein niedrigeres Grenzniveau folgt.

Bei den 10 Masse-%- und 20 Masse-%-Proben ist dieser Effekt bei Temperaturerhöhung ebenfalls zu beobachten, wogegen die Referenzmessungen ohne Härterzusatz in der Höhe des Speichermoduls gleichbleiben und damit bei höheren Temperaturen deutlich über den E' -Werten der Proben mit Härter liegen.

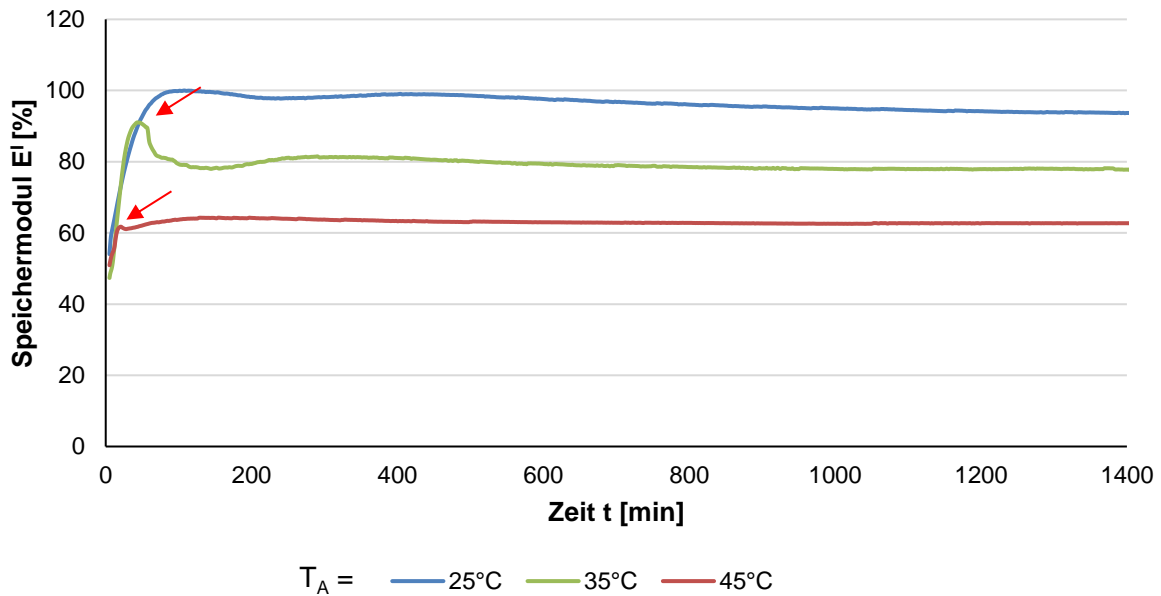


Abb. 59: DMA Gesamtversatz: Härtung 30 Masse-% AlPO_4 bei unterschiedlichen T_A

Die Gesamtversätze mit Borphosphathärter zeigen bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ einen analogen Verlauf zu denen des Aluminiumphosphats mit anfänglicher Steigung und anschließendem Einpendeln auf ein Grenzniveau (Abb. 60). Auch hier wird das konstante Level umso schneller erreicht und der Anstieg des Speichermoduls ist umso steiler, je mehr Phosphat enthalten ist. Anders als bei Verwendung des Aluminiumphosphat-Härter, zeigt die 30 Masse-%-Probe den höchsten, die 20 Masse-%-Probe den niedrigsten Speichermodul.

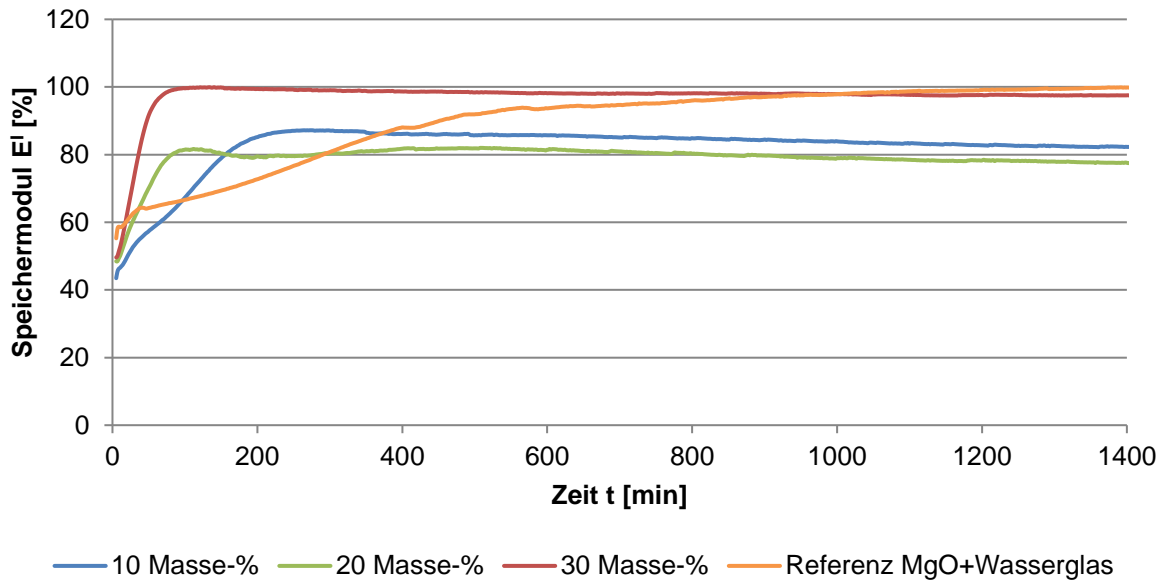


Abb. 60: DMA Gesamtversatz: Härtung mit BPO_4 , $T_A = 25^\circ C$

Bei Temperaturerhöhung auf $T_A = 35^\circ C$ und $T_A = 45^\circ C$ ist wieder eine Erniedrigung des maximalen Speichermoduls in Zusammenhang mit einem Signalabfall in der Anfangsphase zu beobachten. Der Vergleich mit den Proben des $AlPO_4$ zeigt, dass die Werte des Speichermoduls sehr ähnlich sind, wie in Abb. 61 exemplarisch anhand der Kurven von Proben mit 30 Masse-% Härteranteil bei $T_A = 45^\circ C$ ersichtlich. Die Referenz-Probe ohne Signalabfall erreicht dagegen deutlich höhere Werte für E' .

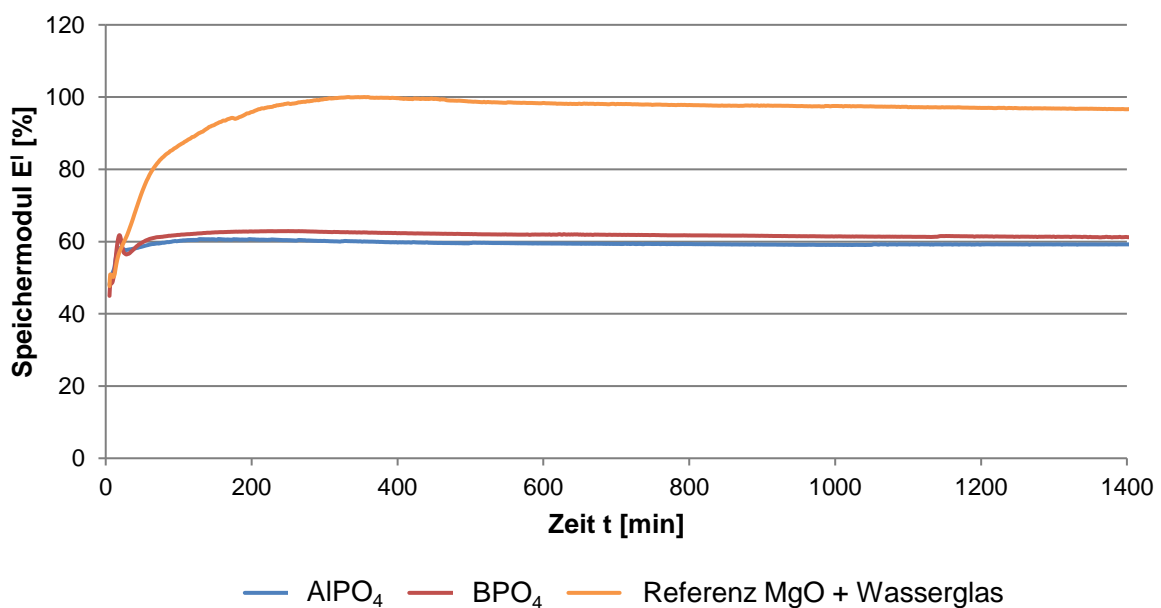


Abb. 61: Vergleich der Speichermodulkurven beider Härter-Gemische (30 Masse-%) und Referenz für $T_A = 45^\circ C$

Auch für die Gesamtversätze war die Bestimmung des Glaspunktes möglich. Ein Gelpunkt hingegen kann aufgrund des Füllstoffes nun nicht mehr detektiert werden. Die aufgetragenen Glaspunkte in Abb. 62 zeigen eine beschleunigende Wirkung des Härtereinsatzes auf die Aushärtung. Sowohl mit Aluminium- als auch Borphosphat-Härter wird t_{Glas} gegenüber der Referenz zu niedrigeren Zeitwerten verschoben. Zudem ist der Trend erkennbar, dass t_{Glas} umso niedriger wird, je höher die Temperatur während der Aushärtung ist. T_A wirkt sich auch auf die Unterschiede zwischen den Härteranteilen aus. Während bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ die Glaspunkte der Proben mit unterschiedlichem Anteil noch deutlich auseinander liegen, nähern sie sich bei Temperaturerhöhung immer weiter einander an. So liegen zwischen den Glaspunkten von mit 10 Masse-% und 30 Masse-% BPO_4 gehärteten Proben bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ noch etwa 100 min, während sie sich bei $T_A = 45^\circ\text{C}$ nur noch um 5 Minuten voneinander unterscheiden.

Die Art des Härters hat maßgeblichen Einfluss auf den Zeitpunkt des Glasübergangs. Bei Härtung mit 20 Masse-% und 30 Masse-% Aluminiumphosphat wird t_{Glas} langsamer erreicht als bei Zusatz des entsprechenden Anteils an Borphosphat. Der Unterschied zwischen beiden ist bei den Proben mit 30 Masse-% Härterzusatz geringer als bei den Proben mit 20 Masse-% Härterzusatz. Zusätzlich wird die Differenz umso geringer, je höher die Umgebungstemperatur ist. Dieser Temperatureinfluss ist auch für die Proben mit 10 Masse-% Härteranteil festzustellen. Hier findet die Umwandlung der AlPO_4 -Probe in den Glaszustand bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ jedoch früher statt als bei Zusatz von Borphosphat. Bei Temperaturerhöhung werden die Werte identisch ($T_A = 45^\circ\text{C}$: t_{Glas} : 22 min für BPO_4 und AlPO_4).

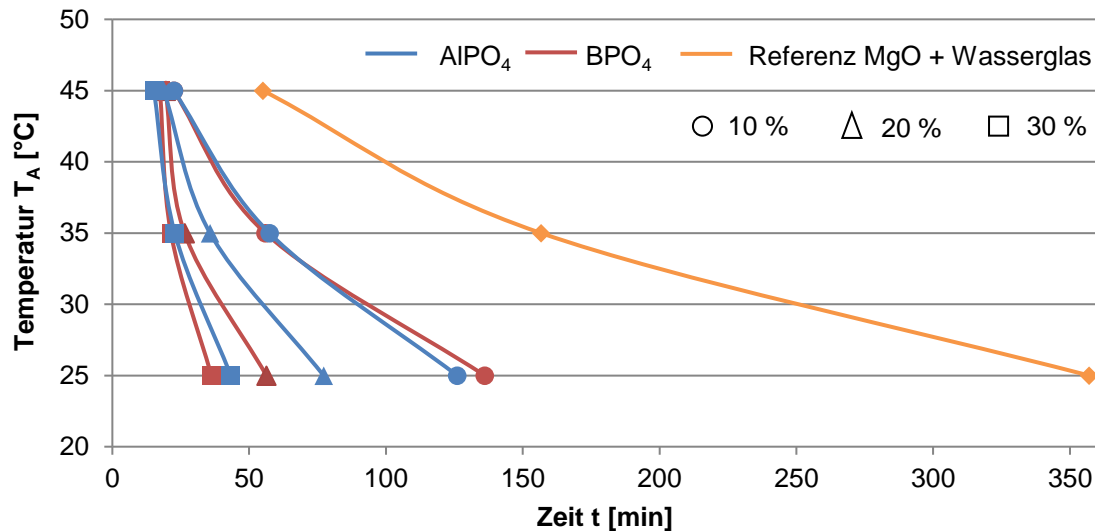


Abb. 62: Glasübergang in Abhängigkeit von Zeit und T_A für die Härtung mit AlPO_4 und BPO_4 im Vergleich zur Referenz ohne Härterzusatz

4.2 Struktureller Aufbau der resultierenden Bindephase

4.2.1 Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung mittels Röntgenbeugungsanalyse

4.2.1.1 System Alkalisilikat - Phosphathärter

In Abb. 63 werden die Ergebnisse der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse der Wasserglas-Aluminiumphosphat-Mischungen dargestellt. Die XRD-Spektren der mit AlPO_4 gehärteten Bindephase weisen bei allen Temperaturen und bei allen Zusammensetzungen einen hohen amorphen Anteil auf. Die kristalline Phase wird hauptsächlich durch das Edukt AlPO_4 in Berlinit-Struktur gebildet. Daneben finden sich in Abhängigkeit der Aushärtungsbedingungen Natriumpolyphosphat-Hydrate, wie das $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, wobei ersteres in mehr der Proben vertreten ist. Es kann lediglich bei einer Temperatur von $T_A = 45^\circ\text{C}$ und einem Härteranteil von 10 Masse-% nicht gefunden werden. Das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tritt bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ und einer Härterzugabe von 30 Masse-% auf.

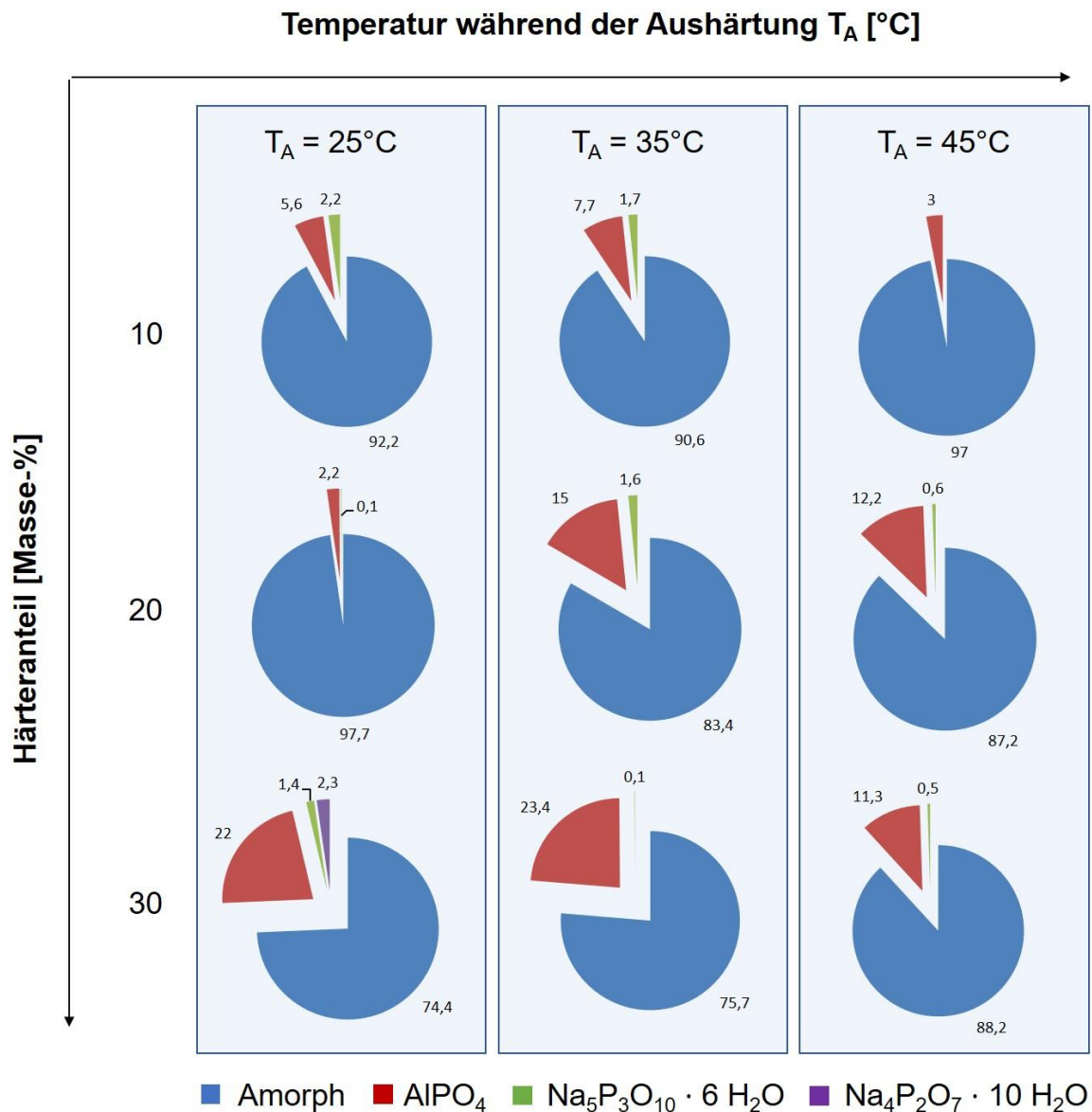


Abb. 63: Ergebnisse der quantitativen XRD-Analyse der reinen Bindephase mit AlPO_4

Auch die mit BPO_4 gehärteten Proben zeigen einen hohen amorphen Anteil (Abb. 64). Bei einer Aushärtungstemperatur von $T_A = 25^\circ\text{C}$ können bei Härteranteilen von 20 Masse-% und 30 Masse-% keine Reflexe festgestellt werden, das Material ist hier völlig röntgenamorph. Bei 10 Masse-% hingegen finden sich $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dorfanit) und $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Das Edukt BPO_4 ist bei keiner der Rezepturen bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ nachweisbar.

Bei Erhöhung der Umgebungstemperatur während der Aushärtung auf $T_A = 35^\circ\text{C}$ zeigen die mit 20 und 30 Masse-% gehärteten Rezepturen nun Reflexe des BPO_4 . Bei

einem Anteil von 10 Masse-% Härter entspricht die Zusammensetzung der kristallinen Phase der bei $T_A = 25^\circ\text{C}$.

Auch bei $T_A = 45^\circ\text{C}$ wird für die 10 Masse-%-Probe wieder dieselbe Phasenzusammensetzung wie bei den 10 Masse-%-Proben der niedrigeren Temperaturen detektiert. BPO_4 findet sich erneut in den Rezepturen mit 20 Masse-% und 30 Masse-% Härter. Im Falle der 20 Masse-%-Proben tritt zusätzlich die entwässerte Form Na_2HPO_4 (Naphoit) des zuvor detektierten Dorfmanits auf.

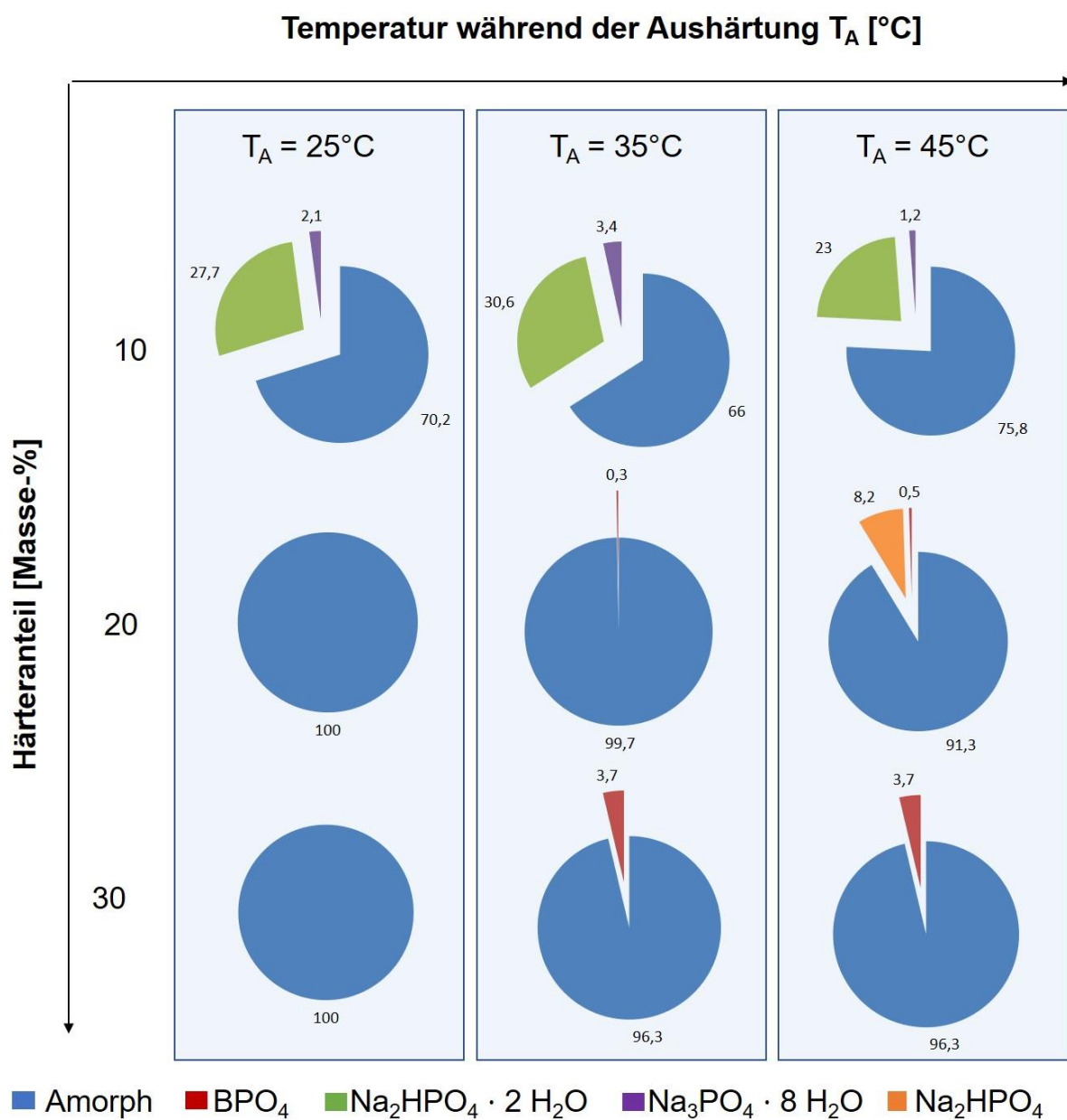


Abb. 64: Ergebnisse der quantitativen XRD-Analyse der reinen Bindephase mit BPO_4

4.2.1.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter

Bei den mit Aluminiumphosphat gehärteten Gesamtversätzen bleiben die detektierten Phasen, unabhängig von der Temperatur während der Aushärtung oder vom Anteil an zugegebenem Härter, immer gleich. Abb. 65 zeigt exemplarisch das Diffraktogramm eines mit 20 Masse-% Aluminiumphosphat bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ gehärteten Versatzes. Das Material ist hochkristallin und die Phasenzusammensetzung wird hauptsächlich durch den Füllstoff bestimmt, bestehend aus MgO und Monticellit. Aus der Bindephase ist einzig das AlPO_4 als Bestandteil auszumachen, wodurch eine Quantifizierung hier nicht sinnvoll ist. Die Natriumphosphate, die bei der reinen Bindephase gefunden wurden, können hier nicht detektiert werden.

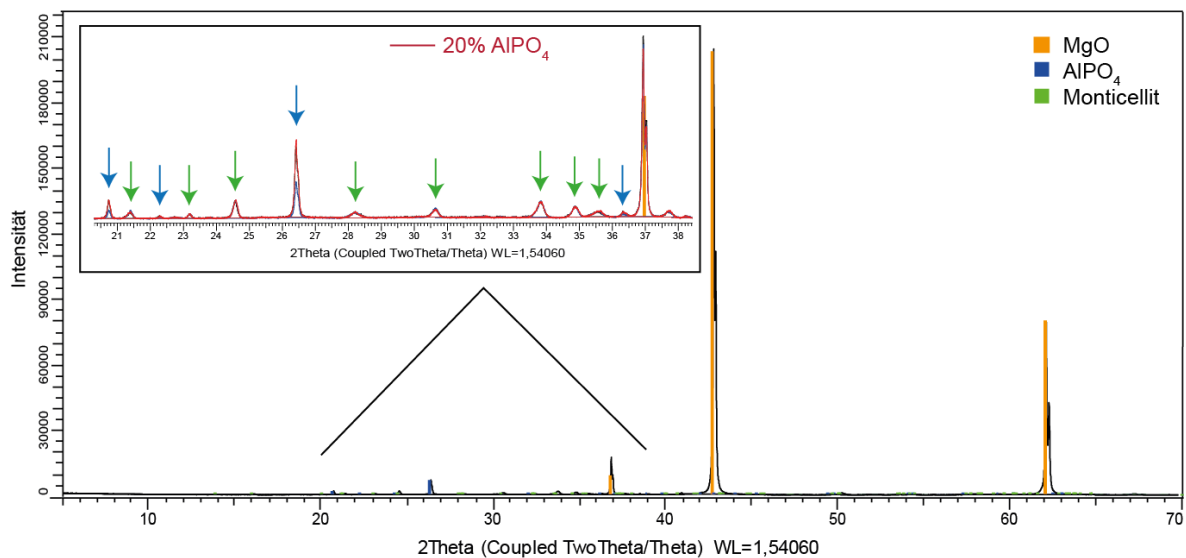


Abb. 65: Diffraktogramme des Gesamtversatzes mit 20 Masse-% AlPO_4 ; $T_A = 25^\circ\text{C}$

Analog zu den Proben des Gesamtversatzes mit Aluminiumphosphat-Zusatz ist die Phasenzusammensetzung des mit Borphosphat gehärteten Gesamtversatzes unabhängig von Temperatur und Härteranteil. Daher werden die Ergebnisse wieder exemplarisch anhand des Diffraktogramms einer bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ mit 20 Masse-% BPO_4 gehärteten Probe in Abb. 66 gezeigt. Auch bei den mit Borphosphat gehärteten Proben wird das resultierende XRD-Diffraktogramm in erster Linie durch den Füllstoff MgO mit natürlichen Verunreinigungen von Monticellit gebildet. Als einzig erkennbarer kristalliner Bestandteil der Bindephase findet sich hier das Borphosphat. Die in der Bindephase aufgetretenen Natriumhydrogenphosphate sind hier nicht nachweisbar.

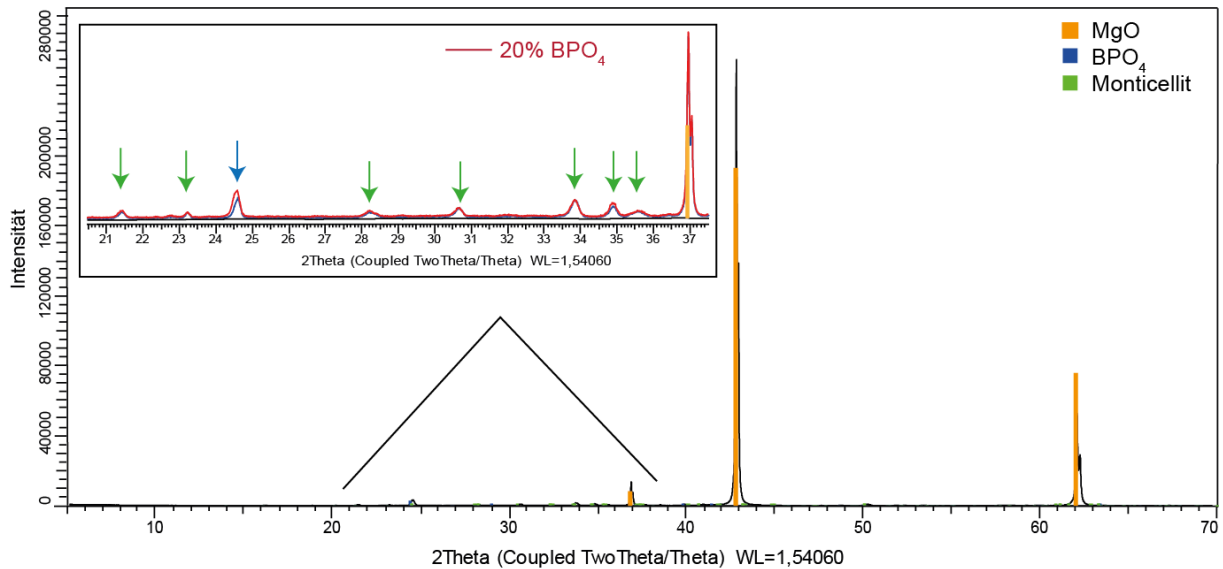


Abb. 66: Diffraktogramme des Gesamtversatzes mit 20 Masse-% BPO₄; T_A = 25°C

4.2.2 NMR

4.2.2.1 ²⁹Si MAS

Das ²⁹Si-RIDE Spektrum des flüssigen Wasserglases zeigt klar abgegrenzte Signalgruppen, deren Bereiche der chemischen Verschiebung in Abb. 67 der in Natron-Wassergläsern auftretenden Qⁿ-Verteilung [JAN15] zugeordnet sind. Das Tortendiagramm zeigt deren durch Integration der Peakflächen berechnete quantitative Verteilung. Der Großteil der Silikatspezies setzt sich aus Q²- und Q³-Einheiten zusammen. Spezies mit Q⁰ oder Q¹ werden zwar ebenfalls gefunden, spielen jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Den niedrigsten Anteil bildet Q⁴.

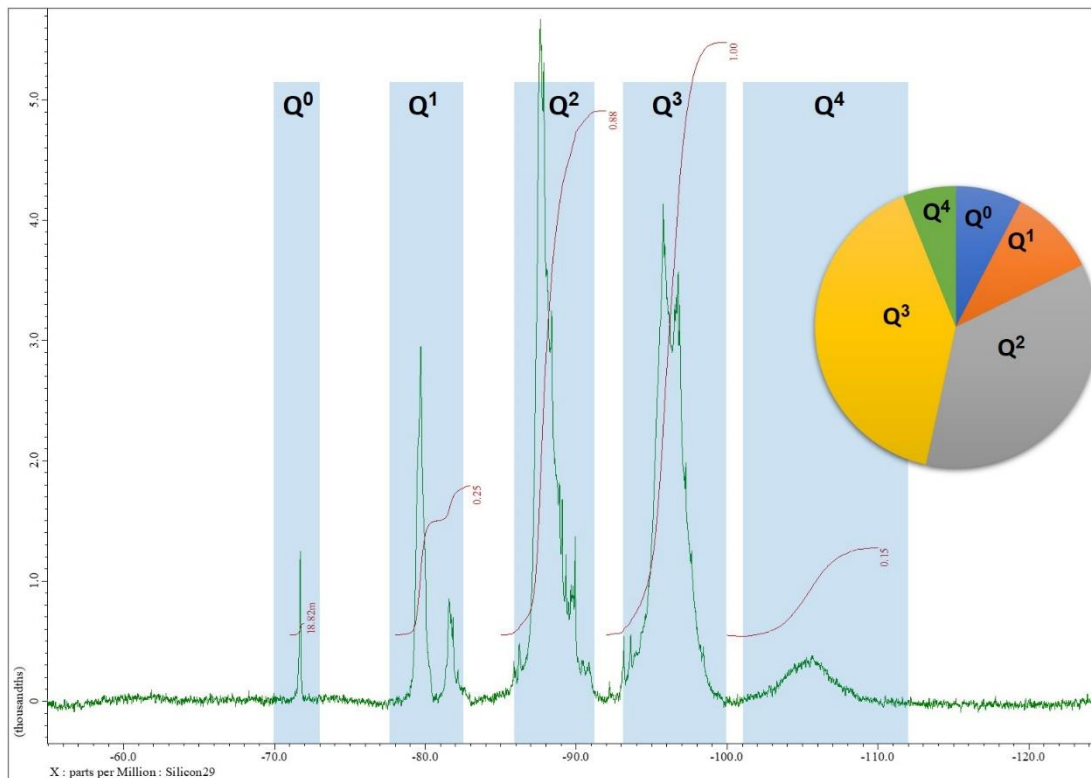


Abb. 67: ^{29}Si -RIDE Spektrum des reinen Wasserglases mit Zuordnung der chemischen Verschiebung und Darstellung der quantitativen Qⁿ-Verteilung
 Rotationsfrequenz: 8kHz; Resonanzfrequenz: 99,4 MHz; 3000 Scans

Nach der Aushärtung mit den beiden Phosphaten ist das detektierte Signal im ^{29}Si MAS Spektrum stark verbreitert (Abb. 68). Diese Signalverbreiterung ist typisch für die Festkörper-NMR. Sie kann auf Inhomogenitäten innerhalb der Probe aufgrund der fehlenden Brown'schen Molekularbewegung im Festkörper und auf die Anisotropie der Kristalle zurückgeführt werden. Speziell im Falle der NMR-spektroskopischen Untersuchung von Silizium trägt auch die geringe Häufigkeit des NMR-aktiven ^{29}Si -Isotops und die geringe Empfindlichkeit des Kerns zu dieser Verbreiterung der Signale bei.

Das ^{29}Si MAS Spektrum von mit AlPO_4 gehärtetem Wasserglas zeigt ein breites Signal von -60 ppm bis etwa -130 ppm. Die Asymmetrie dieses Signals deutet auf eine Überlagerung mehrerer Peaks hin, wie es für silikatische Gläser üblich ist. Eine genauere Beschreibung des Signals und damit eine Aussage zur Qⁿ-Verteilung wird durch Entfaltung der Kurven möglich. Dazu werden wie in Abb. 68 modellhaft Kurven zur Beschreibung des Gesamtsignals zusammengefügt, sodass der Kurvenverlauf durch möglichst wenige Einzelkurven abgebildet werden kann. Bei der dunkelroten Linie handelt es sich um das aufgenommene originale Spektrum. Die separierten Einzelsignale

sind blau und der aus ihnen resultierende berechnete Signalverlauf ist pink dargestellt. Die hellrote Linie zeigt die Differenz zwischen Original- und berechnetem Signalverlauf. Das gemessene Spektrum kann durch 4 Einzelsignale bei -78, -91, -101 und -111 ppm abgebildet werden. Die schwarzen Balken in Abb. 68 zeigen den Bereich der chemischen Verschiebung von Q^0 bis Q^4 an. Das Signal bei -78 ppm kann Q^1 zugeordnet werden. Inwiefern auch Q^0 einen Beitrag dazu leistet kann aufgrund der geringen Intensität und der ausgeprägten Breite nicht abgeschätzt werden. Die drei weiteren Signale können den Q^2 , Q^3 und Q^4 zugeordnet werden. Auffällig dabei ist jedoch, dass die Signale deutlich in den äußeren Randbereich der eingegrenzten Areale, d.h. zu kleineren ppm-Werten verschoben sind. Eine solche Hochfeld-Verschiebung ist auf eine gegenüber rein silikatischen Systemen veränderte elektronische Umgebung der Kerne zurückzuführen. Thomas et al. konnten den gegenteiligen Fall einer Tieffeld-Verschiebung auf den Einfluss des Aluminiums in Si-O-Al - Bindungen zurückführen, die gegenüber den Si-O-Si - Bindungen zu einer Entschirmung der Kerne führen [THO83]. Durch die Entfaltung des NMR-Spektrums des mit $AlPO_4$ gehärteten Wasserglases kann eine deutliche Verschiebung des Q^n -Verhältnisses hin zu höheren n-Werten im Vergleich zum flüssigen Ausgangszustand festgestellt werden. Insbesondere der Anteil an Q^4 -Einheiten nimmt deutlich zu, während nur noch wenige Silikatspezies der Form Q^0 und Q^1 gefunden werden.

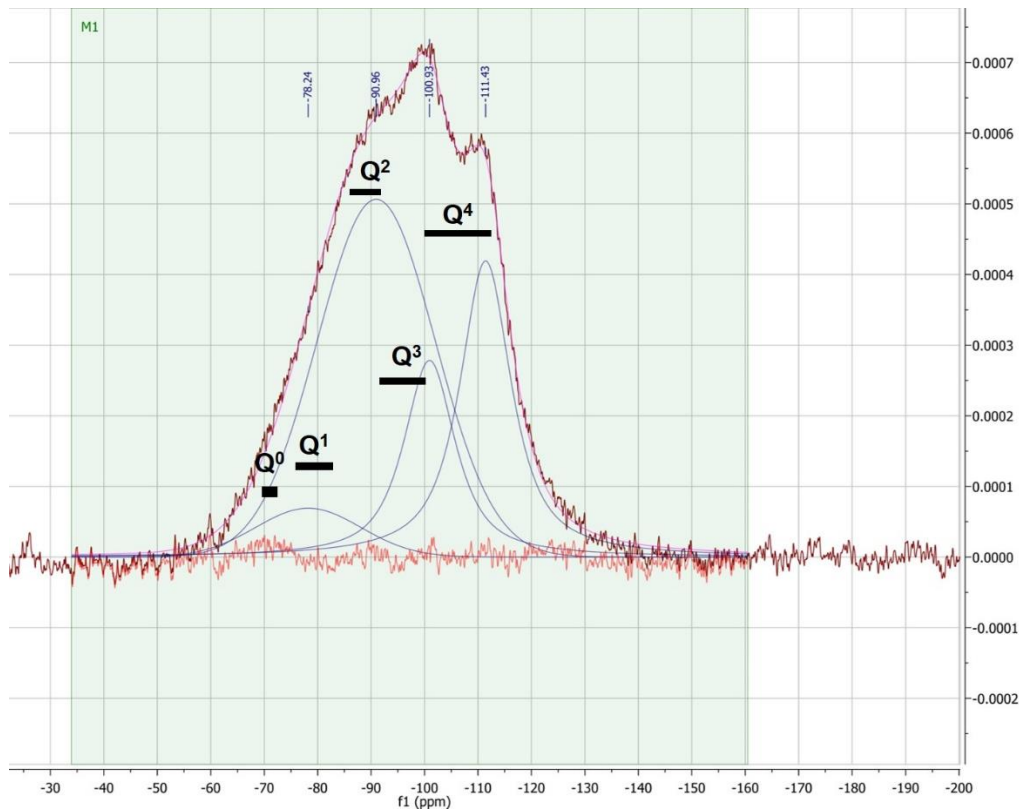


Abb. 68: ^{29}Si MAS Spektrum des mit AlPO_4 gehärteten Wasserglases mit Zuordnung der chemischen Verschiebung zur Q_n -Verteilung

Rotationsfrequenz: 8kHz; Resonanzfrequenz: 99,4 MHz; 20000 Scans

Auch bei mit BPO_4 gehärtetem Wasserglas wird ein stark verbreitertes Signal im ^{29}Si MAS Spektrum detektiert (Abb. 69). Das Gesamtsignal kann nach Entfaltung wieder durch die Überlagerung der chemischen Verschiebung von Q^0 bis Q^4 -Signalen beschrieben werden. Wie auch bei der mit AlPO_4 gehärteten Probe wird dabei ein Hochfeld-Shift der entsprechenden Signale beobachtet.

Hinsichtlich der Q^n -Verteilung zeigt sich nach der Härtung mit BPO_4 wieder eine Verschiebung zu höheren n-Werten im Vergleich zum flüssigen Ausgangszustand, die sich insbesondere in einem Anstieg des Q^4 -Anteils äußert. Das Signal, das im Bereich von Q^0 und Q^1 liegt, ist jedoch deutlich ausgeprägter als bei Härtung mit AlPO_4 , wobei auch hier eine Differenzierung zwischen Q^0 und Q^1 nicht möglich ist.

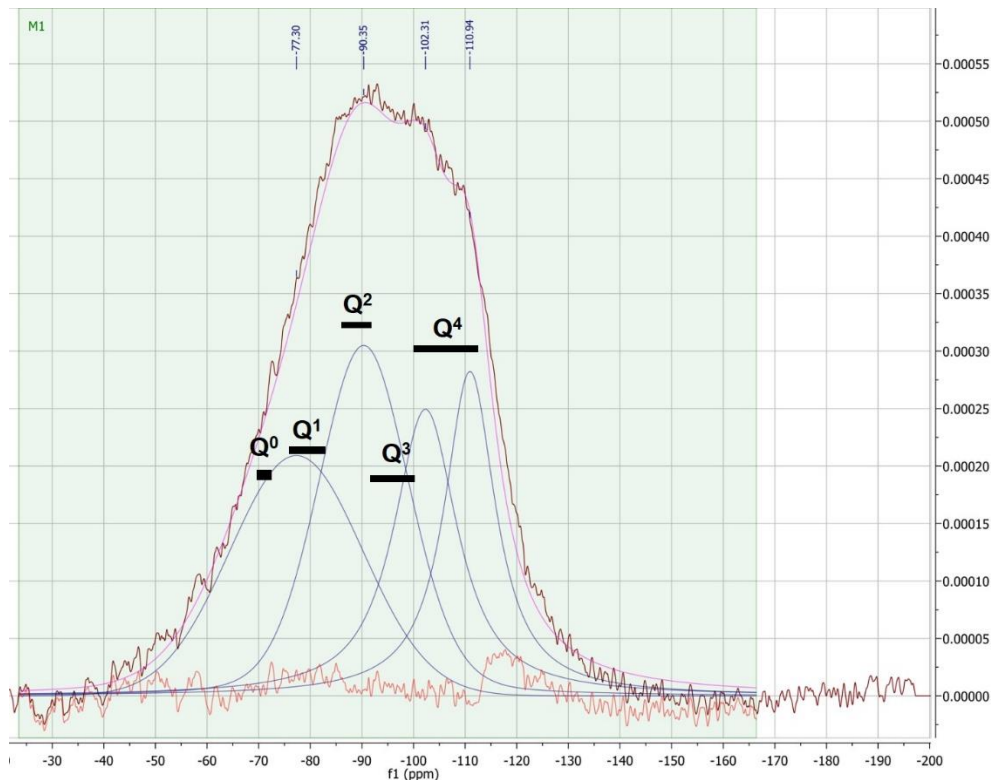


Abb. 69: ^{29}Si MAS Spektrum des mit BPO_4 gehärteten Wasserglases mit Zuordnung der chemischen Verschiebung zur Qn-Verteilung
 Rotationsfrequenz: 8kHz; Resonanzfrequenz: 99,4 MHz; 12416 Scans

4.2.2.2 ^{27}Al MAS

Das Spektrum des ^{27}Al MAS Experiment wird in Abb. 70 dargestellt. Es zeigt zwei starke Signale bei 74 und 5 ppm. Dazwischen finden sich zwei kleine teils überlagerte Signale mit Maxima bei 40 und 45 ppm. Das erste Signal bei 74 ppm kann tetraedrisch koordinierten Aluminium-Spezies AlO_4 zugeordnet werden, während für das Signal bei 5 ppm oktaedrisch koordinierte Spezies AlO_6 angenommen werden können. Beide Signale sind gegenüber den üblichen für AlO_4 und AlO_6 angenommenen Bereichen (AlO_4 : 50 bis 80 ppm und AlO_6 : -10 bis 10 ppm [BRU16]) tendenziell zu höheren ppm-Werten verschoben. Damit wird eine Zuordnung der kleineren Signale erschwert. Mit 40 ppm fällt eines der Signale in den Randbereich der AlO_5 Koordination (30 bis 40 ppm [BRU16]). Mit diesem Bereich wird jedoch auch das Auftreten von tetraedrisch koordiniertem Aluminium, das über Sauerstoff an Phosphor gebunden, korreliert [SCH02]. Auch bei dem zweiten Signal, das mit 45 ppm ebenfalls zwischen AlO_4 und AlO_5 liegt, ist eine genaue Zuordnung nicht möglich.

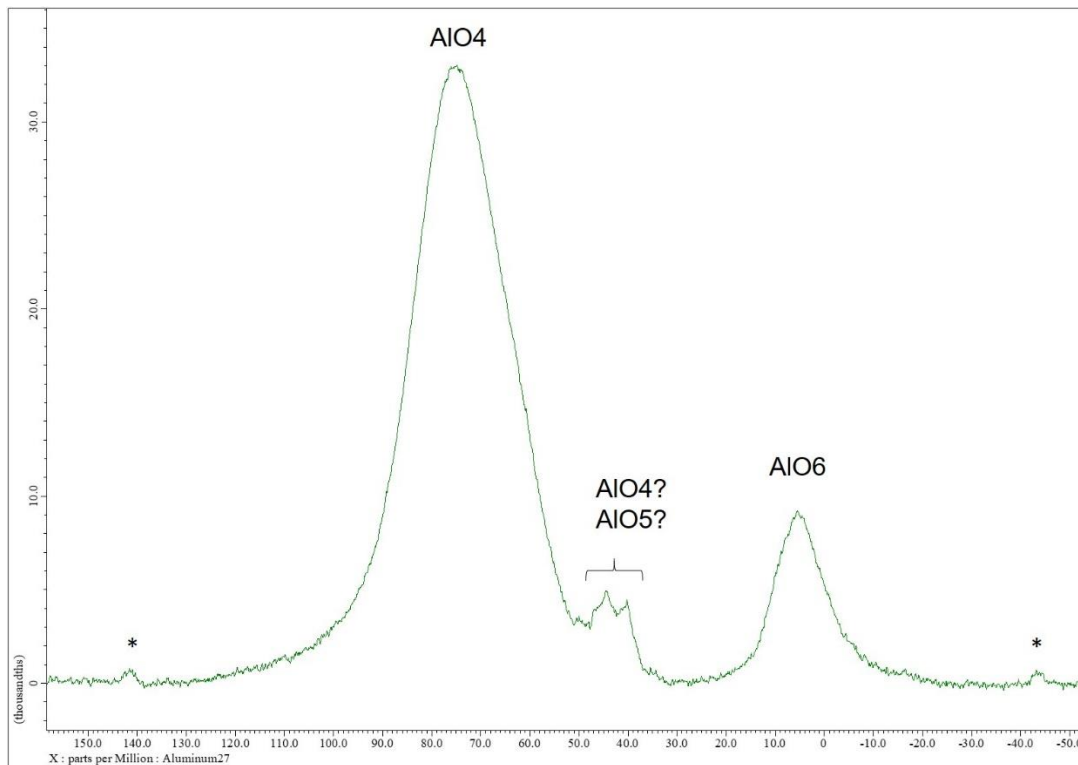


Abb. 70: ^{27}Al MAS Spektrum des mit AlPO_4 gehärteten Wasserglases
 Rotationsfrequenz: 12kHz; Resonanzfrequenz: 130,3 MHz; 250 Scans
 Rotationsseitenbanden sind mit * gekennzeichnet

4.2.2.3 ^{11}B MAS

Das ^{11}B MAS Spektrum des mit BPO_4 gehärteten Wasserglases zeigt zwei Signale (Abb. 71). Neben einem schmalen Signal mit Maximum bei -2,9 ppm zeigt sich im Bereich von -15 bis -5 ppm ein breites kleineres Signal. Diese können nach Gan et al., die diese chemische Verschiebung von Bor in silikatischen Gläsern mit Alkali- und Phosphoranteil fanden, Bor mit unterschiedlicher Koordination zugeordnet werden [GAN94]. So kann das Signal bei -2,9 ppm mit tetragonal koordiniertem BO_4 und das verbreiterte Signal mit Zentrum -9 ppm mit einem Bor trigonaler Koordination BO_3 korreliert werden.

Zu eventuell noch vorhandenen Resten an nicht umgesetzten BPO_4 kann hier jedoch keine Aussage getroffen werden, da die hierfür typische chemische Verschiebung mit einem Maximum bei -6 ppm in das breite B(III) Signal fällt und damit möglicherweise überlagert wird.

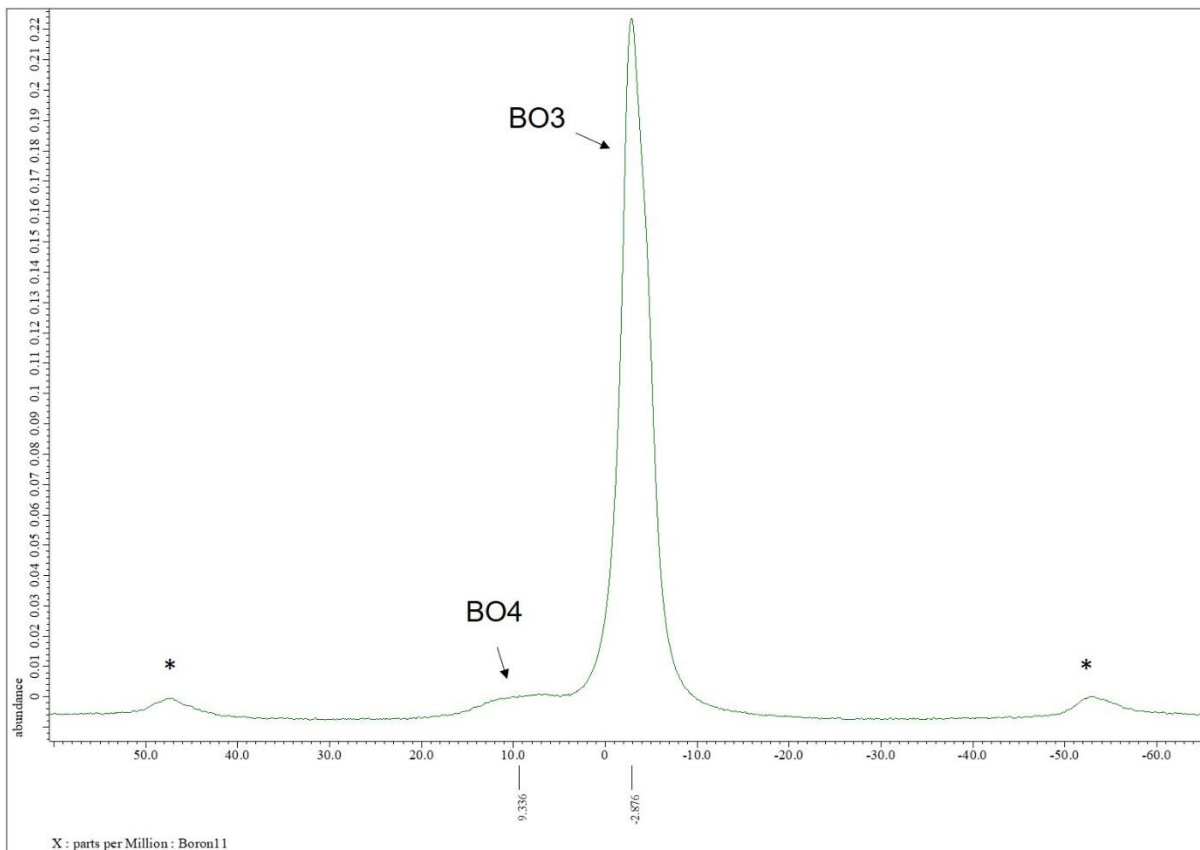


Abb. 71: ^{11}B MAS Spektrum des mit BPO_4 gehärteten Wasserglases
 Rotationsfrequenz: 8kHz; Resonanzfrequenz: 160,4 MHz; 444 Scans
 Rotationsseitenbanden sind mit * gekennzeichnet

4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie des Gefüges der Gesamtversätze nach Aushärtung

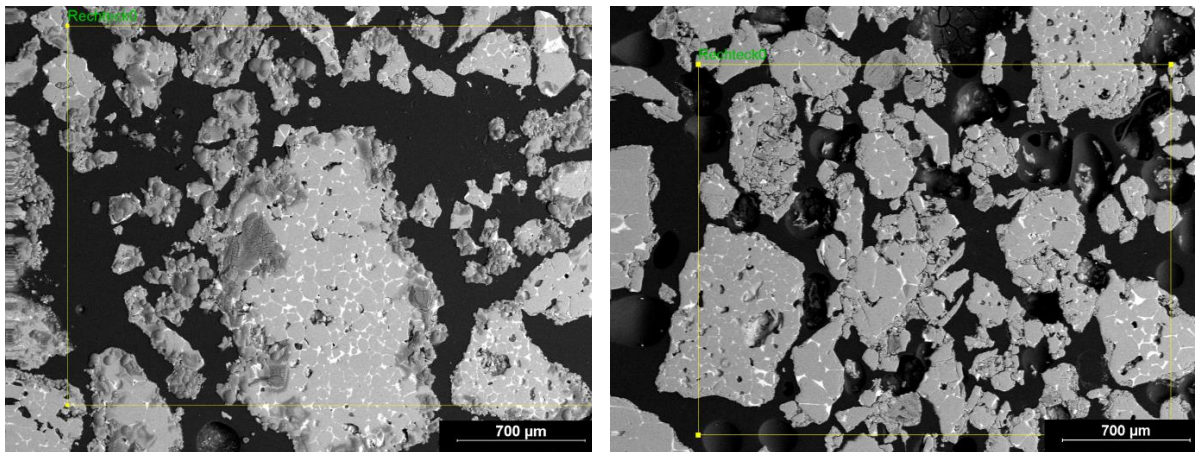
In den durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Gefüges der Gesamtversätze MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter nach der Aushärtung wurde die Elementverteilung mittels EDX gemessen. Bor liegt aufgrund seines geringen Atomgewichts an der Nachweisgrenze dieser Messmethode. Da zusätzlich der Boranteil in der Rezeptur sehr gering ist, kann es mit der angewandten Analytik nicht mehr sicher nachgewiesen werden und wird daher in den folgenden Tabellen und Abbildungen nicht berücksichtigt.

Die Konzentration des zugegebenen Härterers sowie die Temperatur während der Aushärtung führen nicht zu sichtbaren Änderungen der bildlichen Darstellung der Gefüge. Im Folgenden werden daher nur exemplarisch die Proben bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ mit einem

Härteranteil von 30 Masse-% gezeigt, da die höheren Phosphat-Mengen sicherer halbquantitativ mittels EDX bestimmt werden können.

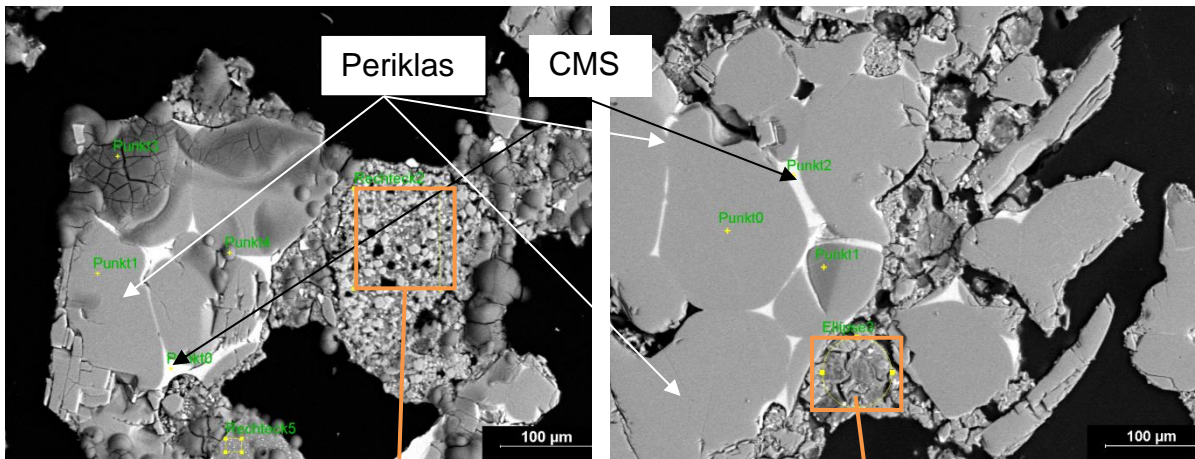
Die Übersichtsaufnahmen der Gesamtversätze beider Phosphathärter bei 50-facher Vergrößerung (Abb. 72 a und b) zeigen ein durch die Anschliff-Präparation stark ausgebrochenes Gefüge. In den intakten Bereichen liegen Füllstoff als auch Reste der Bindephase nebeneinander vor. Beiden Proben gemeinsam ist eine homogene, weiß erscheinende Phase in den Zwischenräumen der Füllstoff-Körner, wie in den Aufnahmen in Abb. 72c –d zu sehen ist. Tab. 11 zeigt anhand von je zwei beispielhaften EDX-Analysen von unterschiedlichen Stellen dieser Phase, dass deren Zusammensetzung im System CaO-MgO-SiO₂ (CMS) unabhängig vom verwendeten Härter etwa gleich ist.

An anderer Stelle im Gefüge unterscheiden sich die noch sichtbaren Reste der Bindephase bei den beiden verwendeten Härtern jedoch deutlich, wie die Detailaufnahmen in Abb. 72 e und f zeigen. Unter Verwendung des Aluminiumphosphat-Härter bildet sich eine stark inhomogene Phase aus, in der deutlich abgegrenzt Härterkörner innerhalb einer grauen, immer wieder durch rundliche Poren unterbrochenen, silikatischen Phase der Zusammensetzung SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅-Na₂O vorliegen (Tab. 12). Die mit BPO₄ gehärteten Proben weisen dagegen eine deutlich homogenere Bindephase auf, in der keine Härterkörner gefunden werden. Die silikatische Phase, die hier von eher länglichen Poren durchzogen wird, zeigt sich in unterschiedlichen Grauschattierungen, deren Zusammensetzung leicht schwankt (Tab. 13). Deutlich abgegrenzt von dieser stellt sich wieder eine Phase mit einer Zusammensetzung im System CaO-MgO-SiO₂ (CMS) dar.



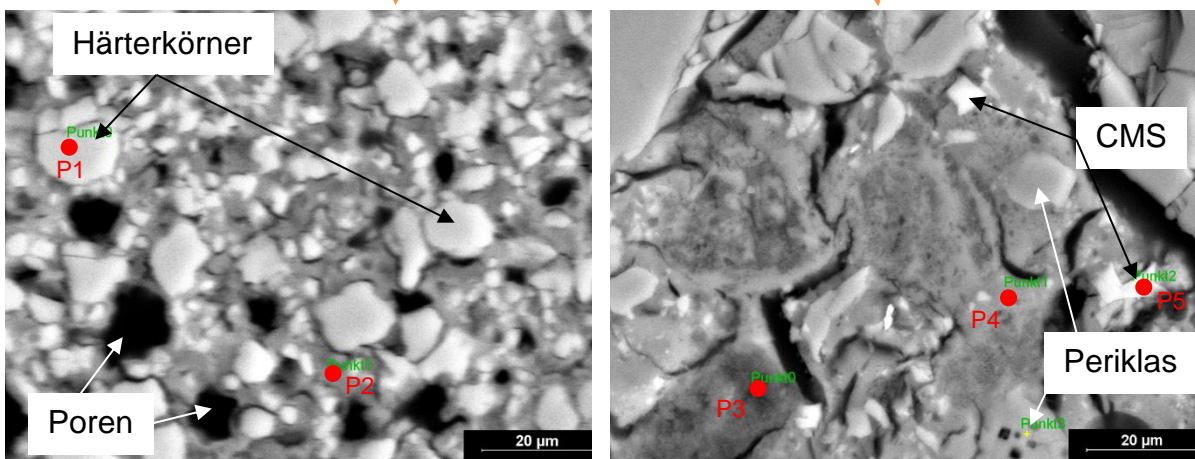
a) Gesamtversatz mit AIPO₄-Härter, Übersicht Gefüge

b) Gesamtversatz mit BPO₄-Härter, Übersicht Gefüge



c) Gesamtversatz mit AIPO₄-Härter, Übersicht Bindephase

d) Gesamtversatz mit BPO₄-Härter, Übersicht Bindephase



e) Gesamtversatz mit AIPO₄-Härter, Detail Bindephase

f) Gesamtversatz mit BPO₄-Härter, Detail Bindephase


Abb. 72: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge des Gesamtversatzes mit AIPO₄-Härter (links) und BPO₄-Härter(rechts)

Die Ergebnisse der EDX-Analysen in den gekennzeichneten Punkten finden sich in Tab. 11 – 13


Tab. 11: EDX-Analysen der weißen Phase zwischen den Füllstoff-Körnern (zu Abb. 72 c, d)

Probe		CaO	MgO	SiO ₂
		[Masse-%]	[Masse-%]	[Masse-%]
AlPO ₄	Messpunkt 1	40	25	37
	Messpunkt 2	39	24	37
BPO ₄	Messpunkt 1	37	26	37
	Messpunkt 2	22	25	44

Tab. 12: EDX-Analysen der Bindephase bei Härtung mit AlPO₄ (zu Abb. 72 c, e)

Probe: AlPO ₄		MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
		[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]
Messfläche		35	30	11		20
Messpunkt	Härterkorn		64			32
P1						
Messpunkt	Silikatphase		45	27	5	20
P2						

Tab. 13: EDX-Analysen der Bindephase bei Härtung mit BPO_4 (zu Abb. 72 d, f)

Probe: BPO_4	MgO	P_2O_5	SiO_2	Na_2O	CaO
	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]
Messfläche 	34	37	23	5	1
M.-pkt. Silikatphase dunkel P3		75	18		
M.-pkt. Silikatphase hell P4	9	49	32	9	
Messpunkt CMS P5	25	7	44		21

In ausgewählten Bereichen des Gefüges wurden Mappings zur Darstellung der Elementverteilung aufgenommen. Abb. 73 zeigt diese für eine mit AlPO_4 gehärtete Probe, bei der die Elemente Magnesium, Aluminium, Silizium, Phosphor und Calcium farblich dargestellt sind. Deutlich lässt sich der hauptsächlich aus MgO bestehende Füllstoff von der Bindephase unterscheiden. Diese wird durch das Vorhandensein von Si, Al und P geprägt. In den Zwickeln zwischen den Füllstoff-Körnern sind zudem die vorher beschriebenen CMS-Phasen sichtbar, die sich insbesondere aufgrund ihres Gehaltes an Calcium vom restlichen Gefüge abgrenzen.

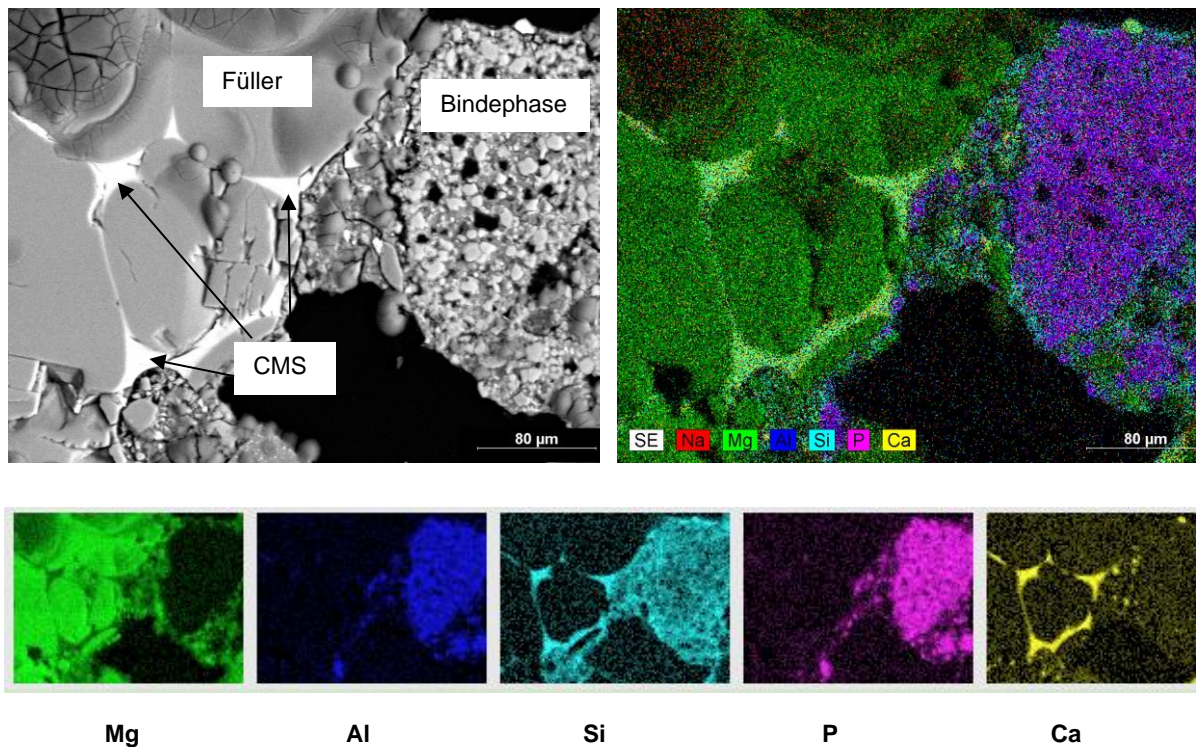


Abb. 73: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit AlPO_4

Die analoge Darstellung für eine mit BPO_4 gehärtete Probe zeigt Abb. 74. Aufgrund der guten Erkennbarkeit des Füllstoffs im überlagerten Rückstreuелеktronen-Bild wurde zur besseren Übersichtlichkeit auf das Einfärben des Elementes Magnesium verzichtet. Wieder kann an den Rändern und z.T. innerhalb der Füllstoffkörner die Phase CMS durch das Vorhandensein von Calcium identifiziert werden. Da Bor nicht darstellbar ist, sind in der Bindephase lediglich Silizium und Phosphor nachweisbar. Auffällig dabei ist, dass Phosphor nicht gleichmäßig über die gesamte Bindephase verteilt ist. Es finden sich Bereiche erhöhter Phosphorkonzentration, die in der Originaldarstellung als kompakte Strukturen zu erkennen sind, deren Ränder mit der übrigen Bindematrix eine Übergangszone bilden.

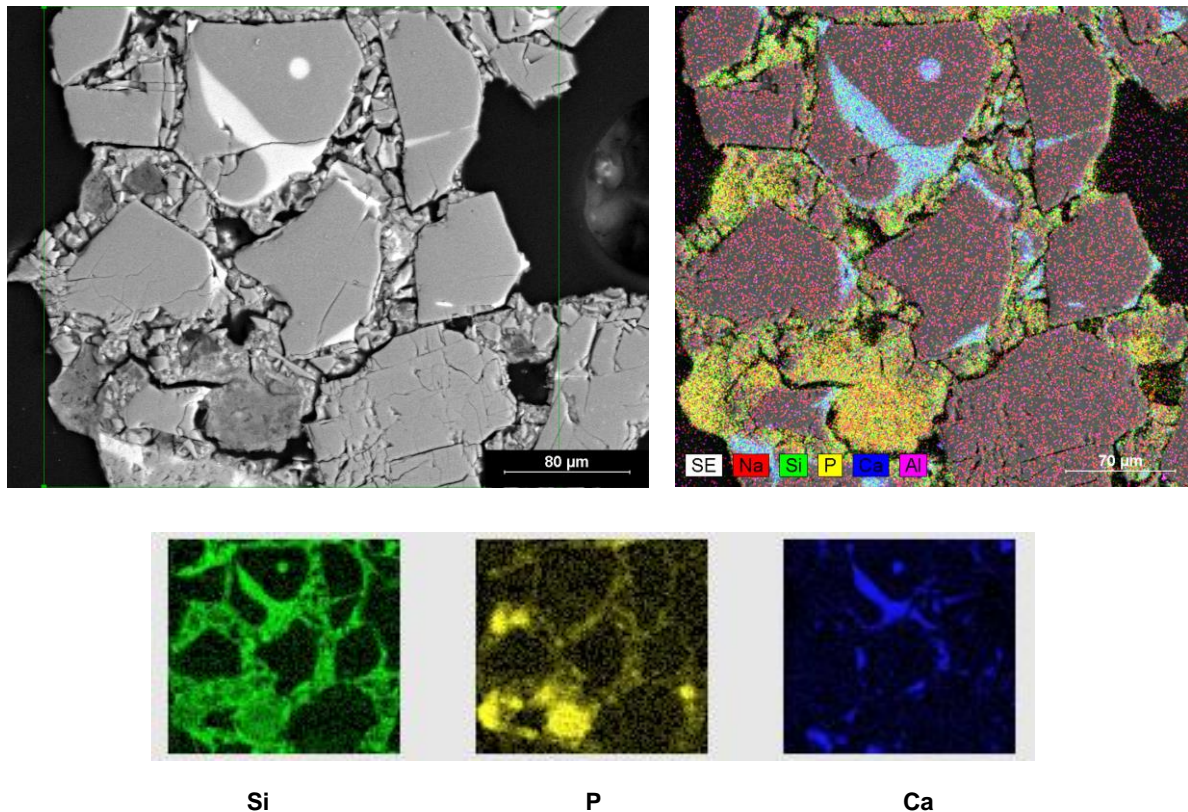


Abb. 74: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit BPO_4

4.3 Hochtemperatureigenschaften

4.3.1 Bestimmung der Thermischen Längenänderung mittels Dilatometrie

4.3.1.1 System Alkalisilikat - Phosphathärter

Die thermische Längenänderung beim Aufheizen unterscheidet sich bei den mit AlPO_4 gehärteten Proben erheblich von den Proben mit BPO_4 -Zusatz. Zusätzlich ist eine Abhängigkeit von den jeweiligen Härteranteilen zu beobachten, weshalb in Abb. 75 die 10 Masse-% und 30 Masse-%-Proben beider Härterarten bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ gegenübergestellt sind. Markante Längenänderungen sind in der Abb. mit ihren jeweils zugeordneten Temperaturen hervorgehoben. Die Proben mit 20 Masse-% Härterzusatz werden in den späteren Diagrammen zum Temperatureinfluss gezeigt. Bei der mit 10 Masse-% Borphosphat gehärteten Probe kommt es zu Beginn zu einer starken Längenabnahme. Diese Schwindung wird ab etwa $T = 230^\circ\text{C}$ geringer, sodass der Kurvenverlauf eine markante Stufe abbildet. Ab rund $T = 550^\circ\text{C}$ kommt es erneut zu einer

sehr starken Längenabnahme bis diese bei Temperaturen um $T = 580^\circ\text{C}$ so groß wird, dass die Messgrenze erreicht wird (dies macht sich durch den exakt gleichbleibenden Wert bemerkbar, siehe Pfeile). Eine Erhöhung der Härterzugabe führt dazu, dass die Längenabnahme weniger stark und gleichzeitig gleichförmiger verläuft, sodass ab 30 Masse-% Borphosphat die in der 10 Masse-%-Messung erkennbaren Stufen kaum noch festzustellen sind. Aufgrund der leicht geringeren Schwindung wird die Messgrenze erst bei $T = 670^\circ\text{C}$ erreicht.

Im Falle der AlPO_4 -Proben ist nach einer Aushärtedauer von $t = 48$ Stunden dagegen das gesamte Temperaturintervall darstellbar. Nur die 10 Masse-%-Probe bildet eine Ausnahme, da bereits zu Beginn der Messung eine so hohe Längenabnahme erfolgt, dass die Messgrenze erreicht wird. Die anfängliche Schwindung der 30 Masse-%-Proben verläuft identisch mit derjenigen der Borphosphat-Proben. Ab etwa $T = 160^\circ\text{C}$ kommt es jedoch zu einem starken Anstieg der Kurve. Diese Dehnung tritt nur in einem engen Temperaturbereich auf. Ab etwa $T = 250^\circ\text{C}$ ist wieder eine kontinuierliche leichte Schwindung der Proben zu beobachten, die ab $T = 600^\circ\text{C}$ nochmals verstärkt wird. Die zwischenzeitliche starke Dehnung führt dazu, dass auch für die Probe mit 10 Masse-% AlPO_4 nochmals ein Signal aufgenommen werden kann. Der Graph der thermischen Längenänderung beschreibt somit den grundsätzlichen Verlauf, den auch die 30 Masse-%-Probe aufwies.

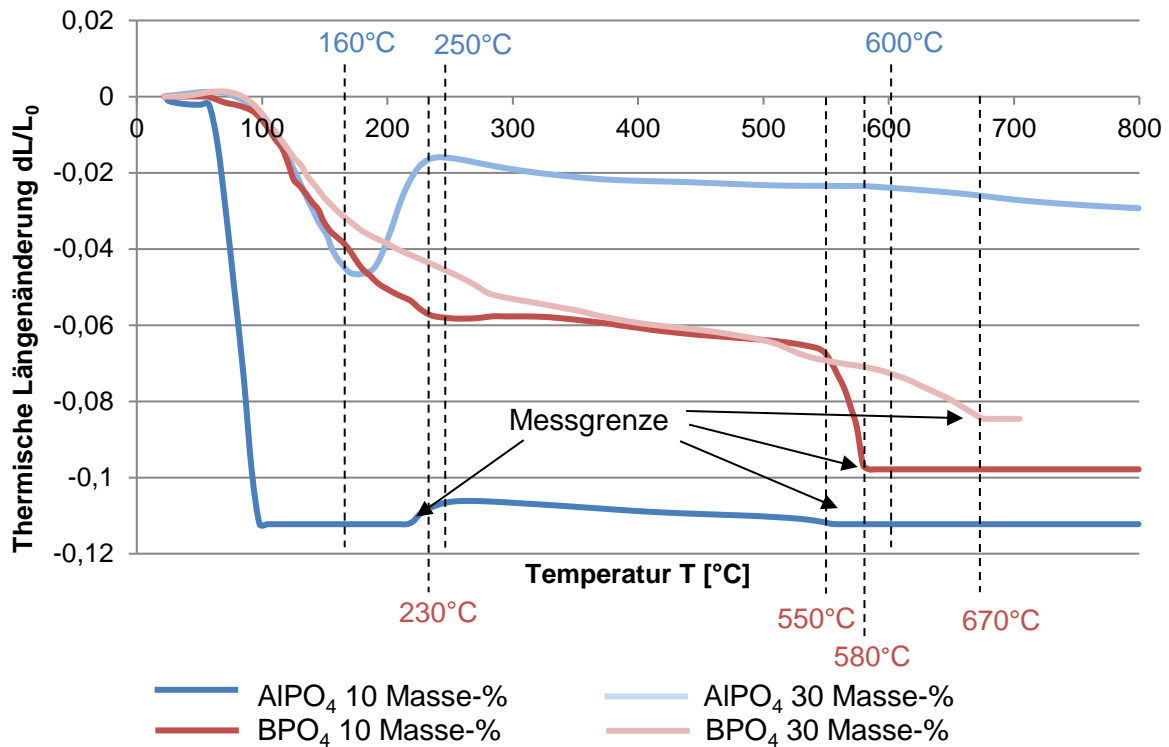


Abb. 75: Temperaturabhängige Längenänderungen der reinen Bindephase bei Härtung mit 10 Masse-% und 30 Masse-% AIPO₄- und BPO₄-Zusatz, T_A = 25°C

Um auch bei den BPO₄-Rezepturen den höheren Temperaturbereich darstellen zu können, wurden deren gehärtete Proben für weitere 24 Stunden bei T = 110°C getrocknet und anschließend mittels Dilatometer gemessen. Das Ergebnis zweier solcher Messungen zeigt Abb. 76. Die Proben mit 20 Masse-% BPO₄-Zusatz mit den Aushärtungstemperaturen von T_A = 25°C und T_A = 45°C sind deshalb gegenübergestellt, um auch den Einfluss der Aushärtungstemperatur aufzuzeigen.

Die Schwindung der Proben setzt hier erst ab etwa T = 150°C ein und verläuft bis T = 270°C gleichmäßig, bevor die bei T_A = 25°C gehärtete Probe eine Stufe, wie bereits zuvor für BPO₄ beschrieben, durchläuft. Die Erhöhung der Aushärtetemperatur hat hier den gleichen Einfluss wie eine Zunahme des Härteranteils und führt dazu, dass die Schwindung geringer ausfällt und die Stufe im Verlauf abgeschwächt wird. Ab T = 530°C kommt es zu einer erneuten sehr starken Längenabnahme der Probe für T_A = 25°C. Die T_A = 45°C Probe zeigt hier dagegen wieder analog zum Verhalten bei Erhöhung des Härteranteils eine weniger starke Schwindung. Die vorangegangene Trocknung ermöglicht das Messen bis in einen höheren Temperaturbereich, sodass nun nochmals ein deutlicher Knick der T_A = 25°C- Messkurve bei T = 620°C sichtbar

wird. Ab hier verläuft die Schwindung weniger stark. Im selben Temperaturbereich zeigt auch die Probe für $T_A = 45^\circ\text{C}$ eine kurze Stufe gleichbleibender Länge in ihrem sonst stark abfallenden Graphen. Die Längenabnahme ist nun so ausgeprägt, dass sie die Schwindung der Probe bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ übertrifft. Für beide Proben wird anschließend wiederum die Messgrenze erreicht.

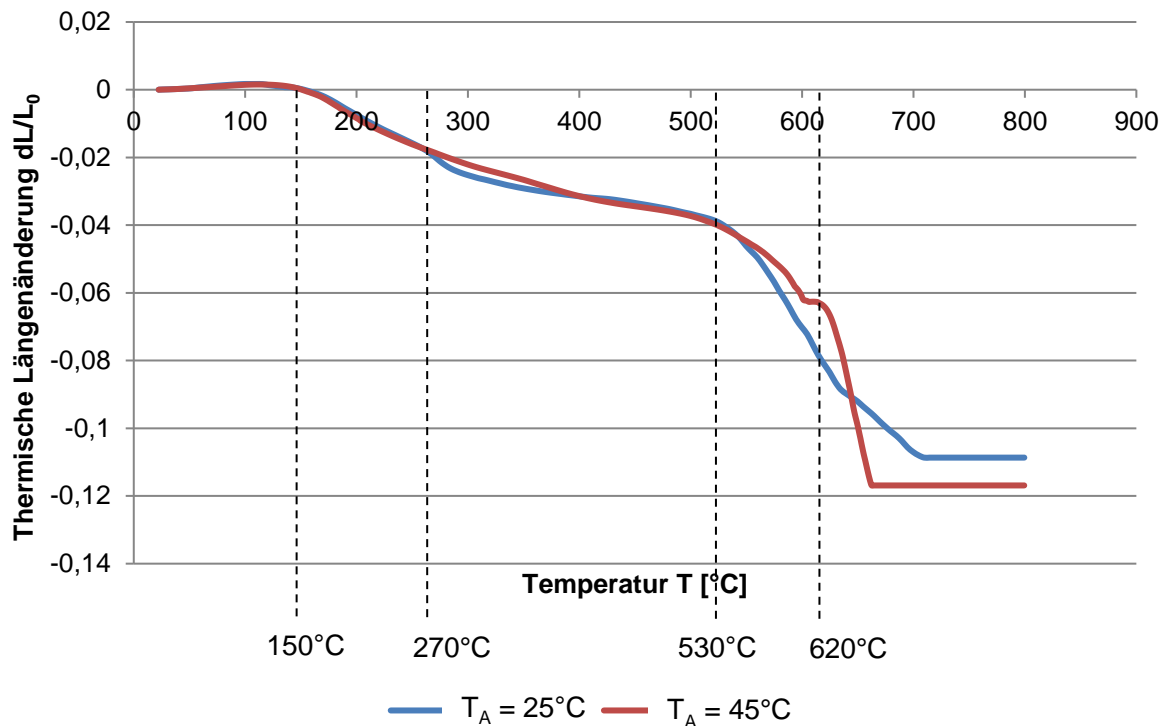


Abb. 76: Temperaturabhängige Längenänderungen der reinen Bindephase bei Härtung mit 20 Masse-% BPO₄, $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ mit zusätzlicher Trocknung bei $T = 110^\circ\text{C}$

Auch für die mit Aluminiumphosphat gehärteten Proben zeigt sich eine Abhängigkeit der thermischen Längenänderung bei Aufheizen von T_A , dargestellt in Abb. 77 am Beispiel der Proben mit 20 Masse-% Härterzusatz. Wie zuvor für die 30 Masse-%-Probe beschrieben, zeigen auch diese zunächst eine starke Schwindung, gefolgt von einer Längenzunahme bis etwa $T = 250^\circ\text{C}$. Die höhere T_A äußert sich in einer stärkeren anfänglichen Schwindung der Probe bei $T_A = 45^\circ\text{C}$. Auch bei der nachfolgenden Dehnung bleibt sie unterhalb der Ausmaße der $T_A = 25^\circ\text{C}$ -Probe. Die erneute Längenabnahme oberhalb von $T = 250^\circ\text{C}$ mit dem darauffolgenden leichten Plateau verläuft für beide Proben zunächst gleichförmig. Die sich daran anschließende verstärkte Schwindung setzt bei der $T_A = 25^\circ\text{C}$ -Probe früher ein.

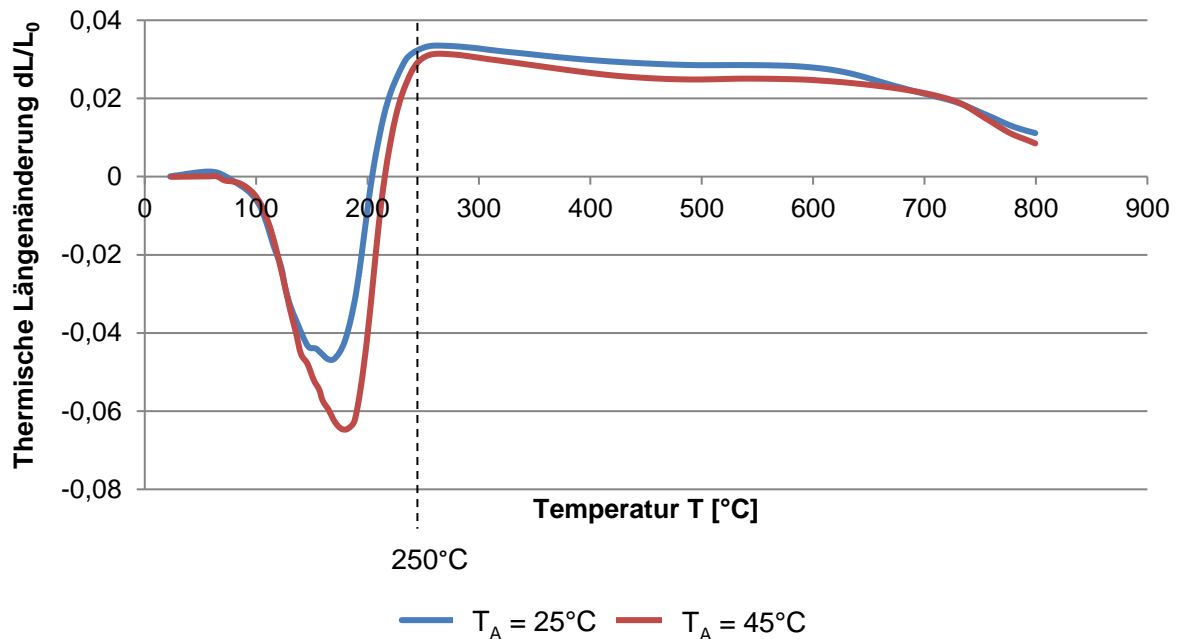


Abb. 77: Temperaturabhängige Längenänderungen der reinen Bindephase bei Härtung mit 20 Masse-% AlPO_4 , $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$

4.3.1.2 Gesamt-System MgO -Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter

Für die thermische Längenänderung der Gesamtversätze beider Härtersysteme ist sowohl eine Abhängigkeit vom Anteil des eingesetzten Härters als auch von der Temperatur während der Aushärtung festzustellen. Der Einfluss der Härterkomponente sowie des Härteranteils wird in Abb. 78 a-c dargestellt. Sie zeigt die Ergebnisse der bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ mit BPO_4 bzw. AlPO_4 unterschiedlichen Anteils gehärteten Proben. Als Referenz dienen Proben aus Füllstoff und Wasserglas ohne Härter, die jeweils unter denselben Bedingungen hergestellt wurden.

Die temperaturabhängige Änderung der Länge ist sowohl für die Referenz als auch die Proben mit Härter sehr ähnlich. Zu Beginn erfolgt eine starke Schwindung des Materials (Abb. 78 (I)), an die sich ab Temperaturen von $120^\circ\text{C} \leq T \leq 140^\circ\text{C}$ eine Dehnung (Abb. 78 (II)) bis fast zurück zur Ausgangslänge anschließt. Kurz vor Erreichen von $T = 600^\circ\text{C}$ flacht die Dilatometerkurve langsam ab. Ab hier zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Versätzen (Abb. 78 (III)).

Bei der Referenzprobe kommt es zu einer erneuten starken Längenabnahme bis zu einer Temperatur von etwa $T = 680^\circ\text{C}$. Währenddessen wird jedoch in einem kurzen

Temperaturintervall eine leichte Dehnung beobachtet, deren Maximum bei einer Temperatur $T_M = 620^\circ\text{C}$ liegt.

Unter Verwendung von 10 Masse-% Härter, unabhängig davon ob AlPO_4 oder BPO_4 , kommt es nach dem Abflachen der Dilatometerkurve zu einer raschen starken Ausdehnung der Proben, deren Beginn mittels Tangentenkonstruktion als Onset beschrieben werden kann (BPO_4 : $T_{\text{Onset}} = 599^\circ\text{C}$ und AlPO_4 : $T_{\text{Onset}} = 610^\circ\text{C}$). Dieser Ausdehnung schließt sich eine starke Schwindung an, sodass ein Peak entsteht, dessen Maximum bestimmt wird (BPO_4 : $T_{\text{Peak}} = 618^\circ\text{C}$ und AlPO_4 : $T_{\text{Peak}} = 623^\circ\text{C}$). Auffällig ist, dass die Maxima dieser raschen Längenänderung bei beiden Härtern etwa mit dem Maximum der kurzzeitigen Ausdehnung der Referenzprobe ($T_{\text{Peak}} = 620^\circ\text{C}$) zusammenfallen. Die auffällige Längenänderung knapp oberhalb $T = 600^\circ\text{C}$ wird im Gegensatz zum übrigen Verlauf durch den Einfluss des Härters und dessen Anteil bestimmt. Bei Erhöhung des Härteranteils auf 20 Masse-% wird der beobachtete Peak, der durch die rasche Abfolge von Dehnung und Schwindung charakterisiert ist, beim AlPO_4 -Härter deutlich verstärkt. Bei Verwendung von Borphosphat verhält es sich jedoch Gegenteilig. Wie bei der Referenz ist eine starke Schwindung zu beobachten, in deren Verlauf eine leichte Schulter mit einem Maximum bei $T_{\text{Peak}} = 611^\circ\text{C}$ zu erkennen ist. Auch diese leichte Dehnung der Borphosphat-Proben verschwindet jedoch bei weiterer Erhöhung des Härteranteils auf 30 Masse-%. Bei 30 Masse-% AlPO_4 -Härter kommt es ähnlich wie bei Proben mit 20 Masse-% Härterzusatz wieder zu einem deutlichen Peak. Vor diesem ist nun jedoch ebenfalls eine Schwindung zu erkennen, die parallel zu derjenigen der Borphosphat-Versätze verläuft. Hinsichtlich der Lage des Peaks, ist bei Erhöhung des AlPO_4 -Anteils eine Verschiebung sowohl seines Beginns (Onset) als auch seines Maximums zu höheren Temperaturen zu beobachten, wie anhand von Tab. 14 gezeigt wird.

Das Verhalten der Proben im höheren Temperaturbereich ab etwa $720^\circ\text{C} \leq T \leq 760^\circ\text{C}$ nach dem Ende der starken Schwindung ist wieder unabhängig von Härterart und -anteil (Abb. 78 (IV)). Hier kommt es erneut zu einer thermischen Dehnung deren Graph parallel zu dem der Dehnung im Bereich von $120 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ verläuft.

Tab. 14: T_{Onset} und T_{Peak} für die verschiedenen Rezepturen bei $T_A = 25^\circ\text{C}$
 Kennzeichnung n.v. = nicht vorhanden

Probe		T_{Onset}	T_{Peak}
$T_A = 25^\circ\text{C}$		[$^\circ\text{C}$]	[$^\circ\text{C}$]
Referenz		n.v.	620
AIPO₄	10 Masse-%	610	623
	20 Masse-%	622	644
	30 Masse-%	637	654
BPO₄	10 Masse-%	599	618
	20 Masse-%	n.v.	611
	30 Masse-%	n.v.	n.v.

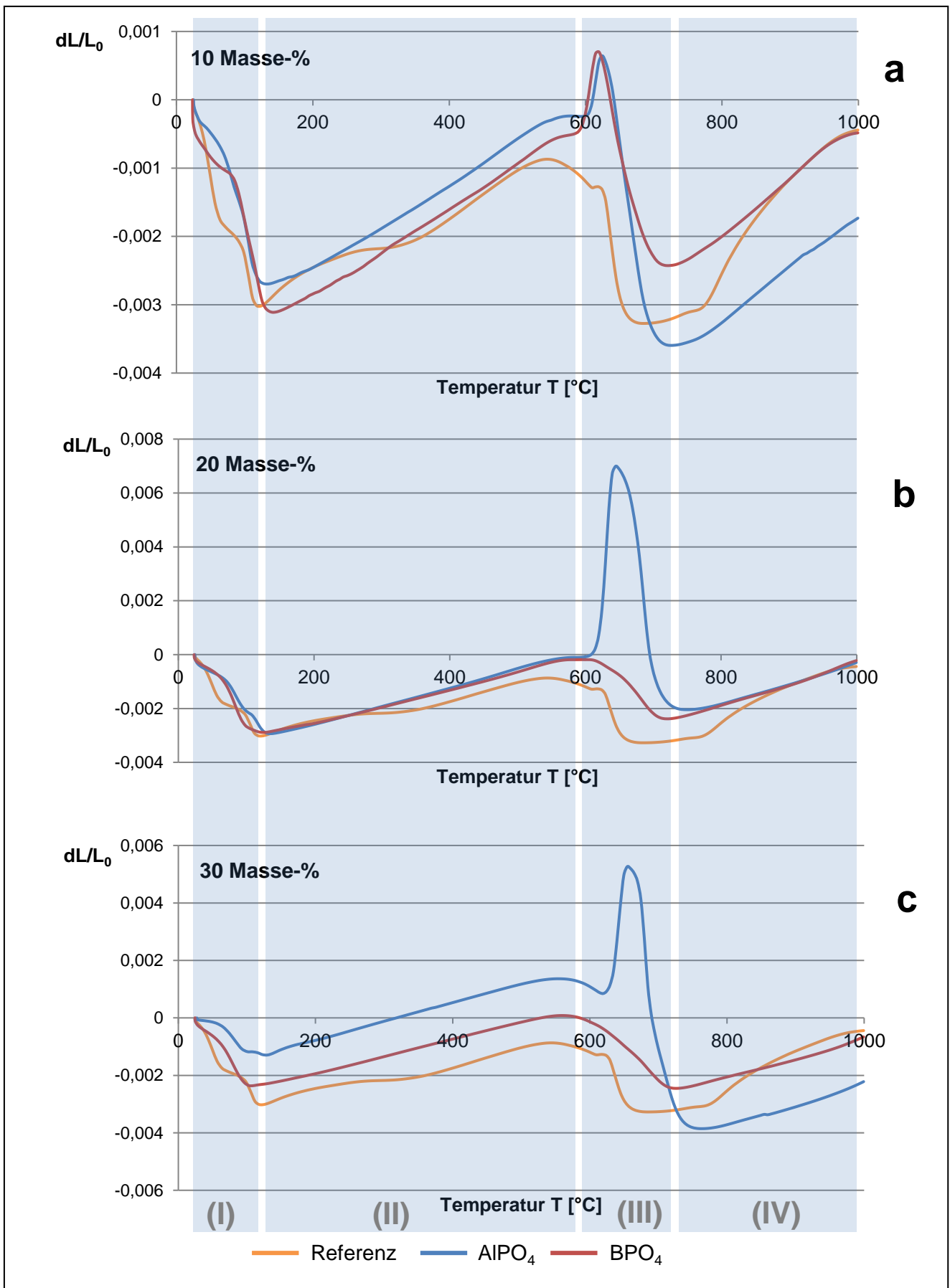


Abb. 78: Einfluss des Härteranteils auf die thermische Längenänderung dL/L_0 für Proben des Gesamtsystems MgO-Füller – Alkalisilikat und $AlPO_4$ - bzw. BPO_4 -Härter

Um die Effekte der mit Temperaturbeaufschlagung auftretenden Längenänderung auf ihre Reversibilität zu überprüfen, wurden Proben einem doppelten Aufheizzyklus mit zwischenzeitlichem Abkühlen auf Raumtemperatur ausgesetzt. Abb. 79 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen exemplarisch anhand der Proben mit 20 Masse-% Härteranteil und $T_A = 25^\circ\text{C}$. Unabhängig von der Art des Härters ist für die Versätze nach der ersten Aufheizphase nur eine lineare gleichmäßige Schwindung beim Abkühlen sowie eine gleichfalls lineare thermische Dehnung beim erneuten Aufheizen festzustellen. Unabhängig vom verwendeten Phosphat verlaufen diese Schwindung und Dehnung beider Rezepturen deckungsgleich.

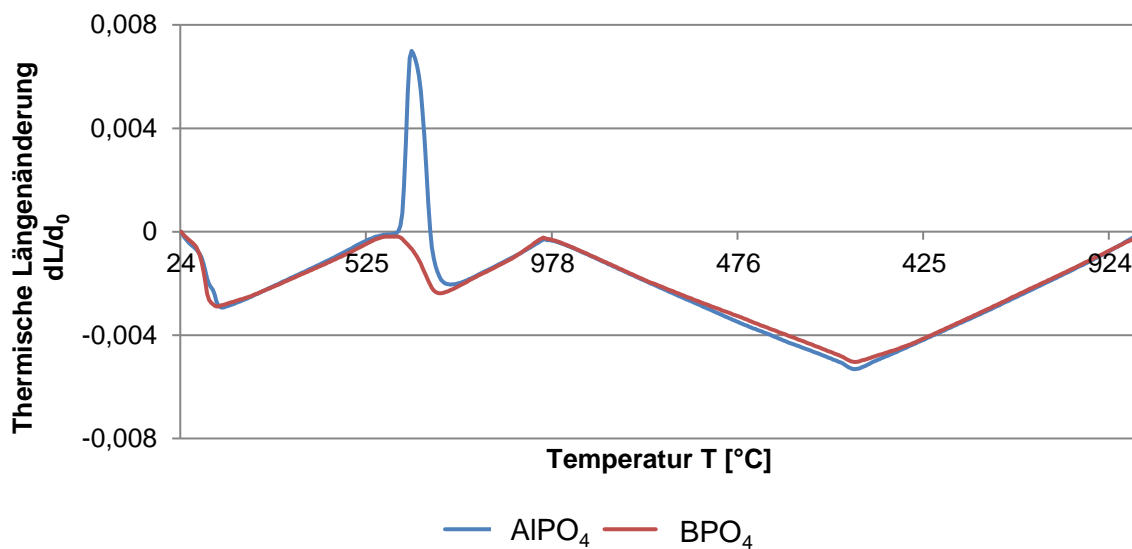


Abb. 79: Thermische Längenänderung bei doppelten Aufheizzyklus
für mit 20 Masse-% AlPO₄ bzw. BPO₄ gehärtete Gesamtversätze

Neben der Abhängigkeit der Längenänderung vom Härter und seinem Anteil ist weiterhin ein Einfluss der Aushärtungstemperatur T_A feststellbar. Wesentliche Unterschiede weisen bereits die Proben ohne Härter auf, wie in Abb. 80 a anhand der Gegenüberstellung der Referenzmessungen einer Aushärtungstemperatur von $T_A = 25^\circ\text{C}$ und $T_A = 45^\circ\text{C}$ gezeigt wird. Je höher die Temperatur während der Präparation der Proben, umso geringer wird die Schwindung im Anfangsbereich (Abb. 80 (I)), bis sie im Falle der Referenz bei $T_A = 45^\circ\text{C}$ völlig verschwindet. Der darauffolgende Kurvenverlauf (Abb. 80 (II) und (III)), inklusive der kleinen Schulter während der zweiten Schwindungsphase, verläuft für alle Aushärtungstemperaturen parallel. Das Maximum

der Schulter wird jedoch mit zunehmender Aushärtungstemperatur zu kleineren Temperaturen verschoben ($T_{\text{Peak}} = 620^{\circ}\text{C}$ bei $T_{\text{A}} = 25^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Peak}} = 611^{\circ}\text{C}$ bei $T_{\text{A}} = 45^{\circ}\text{C}$). Nach diesem Peak wird die Schwindung mit steigender T_{A} verstärkt.

Diese Zunahme der Schwindung nach dem Peak sowie die abnehmende Schwindung im Anfangsbereich der Messung werden auch bei den mit Phosphat gehärteten Proben bei Erhöhung von T_{A} festgestellt. Zusätzlich kommt es zu größeren Abweichungen des oberhalb $T = 600^{\circ}\text{C}$ beobachteten Peaks. Dies wird in Abb. 80 b und c anhand der Gegenüberstellung von bei $T_{\text{A}} = 25^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{A}} = 45^{\circ}\text{C}$ ausgehärteten Proben mit 20 Masse-% AlPO_4 (b) bzw. BPO_4 (c) deutlich. Eine Erhöhung der Aushärtungstemperatur führt bei beiden Härtern zu einer Verstärkung der Längenzunahme und somit der Peakhöhe. Diese ist bei der BPO_4 -Probe so stark, dass die vorherige Schulter nun tatsächlich als Peak erkennbar ist. Auch die Lage des Peak-Maximums verändert sich. Bei Verwendung von AlPO_4 wird das Maximum mit Temperaturerhöhung zu niedrigeren Temperaturen verschoben ($T_{\text{Peak}} = 644^{\circ}\text{C}$ bei $T_{\text{A}} = 25^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Peak}} = 639^{\circ}\text{C}$ bei $T_{\text{A}} = 45^{\circ}\text{C}$), wohingegen es sich bei BPO_4 umgekehrt verhält ($T_{\text{Peak}} = 611^{\circ}\text{C}$ bei $T_{\text{A}} = 25^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{Peak}} = 629^{\circ}\text{C}$ bei $T_{\text{A}} = 45^{\circ}\text{C}$).

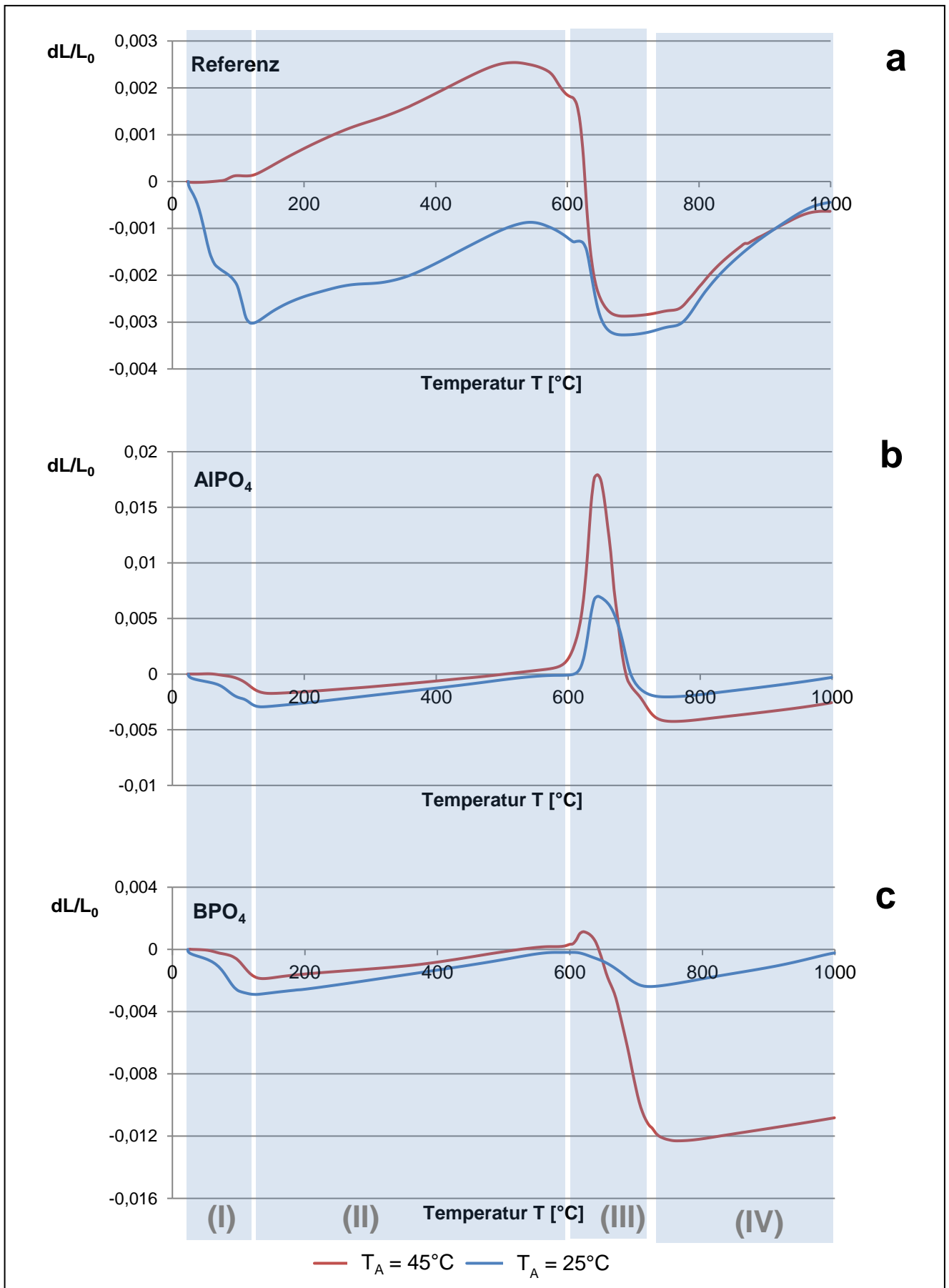


Abb. 80: Einfluss von T_A auf die thermische Längenänderung dL/L_0 , gezeigt an Referenzproben ohne Härter und Proben mit 20 Masse-% AlPO_4 bzw. BPO_4

4.3.2 Thermoanalytische Messungen

4.3.2.1 System Alkalisilikat - Phosphathärter

Bei Aufheizen der untersuchten Bindephasen aus Alkalisilikat und Phosphathärter auf die Anwendungstemperatur von $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ergeben sich in der Differentialthermoanalyse ähnliche Kurvenverläufe der Proben beider Härter, dargestellt in Abb. 81 am Beispiel der 10 Masse-%- und 30 Masse-%-Proben mit $T_A = 25^{\circ}\text{C}$. Nach einem Anstieg der DTA-Kurve, die ihr Maximum etwa bei $T = 150^{\circ}\text{C}$ hat, kommt es zu einem stark exothermen Vorgang, der oberhalb von $T = 300^{\circ}\text{C}$ allmählich ausläuft. Im darauffolgenden Temperaturintervall bis rund $T = 800^{\circ}\text{C}$ verläuft die DTA-Kurve relativ konstant, bis auf ein endothermes Maximum bei $T = 600^{\circ}\text{C}$. Weiteres Erwärmen führt zu einem immer ausgeprägteren endothermen Verhalten der Bindephase bis das Signal um $T = 1400^{\circ}\text{C}$ einen nahezu konstanten Wert erreicht. Diese Folge entspricht auch analog dem Verlauf der DTA-Kurve des reinen Wasserglases. Die Minima und Maxima der Kurve sind jedoch im Falle dieser Referenz deutlich stärker ausgeprägt.

Während zwischen den beiden Härtern kaum Unterschiede festgestellt werden, wird der Kurvenverlauf jedoch deutlich von der Menge des jeweiligen zugegeben Härters beeinflusst. Bei beiden Phosphaten führt eine Erhöhung des Härteranteils zu einem insgesamt flacheren Verlauf der DTA-Kurve. Derselbe Effekt ist auch bei Erhöhung von T_A festzustellen, wie die Gegenüberstellung der Proben mit 20 Masse-% AlPO_4 -Zusatz bei $T_A = 25^{\circ}\text{C}$ und $T_A = 45^{\circ}\text{C}$ in Abb. 82 beispielhaft zeigt. Die entsprechenden Proben mit BPO_4 -Zusatz verhalten sich analog.

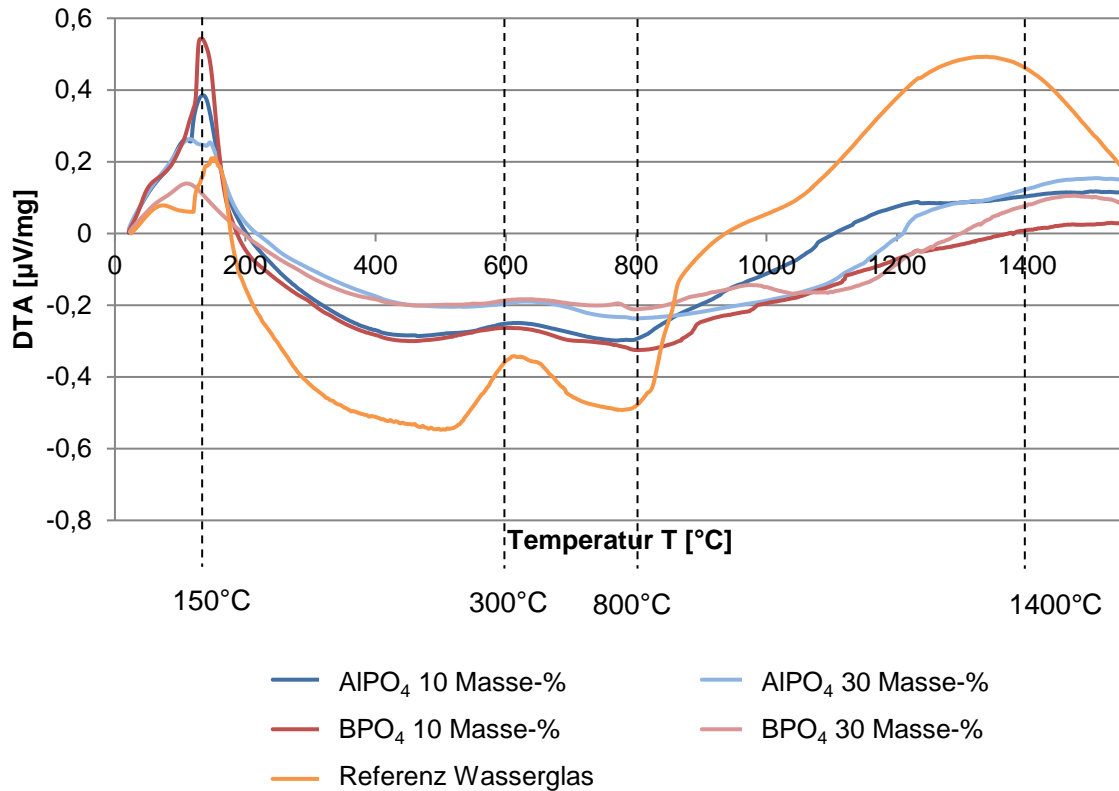


Abb. 81: Einfluss von Härterart und -anteil auf die Differential-Thermoanalyse DTA der Bindephase in Abhängigkeit der Temperatur,
 gezeigt anhand der Referenz sowie den Proben mit 10 und 30 Masse-% AlPO₄ bzw. BPO₄ für T_A = 25°C

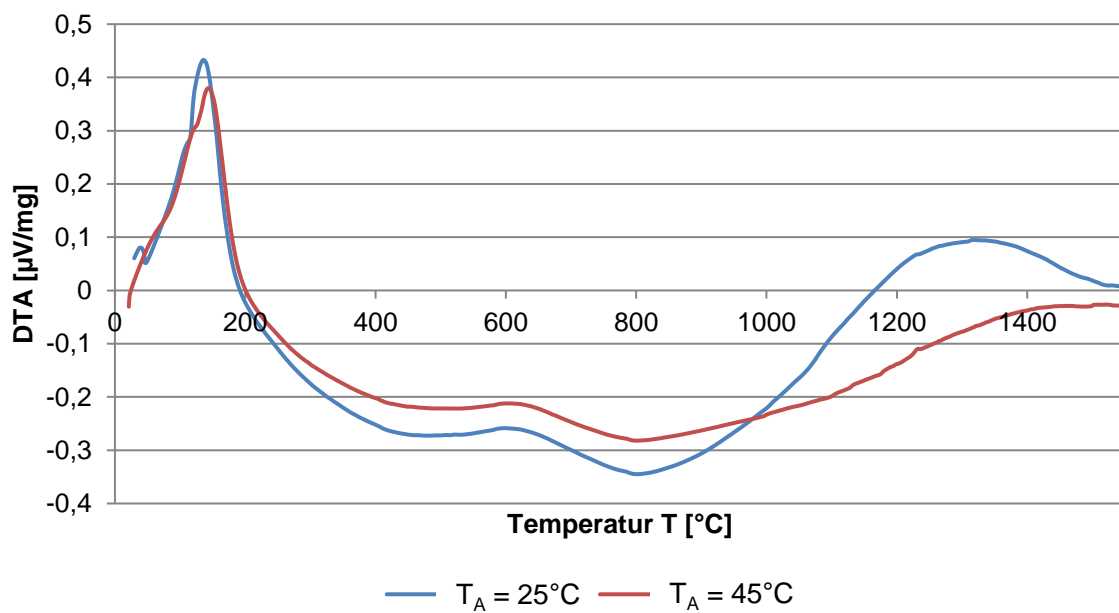


Abb. 82: Einfluss von T_A auf die Differential-Thermoanalyse DTA der Bindephase in Abhängigkeit der Temperatur,
 gezeigt anhand der mit 20 Masse-% AlPO₄ gehärteten Proben

Die thermoanalytischen Messungen aller Versatzrezepturen sowie der Referenz an reinem Wasserglas zeigen eine starke Masseabnahme bis etwa $T = 300^{\circ}\text{C}$, hier dargestellt anhand der 20 Masse-%-Proben beider Härter bei $T_A = 25^{\circ}\text{C}$ (Abb. 83). Der Betrag der Masseabnahme ändert sich in Abhängigkeit von der Art des Härter und dem Härteranteil sowie in Abhängigkeit von T_A . Umgerechnet auf den Gesamt-Wassergehalt der Probe (vgl. Kapitel 4.1.2) und unter Berücksichtigung der Masseabnahme während der Aushärtung, ergibt sich der Anteil des abgegebenen Wassers der Bindephase nach Temperaturintervall in Abb. 83b. Der Hauptteil des Wassers wird bei $T_A = 25^{\circ}\text{C}$ folglich im Bereich von $100^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$ abgegeben. Wie hoch dieser Anteil ist, richtet sich nach der bereits während der Aushärtung freigegebenen Wassermenge.

Oberhalb $T = 300^{\circ}\text{C}$ treten zunächst keine Masseänderungen mehr auf. Erst im Intervall von $1300^{\circ}\text{C} < T < 1550^{\circ}\text{C}$ wird wieder ein geringer Gewichtsverlust festgestellt, der sich je nach verwendetem Härter unterscheidet (s. Abb. 83c). Bei Zugabe des AlPO_4 ist die Masseabnahme nur gering und unabhängig vom Anteil des Härter. Im Falle der mit BPO_4 gehärteten Proben ist die Masseabnahme im Vergleich deutlich höher. Zudem kann mit Erhöhung des Härteranteils auch eine gesteigerte Masseabnahme festgestellt werden.

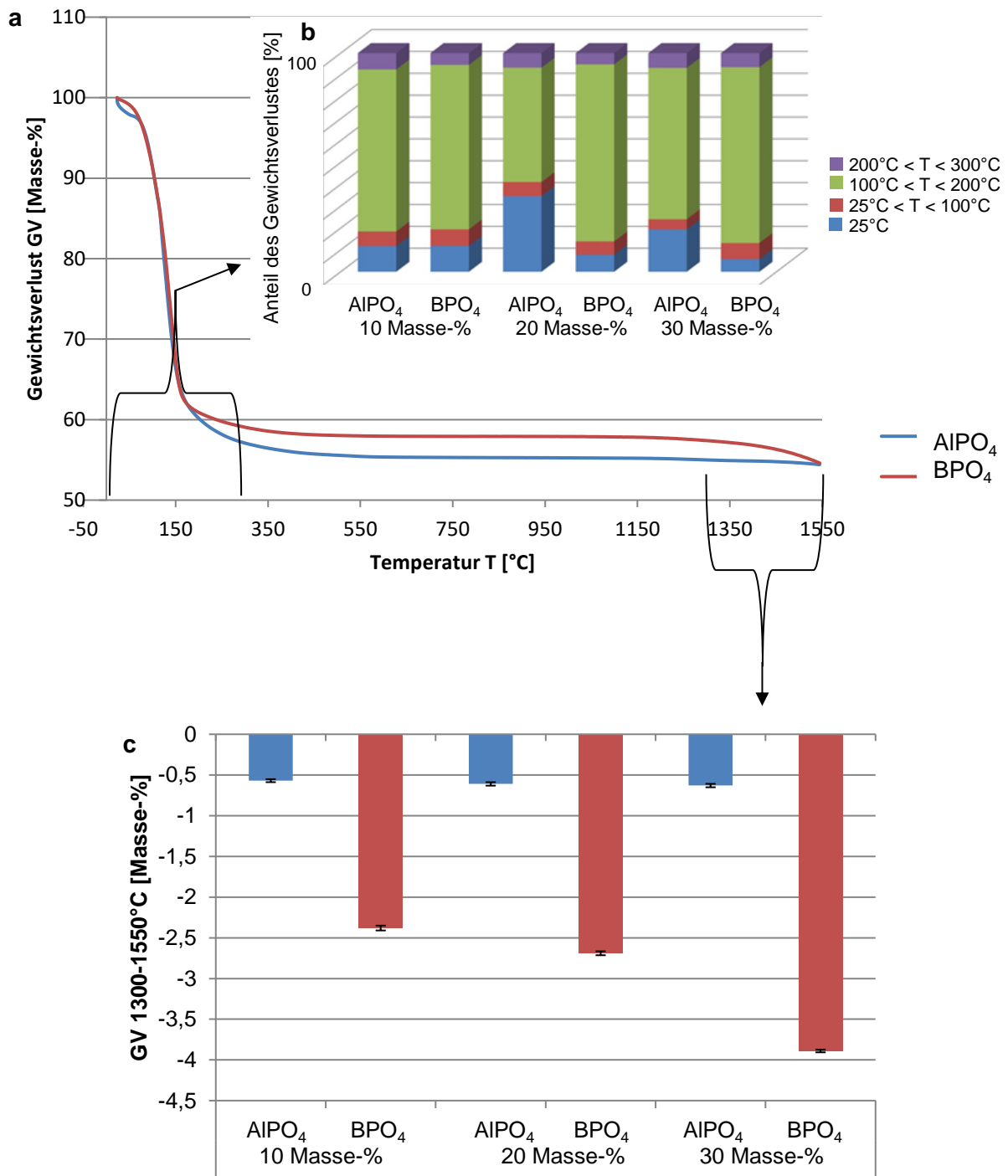


Abb. 83: Einfluss der Härterart auf den temperaturabhängigen Gewichtsverlust,
exemplarisch anhand der mit 20 Masse-% AIPO₄ bzw. BPO₄ bei T_A = 25°C gehärteten Proben

a) TG-Kurve gegen T

b) Anteil des Gewichtsverlustes (GV) in Abhängigkeit der Temperatur bis T = 300°C

c) Härtereinfluss auf den Gewichtsverlust (GV) von 1300°C < T < 1550°C

Der Vergleich mit Referenzmessungen der pulverförmigen Ausgangsstoffe zeigt, dass auch bei den reinen Härtern oberhalb von $T = 1300^\circ\text{C}$ bei Borphosphat eine höhere Gewichtsabnahme als bei Aluminiumphosphat auftritt (Abb. 84). Die TG-Signale von reinem BPO_4 und Bindephase mit BPO_4 -Zusatz verlaufen hier nahezu parallel.

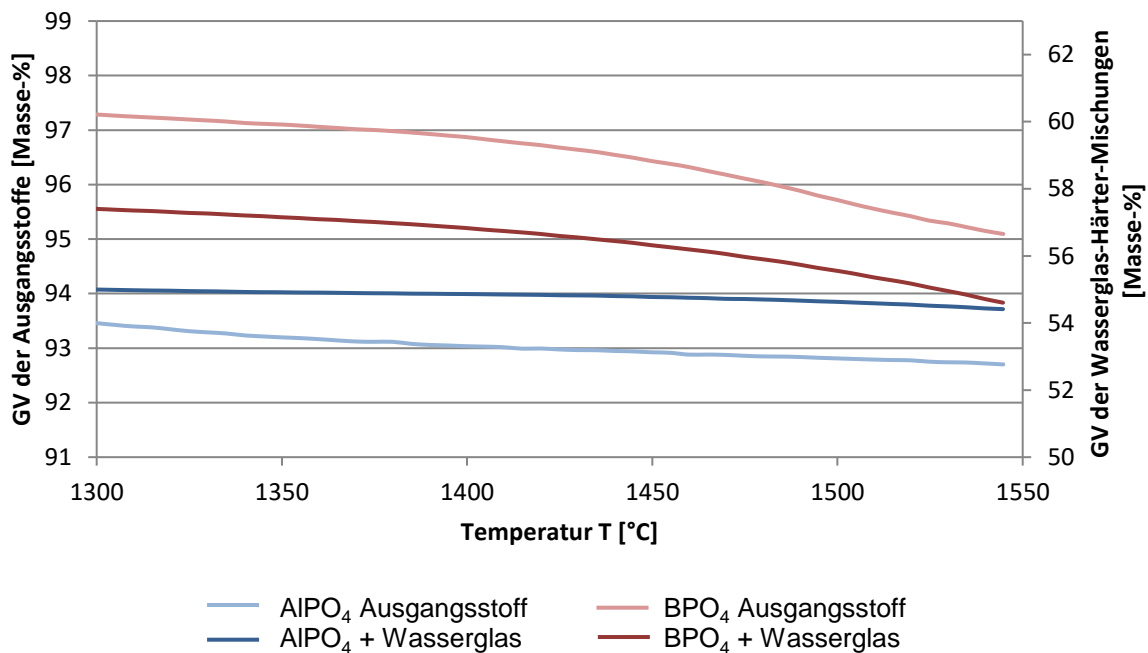


Abb. 84: Vergleich des Gewichtsverlustes im Intervall $1300^\circ\text{C} < T < 1550^\circ\text{C}$ der Härter-Ausgangsstoffe mit den Wasserglas-Härter-Mischungen

4.3.2.2 Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter

Im Fall der Gesamtversätze aus Füllstoff, Wasserglas und Phosphathärter zeigen sich beim Aufheizen für beide Härterarten sehr ähnliche DTA-Kurven (Abb. 85). Wieder stimmt der Verlauf dieser Kurven mit dem der Referenz (hier aus Füllstoff und Wasserglas) überein. Dabei zeigt sich erneut, dass der Betrag der jeweiligen Minima und Maxima der Referenz höher ist.

Analog zu den Vorgängen in der reinen Bindephase kommt es nach einem anfänglichen endothermen zu einem ausgeprägten exothermen Signal, welches um Temperaturen von $T = 300^\circ\text{C}$ zunächst ein Plateau erreicht. Während sich bei der Referenz bereits ab $T = 400^\circ\text{C}$ der exotherme Verlauf fortsetzt, geschieht dies bei den Proben mit Härter erst bei höheren Temperaturen bis $T = 500^\circ\text{C}$. Die charakteristische

Temperatur des Beginns der exothermen Vorgänge hängt dabei vom Härteranteil ab: je geringer der Anteil, umso höheren Temperaturen wird der exotherme Bereich verschoben und umso flacher das Plateau. Ein endothermer Peak wie im Falle der reinen Bindephase wird hier nicht festgestellt. Der exotherme Vorgang setzt sich fort bis bei $T = 1000^{\circ}\text{C}$ bei Proben mit Härtern bzw. $T = 1100^{\circ}\text{C}$ bei der Referenz ein Minimum erreicht wird. Dem schließt sich ein endothermer Peak, wie bereits in den Proben der reinen Bindephase beobachtet, an. Auch im Peak dieses Maximums unterscheiden sich die Härter-Versätze mit im Mittel $T = 1300^{\circ}\text{C}$ und die Referenz mit $T = 1460^{\circ}\text{C}$.

Der Kurvenverlauf wird maßgeblich vom Anteil des zugegebenen Härters beeinflusst. Je höher dieser Anteil, umso abgeflachter erscheinen die Kurven. Besonders deutlich wird dies anhand des Plateaus bei $T = 300^{\circ}\text{C}$. Während es bei einer Zugabe von 10 Masse-% noch eine deutliche Stufung aufweist, ist es bei 30 Masse-% nur noch leicht im sonst exothermen Verlauf angedeutet. Auch eine Erhöhung von T_A führt wie bei der reinen Bindephase zum Abflachen der Kurve.

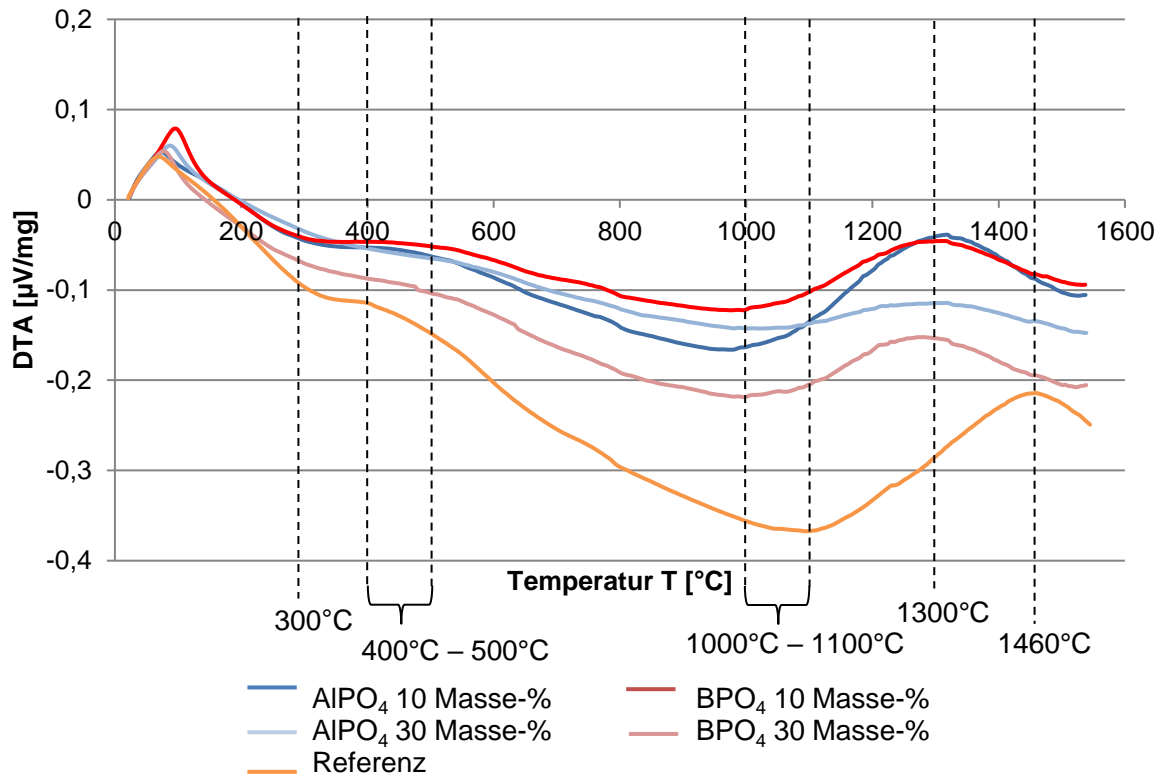


Abb. 85: Einfluss von Härterart und -anteil auf die Differential-Thermoanalyse DTA des Gesamtversatzes in Abhängigkeit der Temperatur
gezeigt anhand der Referenz sowie den Proben mit 10 und 30 Masse-% AlPO_4 bzw. BPO_4 für $T_A = 25^\circ\text{C}$

Dieses Abflachen der Kurven wird auch bei Vergleich der Wasserglas-Referenz mit dem System Alkalisilikat - Phosphathärter und dem Gesamt-System MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter beobachtet. Dies zeigt Abb. 86 anhand der DTA-Kurven von reinem Wasserglas und den mit 20 Masse-% AlPO_4 bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ gehärteten Proben der reinen Bindephase und des Gesamtversatzes. Es zeigt sich, dass die drei grundsätzlichen Bereiche

1. Exothermer Anfangsbereich
2. Einpendeln des Signals mit endothermem Effekt um $T = 600^\circ\text{C}$
3. Endothermer Effekt

bei allen Proben festgestellt werden können. Die DTA-Kurven werden mit abnehmendem Anteil an Alkalisilikat von reinem Wasserglas zum Gesamtversatz jedoch immer flacher.

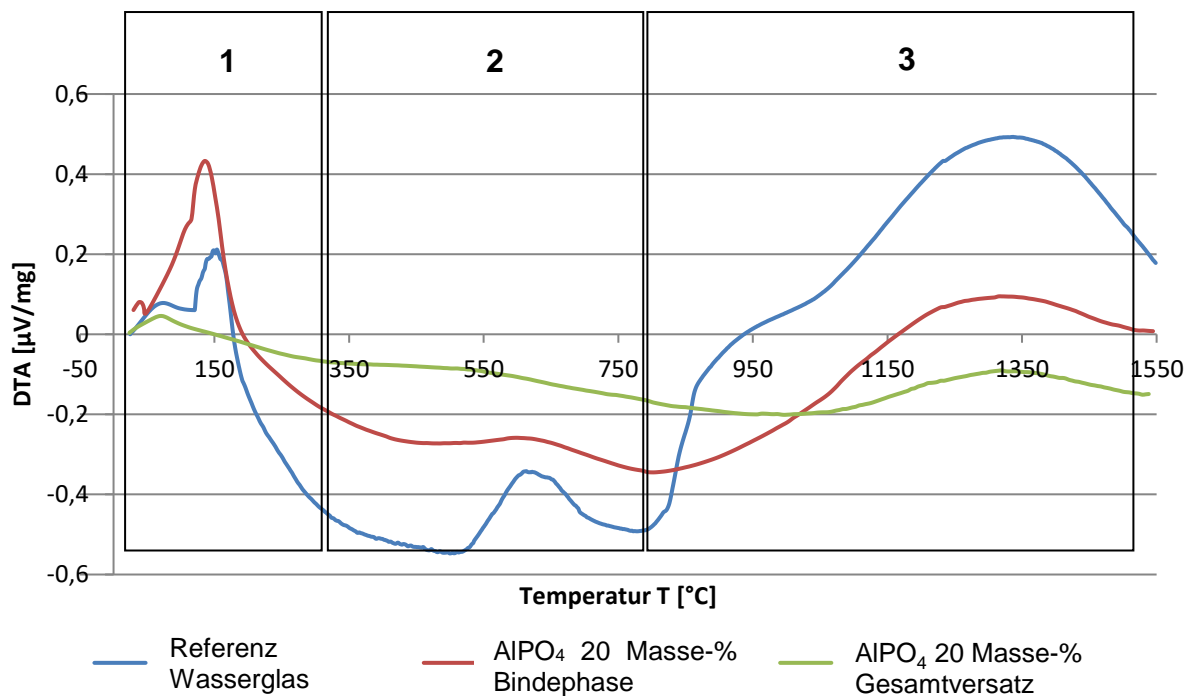


Abb. 86: Differential-Thermoanalyse DTA in Abhängigkeit von der Temperatur für Wasserglas, Wasserglas + Härter und Gesamtversatz 20 Masse-% AIPO₄, T_A = 25°C

Auch hinsichtlich der Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen zeigen Gesamtversatz und reine Bindephase einander entsprechende Vorgänge. Im Fall des Gesamtversatzes (Abb. 87a) kommt es erneut bis zur Temperatur von $T = 300^\circ\text{C}$ zu einer Abgabe des Rest-Wassers, dessen Anteil hier gegenüber dem der reinen Bindephase verringert ist. Der Gewichtsverlust der mit AIPO₄ gehärteten Probe ist dabei etwas geringer als der der BPO₄-Probe. Wieder ist bei weiterem Aufheizen zunächst keine Masseänderung mehr feststellbar, bis es im Intervall von $1300^\circ\text{C} < T < 1550^\circ\text{C}$ zu einem härterabhängigen Gewichtsverlust kommt. Abb. 87b. zeigt, dass die mit BPO₄ gehärteten Proben eine deutliche Masseabnahme aufweisen, die umso größer wird, je höher der Härteranteil ist. Bei den mit AIPO₄ gehärteten Proben zeigt sich dagegen eine geringfügige Massezunahme, die jedoch unabhängig von dessen Anteil ist.

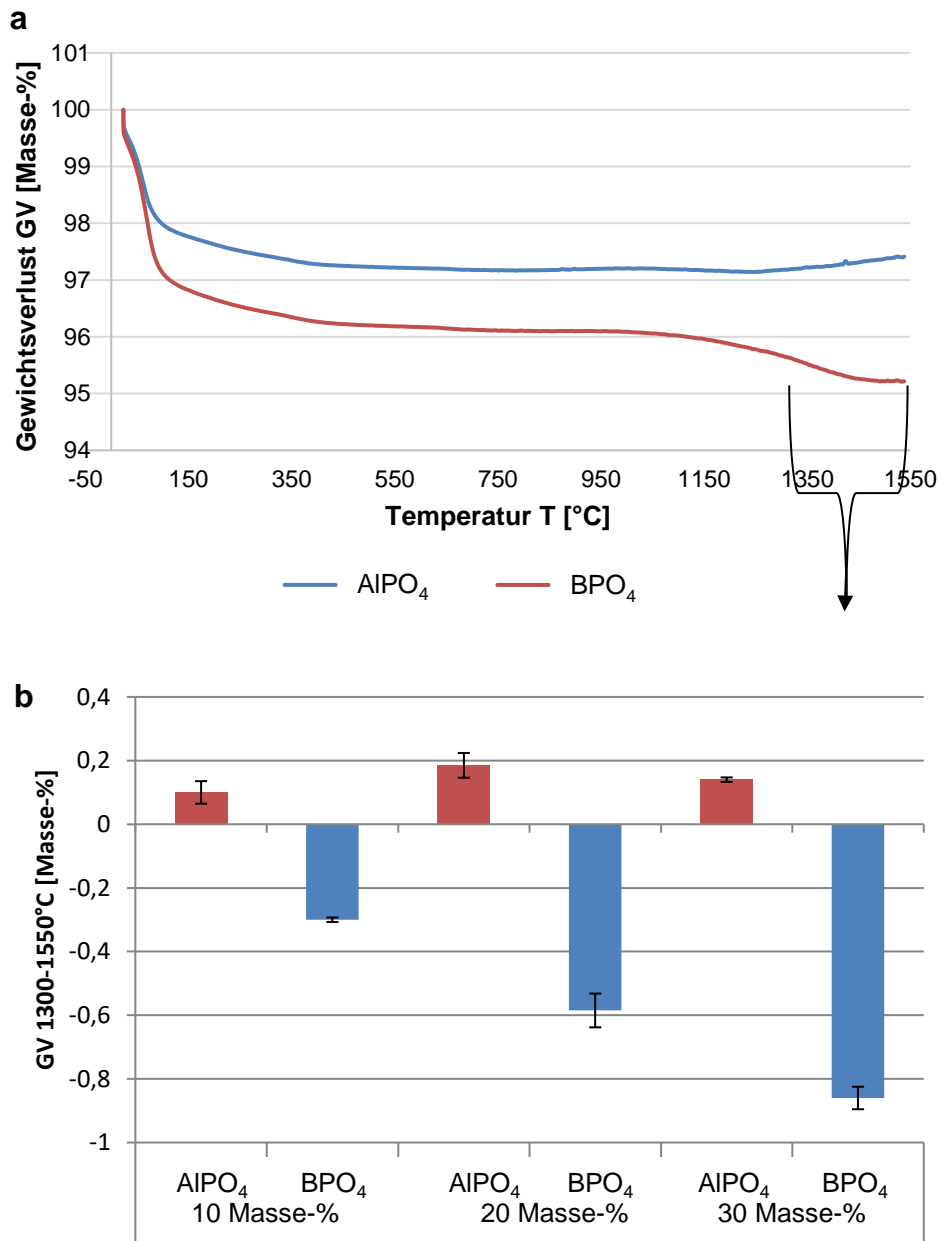


Abb. 87: Einfluss der Härterart auf den temperaturabhängigen Gewichtsverlust,
 exemplarisch anhand der mit 20 Masse-% AIPO₄ bzw. BPO₄ bei T_A = 25°C gehärteten Proben
 a) TG-Kurve gegen T
 b) Härtereinfluss auf den Gewichtsverlust von 1300°C < T < 1550°C

Im niedrigen Temperaturbereich von $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$ sind die Peaks des Eduktes AlPO_4 besonders markant (Abb.88). Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Abnahme des amorphen Anteils. Dies gilt insbesondere für die Kleinwinkelstreuung im Bereich von $5^{\circ} < 2\Theta < 15^{\circ}$. Während bei $T = 100^{\circ}\text{C}$ Natriumpolyphosphate mit Kristallwasser gefunden werden, sind diese bei weiterer T-Erhöhung dehydriert.

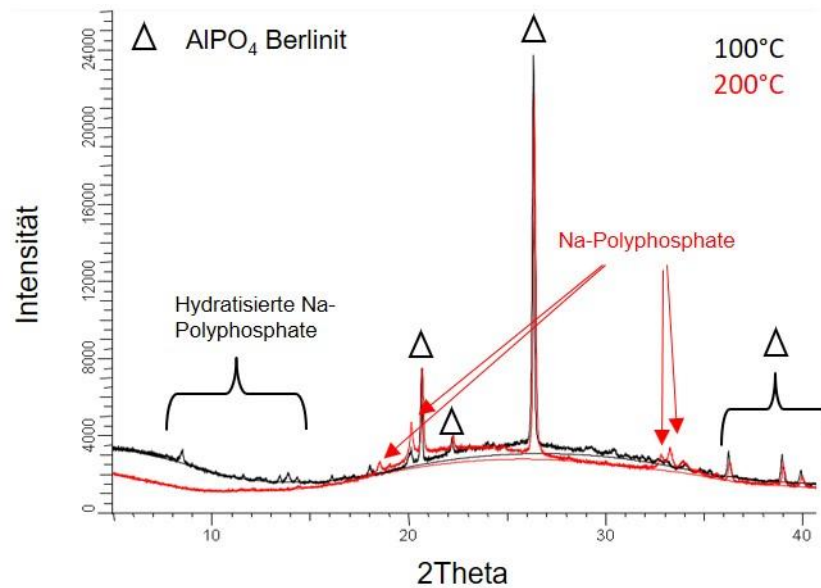


Abb.88: Diffraktogramme der mit AlPO_4 gehärteten Bindephase für $T = 100^{\circ}\text{C}$ und $T = 200^{\circ}\text{C}$

Die Temperaturbehandlung bei $T = 300^{\circ}\text{C}$ führt zur Bildung eines Natrium-Aluminium-Mischphosphats der Form $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{PO}_4$ mit $1,7 < x < 2,9$ und $0,025 < y < 0,4$. Eine entscheidende Änderung ergibt sich bei weiterem Aufheizen auf $T = 400^{\circ}\text{C}$. Hier erscheint als neue Phase AlPO_4 in orthorhombischer Modifikation (Abb. 89).

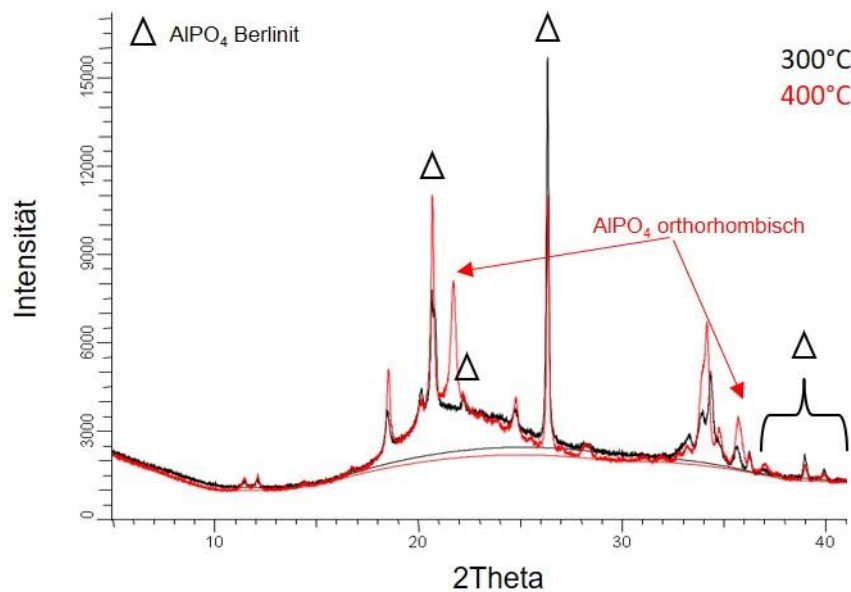


Abb. 89: Diffraktogramme der mit AlPO₄ gehärteten Bindephase für T = 300°C und T = 400°C

Die nächste signifikante Änderung der Phasenzusammensetzung tritt bei T = 600°C ein. Es findet sich nun SiO₂ in Form des Cristobalits, der ein typisches Entglasungsprodukt silikatgebundener Erzeugnisse darstellt [MAB02]. Gleichzeitig zeigt sich das Material deutlich kristalliner (Abb. 90).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten des AlPO₄ und des SiO₂ [SAL06] kommt es bei beiden in der Röntgenbeugungsanalyse bei ähnlichen Winkeln zu Interferenzen, was zu nahezu identischen Spektren führt und somit eine eindeutige Zuordnung erschwert. Das Vorhandensein des Cristobalits wird hier in erster Linie durch eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln angezeigt. Dies wird in Abb. 90 anhand der Änderung der Reflexlage im Temperaturbereich 500 < T < 700°C verdeutlicht.

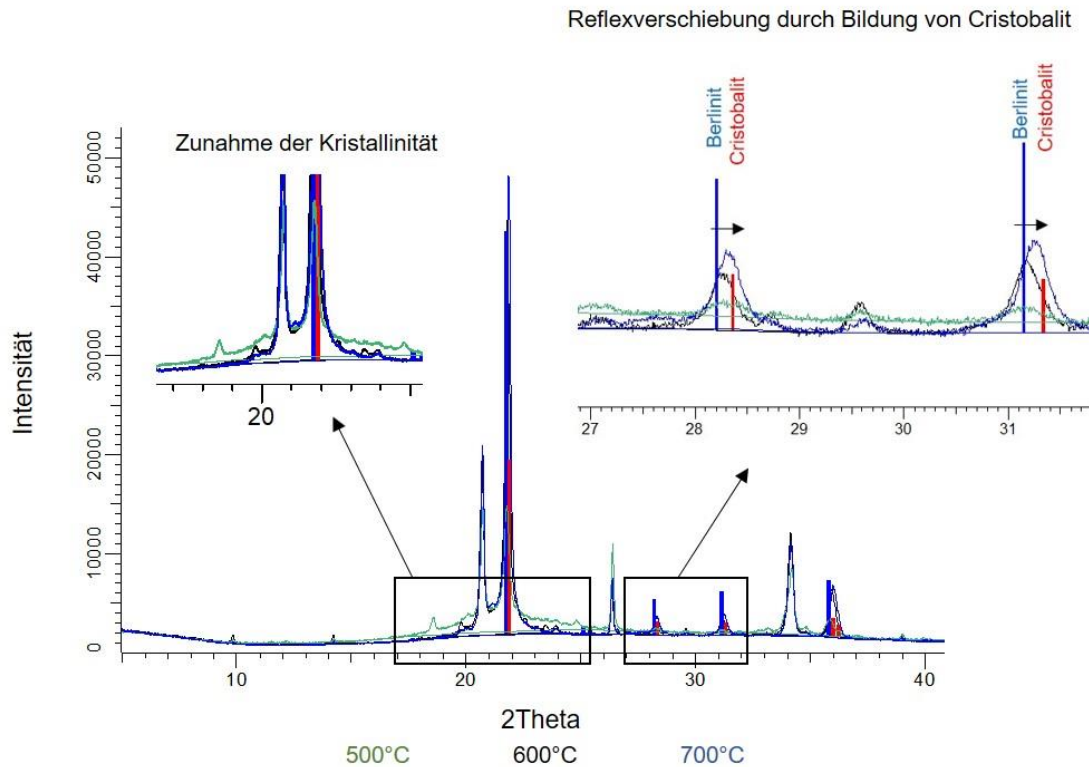


Abb. 90: Diffraktogramme der mit AlPO_4 gehärteten Bindephase für $500^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$

Im Temperaturintervall von $700^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ findet eine weitere Kristallisation statt. Neue Phasen sind der Nephelin und monoklines AlPO_4 (Tridymit-Typ). Dagegen zeigt sich das Material bei $T = 1000^\circ\text{C}$ wieder deutlich amorpher (Abb. 91). Dies hat zur Folge, dass Nebenphasen wie Nephelin und das monokline AlPO_4 hier nicht mehr zu erkennen sind. Mit zunehmender Temperatur nehmen die amorphen Anteile im Material wieder zu, was sich in einer allgemeinen Abnahme der Peakintensitäten bemerkbar macht. Nur im Falle des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ist eine deutliche Erhöhung des Anteils festzustellen.

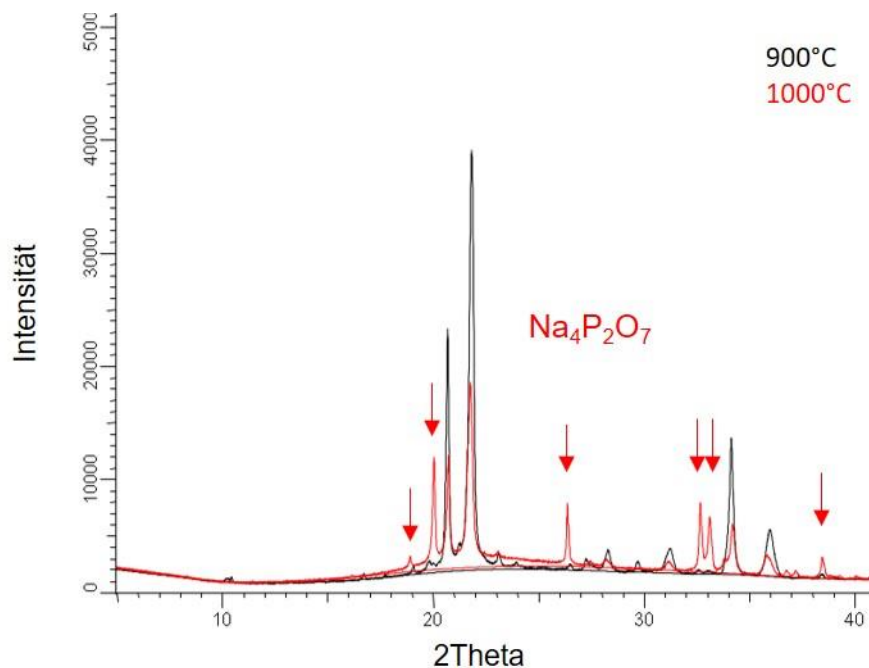


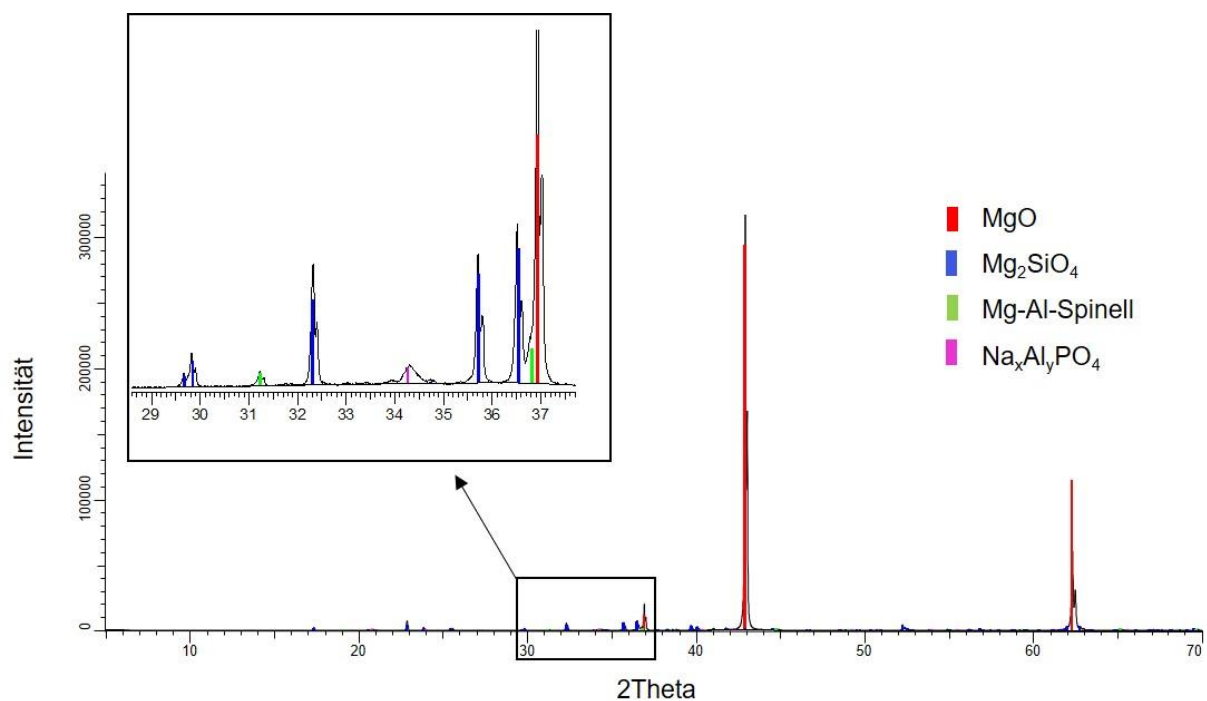
Abb. 91: Diffraktogramme der mit AlPO_4 gehärteten Bindephase für $T = 900^\circ\text{C}$ und $T = 1000^\circ\text{C}$

Einfluss des MgO-Füllstoffs

Der Einfluss des MgO-Füllers auf die Phasenentwicklung in der Bindephase wurde anhand der im MgO-Bett gebrannten Probenstäbchen untersucht. Der Erweichungs-Beginn der Bindephase-Proben bei Temperaturerhöhung bewirkt eine erste Kontaktausbildung zum Füllstoff MgO ab $T = 500^\circ\text{C}$. Damit wird bei Proben ab $T = 500^\circ\text{C}$ unweigerlich auch ein Teil des MgO-Füllers präpariert und taucht nun in den XRD-Spektren als zusätzliche Phase auf. Bis $T = 1000^\circ\text{C}$ lassen sich jedoch zwischen den Proben der reinen Bindephase und denen mit Füllstoff-Kontakt keine weiteren Unterschiede in der Phasenzusammensetzung feststellen. Durch das Aufschmelzen der Probekörper bei $T > 1100^\circ\text{C}$ kommt es jedoch zu einer Infiltration des Füllstoff-Bettes. Dies führt zur Bildung von Phasen aus Elementen von Bindematrix und Füllstoff (Tab. 16, Abb. 92). Bis $T = 1500^\circ\text{C}$ finden sich ein Mischphosphat der Form $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ und das Magnesiumsilikat Mg_2SiO_4 (Forsterit). Ab $T = 1300^\circ\text{C}$ tritt zusätzlich ein Mg-Al-Spinell auf.

Tab. 16: Phasenentwicklung der AlPO_4 -gehärteten Bindephase in Füllstoff für $1100 \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$

	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
MgO	■				
$\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$	■				
Mg_2SiO_4 Forsterit	■				
SiO_2 (α -Cristobalit)	■				
AlPO_4 (orthorhombisch)	■				
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	■				
Nephelin	■				
CaMgSiO_4 Monticellit	■				
$\text{Na}_x\text{Al}_y\text{PO}_4$	■				
MgAl_2O_4 Spinell			■	■	■

Abb. 92: Diffraktogramm der mit AlPO_4 gehärteten und bei $T = 1500^\circ\text{C}$ im MgO -Bett gebrannten Bindephase

Anhand des in Abb. 92 gezeigten XRD-Spektrums wird außerdem ersichtlich, dass kleine Reflexe der Bindephase durch die Dominanz der MgO - sowie der Forsterit-Banden überdeckt werden. Da die Temperaturerhöhung mit einer Erhöhung des Anteils an Forsterit einhergeht, dessen Reflexe damit immer stärker werden, werden die

unterschiedlichen Modifikationen des AlPO_4 sowie des SiO_2 , das $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und Nephelin nicht mehr über das ganze Temperaturintervall detektiert. Lediglich das $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{PO}_4$ ist als letzter Bestandteil der Bindephase bei der Maximaltemperatur noch sichtbar. Auch Monticellit, der in geringen Mengen als natürliche Verunreinigung im Füllstoff vorkommt, wird ab $T = 1300^\circ\text{C}$ nicht mehr nachgewiesen.

4.3.3.2 Härtung mit BPO_4

Im Falle einer Härtung mit BPO_4 konnten bis $T = 1000^\circ\text{C}$ geeignete Proben präpariert und mittels XRD analysiert werden (Tab. 17). Ein Aufschmelzen der Stäbchen wurde erst bei weiterer Temperaturerhöhung über $T = 1000^\circ\text{C}$ beobachtet.

Tab. 17: Phasenentwicklung der BPO_4 -gehärteten Bindephase in Abhängigkeit von der Temperatur

„X“ steht für Mineralphasen in der reinen Bindephase, die farbige Hinterlegung gilt für Mineralphasen der Bindephase in Anwesenheit des MgO-Füllers

	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
BPO_4 (tetragonal)	X	X	X	X	X	X				
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	X									
Na_2HPO_4	X	X	X							
Na_3PO_4			X	X	X	X	X	X		
$\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$		X	X	X	X	X	X	X		
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$			X	X	X	X	X	X	X	X
SiO_2 (α -Cristobalit)							X	X	X	X
α - Na_3PO_4									X	X
SiO_2 (Tridymit)									X	X
$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$										
MgO										
Forsterit										

Auch hier findet sich in der Bindephase noch das Edukt BPO_4 . Die Intensitäten sind jedoch, im Vergleich zu jenen des AlPO_4 der mit Aluminiumphosphat gehärteten Proben, deutlich geringer. Der niedrige Temperaturbereich von $100^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$ wird zunächst geprägt durch die Abgabe von Kristallwasser. Bis $T = 300^\circ\text{C}$ nimmt auch der Anteil an Hydrogenphosphat immer mehr zu Gunsten von monomeren und polymeren Natriumphosphaten und einem Na-B-Mischphosphat ab (Abb. 93).

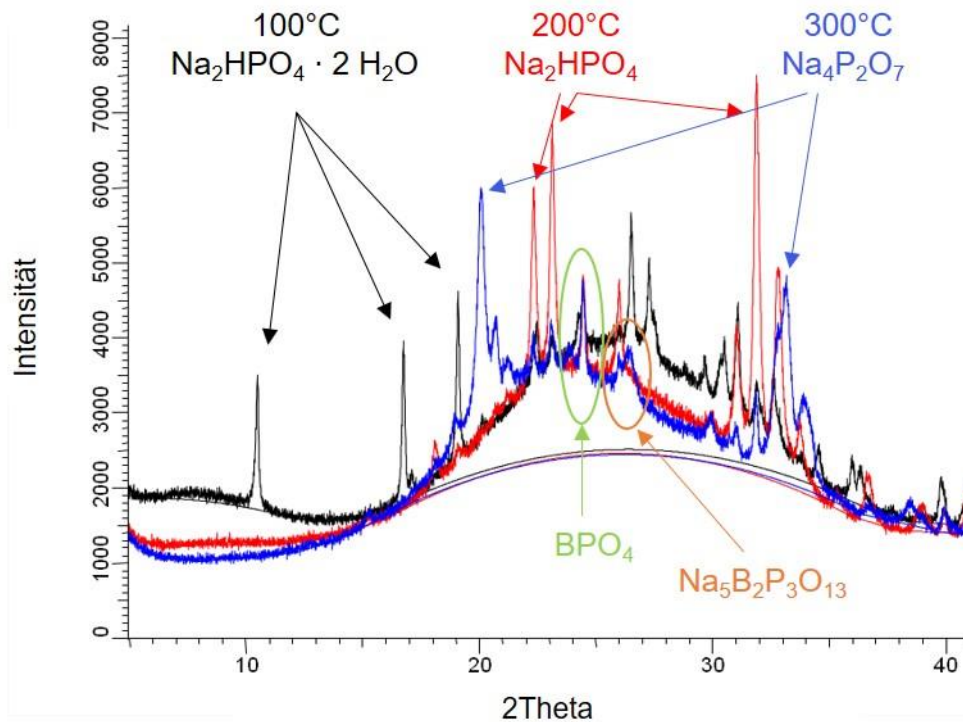


Abb. 93: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten Bindephase für $100^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$

Im darauffolgenden Temperaturintervall von $300^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ ändert sich die Phasenzusammensetzung nicht mehr (Abb. 94). Das Material zeigt jedoch eine kontinuierliche leichte Erhöhung seiner Kristallinität, bis diese bei Erhöhung von $T = 600^\circ\text{C}$ auf $T = 700^\circ\text{C}$ schlagartig stark ansteigt. Hier wird SiO_2 in Form des Cristobalits als neue Phase identifiziert.

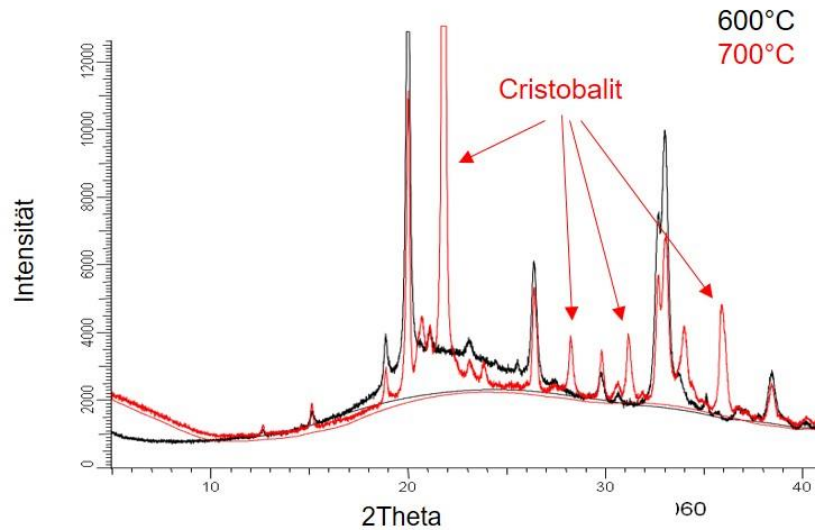


Abb. 94: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten Bindephase für $T = 600^\circ\text{C}$ und $T = 700^\circ\text{C}$

Der Trend zunehmender Kristallinität setzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung fort. Ab $T = 900^\circ\text{C}$ findet sich mit Tridymit ein weiteres Entglasungsprodukt der SiO_2 -Bindephase [MAB02]. Das Mischphosphat $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ ist hingegen nicht mehr nachweisbar, wie die Diffraktogramme in Abb. 95 zeigen.

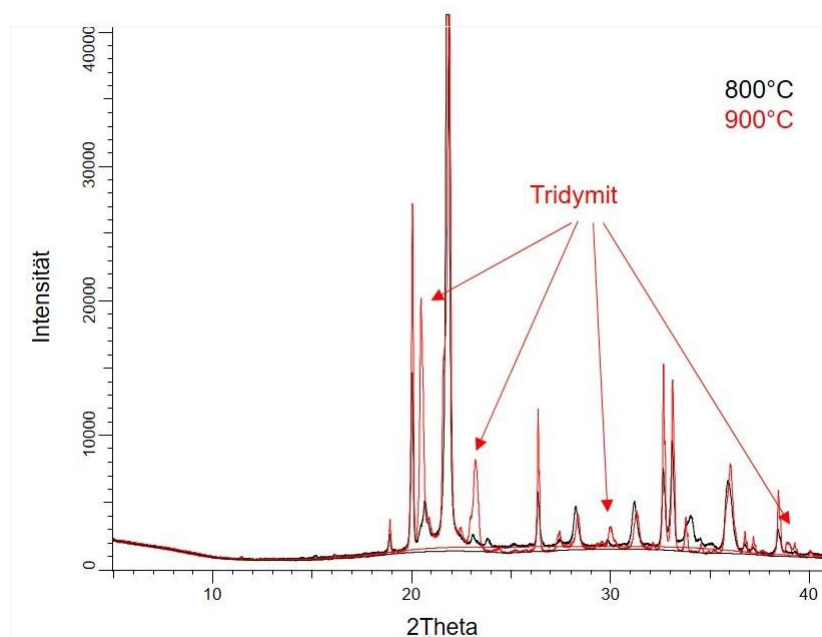


Abb. 95: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten Bindephase für $T = 800^\circ\text{C}$ und $T = 900^\circ\text{C}$

Im Temperaturintervall $900^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$ nimmt die Kristallinität der Proben weiterhin zu, die Phasenzusammensetzung ändert sich jedoch nicht mehr.

Einfluss des MgO-Füllstoffs

Unter der Verwendung des BPO_4 -Härters kommt es bereits ab $T = 300^{\circ}\text{C}$ und damit bei niedrigeren Temperaturen als bei AlPO_4 zu einem Anhaften von MgO aus dem Füllstoffbett an den erweichenden Probekörpern. Erste Unterschiede in der Phasenzusammensetzung von Proben aus reiner Bindephase und solchen im MgO-Bett treten jedoch erst ab $T = 900^{\circ}\text{C}$ mit der Bildung eines Mischphosphates $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ auf. Weitere Erhöhung auf $T = 1000^{\circ}\text{C}$ führt analog zu den mit AlPO_4 gehärteten Proben zur Bildung von Forsterit. Beide Phasen treten bis zur maximalen untersuchten Temperatur auf, wie aus Tab. 18 zur Phasenentwicklung der Bindephase im MgO-Bett und Abb. 96 ersichtlich wird.

Auch hier sind die Reflexe des MgO und des Forsterits aufgrund ihrer hohen Kristallinität so dominant, dass die zur Bindephase zugehörigen Peaks mit geringer Intensität kaum noch sichtbar sind. Cristobalit, Tridymit und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ lassen sich somit nicht mehr nachweisen. Auch die Reflexe des durch den Füllstoff eingebrachten Monticellits sind oberhalb von $T = 1200^{\circ}\text{C}$ nicht mehr erkennbar.

Tab. 18: Phasenentwicklung der BPO_4 -gehärteten Bindephase in Füllstoff für $1100 \leq T \leq 1500^{\circ}\text{C}$

	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C
MgO					
Mg_2SiO_4 Forsterit					
SiO_2 (α -Cristobalit)					
SiO_2 (Tridymit)					
$\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$					
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$					
CaMgSiO_4 Monticellit					

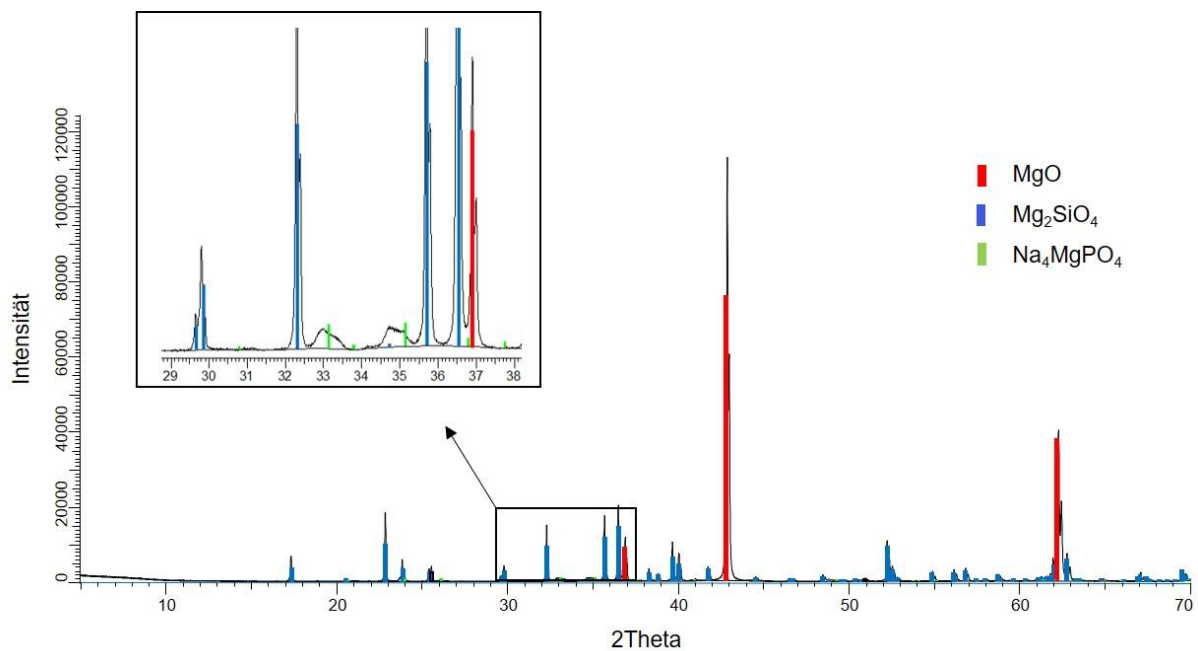
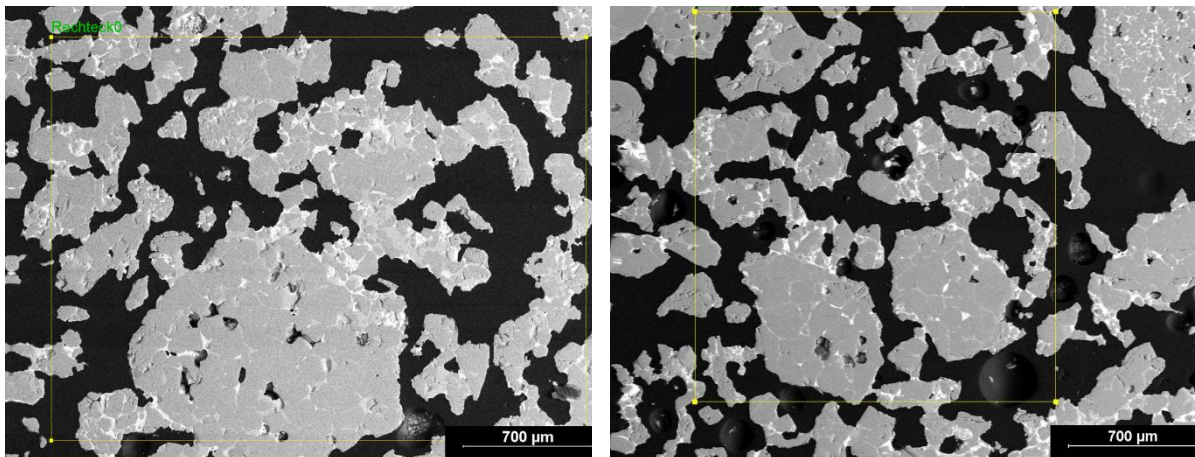


Abb. 96: Diffraktogramme der mit BPO_4 gehärteten und bei $T = 1500^\circ\text{C}$ im MgO -Bett gebrannten Bindephase

4.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Gefüges nach Brand bei $T = 1550^\circ\text{C}$

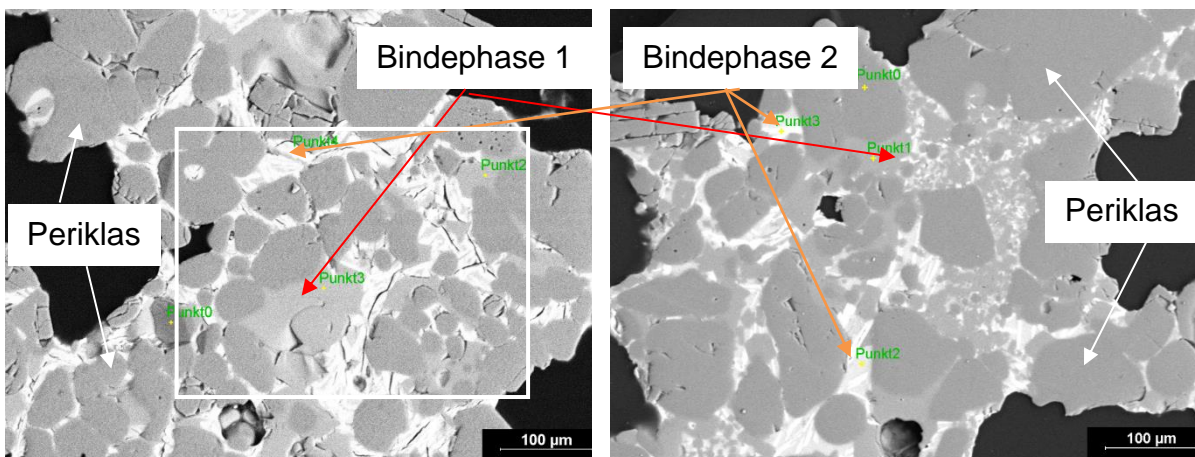
Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung werden anhand der Aufnahmen des Gesamtversatzes mit einem Härteranteil von 30 Masse-% und $T_A = 25^\circ\text{C}$ exemplarisch dargestellt. Wieder wird zwischen den Proben verschiedener Phosphatanteile und Härtungstemperaturen kein Unterschied im Hinblick auf den mikroskopischen Aufbau festgestellt. Die Übersichtsaufnahmen bei 50-facher Vergrößerung zeigen erneut ein durch die Präparation stark ausgebrochenes Gefüge bei beiden verwendeten Härtern (Abb. 97 a, b). Nach Temperaturbehandlung ist dieses homogener und dichter als nach reiner Aushärtung. Die Korngrenzen wirken weicher und die Kontaktzone zwischen Füllstoff und Bindephase ist gleichzeitig kompakter ausgebildet. Die Detailaufnahmen in Abb. 97 c und d zeigen dabei deutlich weniger Poren als bei den ungebrannten Proben. In der Bindephase lassen sich drei unterschiedliche Phasen bei beiden verwendeten Härtern ausmachen. Im direkten Kontakt zu Füllstoffkörnern sind graue Strukturen zu erkennen, hier benannt als Bindephase 1. Mittels EDX-

Analysen werden MgO und SiO₂ mit der in Tab. 19 angeführten Zusammensetzung detektiert. Die weitere Bindematrix wird aus einer Phase eines helleren Grautons gebildet, die von weißen nadeligen Strukturen durchzogen ist (Bindephase 2). Beide Phasen bestehen hauptsächlich aus MgO, P₂O₅ und CaO (Tab. 20), die sich in ihrem Verhältnis von MgO und CaO unterscheiden. Die hellen Nadeln weisen einen höheren Anteil an CaO und geringere Mengen an MgO auf, bei den gräulichen Bereichen ist es umgekehrt. Die Zusammensetzung ist unabhängig vom verwendeten Phosphat etwa gleich. Aluminium wird nur noch in sehr geringen Mengen < 2 Masse-% in den dunkleren Bereichen gefunden.



a) Gesamtversatz mit AlPO_4 -Härter (1550°C),
Übersicht Gefüge

b) Gesamtversatz mit BPO_4 -Härter (1550°C),
Übersicht Gefüge



c) Gesamtversatz mit AlPO_4 -Härter (1550°C),
Bindepase

d) Gesamtversatz mit BPO_4 -Härter (1550°C),
Bindepase

Abb. 97: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Gefüge des bei $T = 1550^\circ\text{C}$ gebrannten Gesamtversatzes mit AlPO_4 -Härter (links) und BPO_4 -Härter (rechts)

Die Ergebnisse der EDX-Analysen in den gekennzeichneten Punkten finden sich in Tab. 19 und 20

Tab. 19: EDX-Analysen Bindephase 1

Probe		SiO ₂	MgO
		[Masse-%]	[Masse-%]
AlPO ₄	Messpunkt 1	47	49
	Messpunkt 2	45	54
BPO ₄	Messpunkt 1	46	53
	Messpunkt 2	45	48

Tab. 20: EDX-Analysen Bindephase 2

Probe		MgO	P ₂ O ₅	CaO
		[Masse-%]	[Masse-%]	[Masse-%]
AlPO ₄	Messpunkt hell	5	42	47
	Messpunkt dunkel	16	47	30
BPO ₄	Messpunkt hell	4	45	50
	Messpunkt dunkel	18	51	30

Die Bindephase der AlPO₄-gehärteten Proben wird in Abb. 98 mittels EDX-Mappings näher betrachtet. Die Elementverteilung von Mg und Si in Abb. 98 c zeigt deutlich die neu gebildeten Phasen im System MgO-SiO₂. Die restliche Bindephase ist an Si verarmt. Sie wird hauptsächlich durch P₂O₅ und CaO gebildet, deren Verteilung sich, wie in Abb. 98 d zu sehen, genau überlagert. Auffällig ist, dass nur noch sehr geringe Mengen an Aluminium gefunden werden (Abb. 98 e). Es treten nur vereinzelt punktförmige lokal begrenzte Bereiche auf, in denen das Aluminium konzentriert vorliegt.

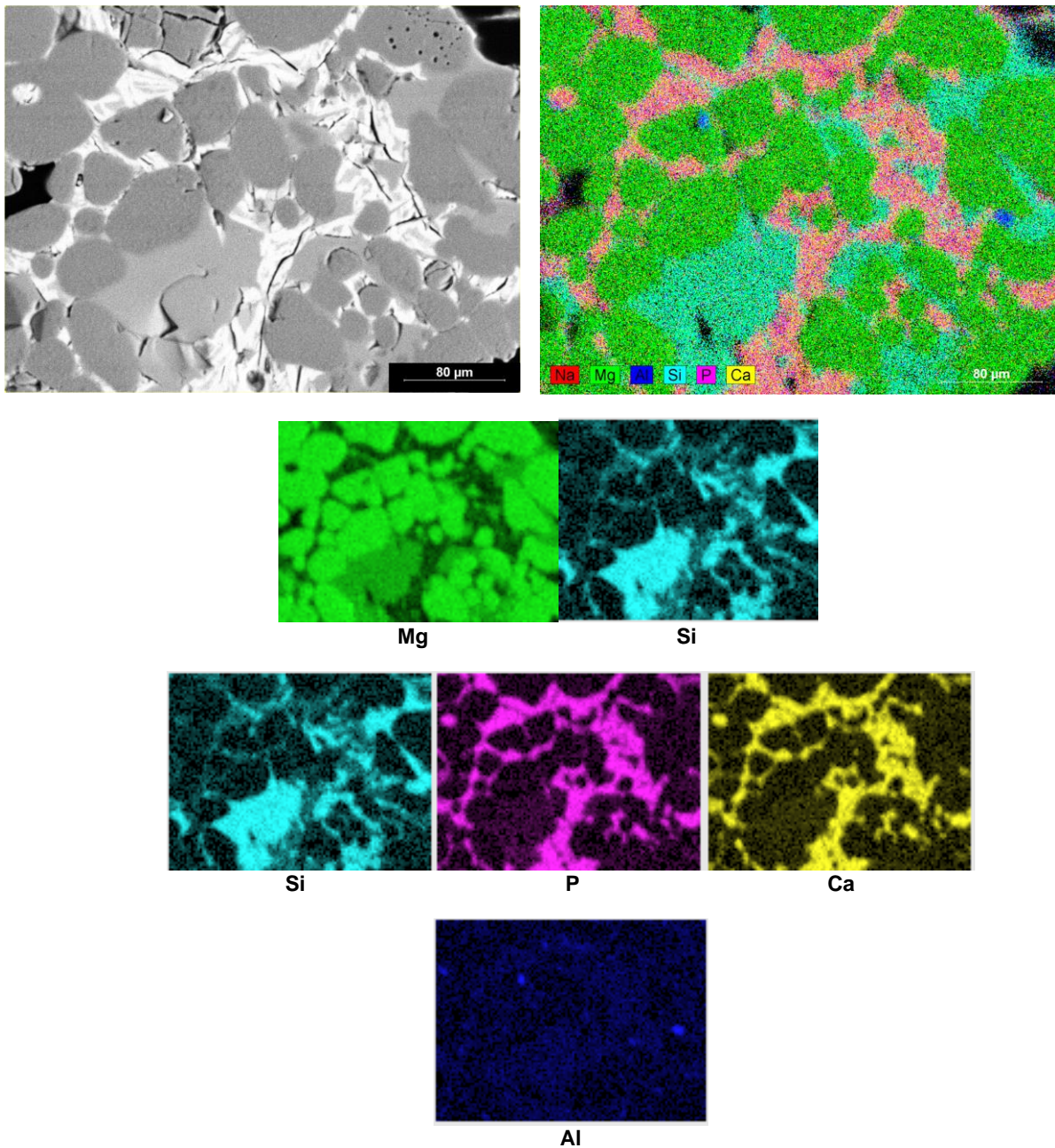


Abb. 98: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit AlPO_4 und Brand bei $T = 1500^\circ\text{C}$

Im Falle der Härtung mit Borphosphat kann in Abb. 99 auch ein Bereich der Bindephase ohne Nadelstrukturen erkannt werden. Die Morphologie erscheint hier deutlich körniger und farblich dunkler. Auch hier erfolgte zur genaueren Betrachtung ein Elementmapping. Wie auch für die AlPO_4 -Proben beobachtet wurde, tritt Calcium immer dort auf, wo auch Phosphor zu finden ist (Abb. 99 c). Der Unterschied zwischen der nadeligen und der körnigen Struktur wird unter Berücksichtigung der Si-Verteilung deutlich. Während die nadelige Struktur wie auch bei der Bindephase mit AlPO_4

hauptsächlich durch P_2O_5 und CaO gebildet wird, findet sich in der körnigen Struktur zusätzlich SiO_2 . Die Anteile an P und Ca sind hier gleichzeitig geringer.

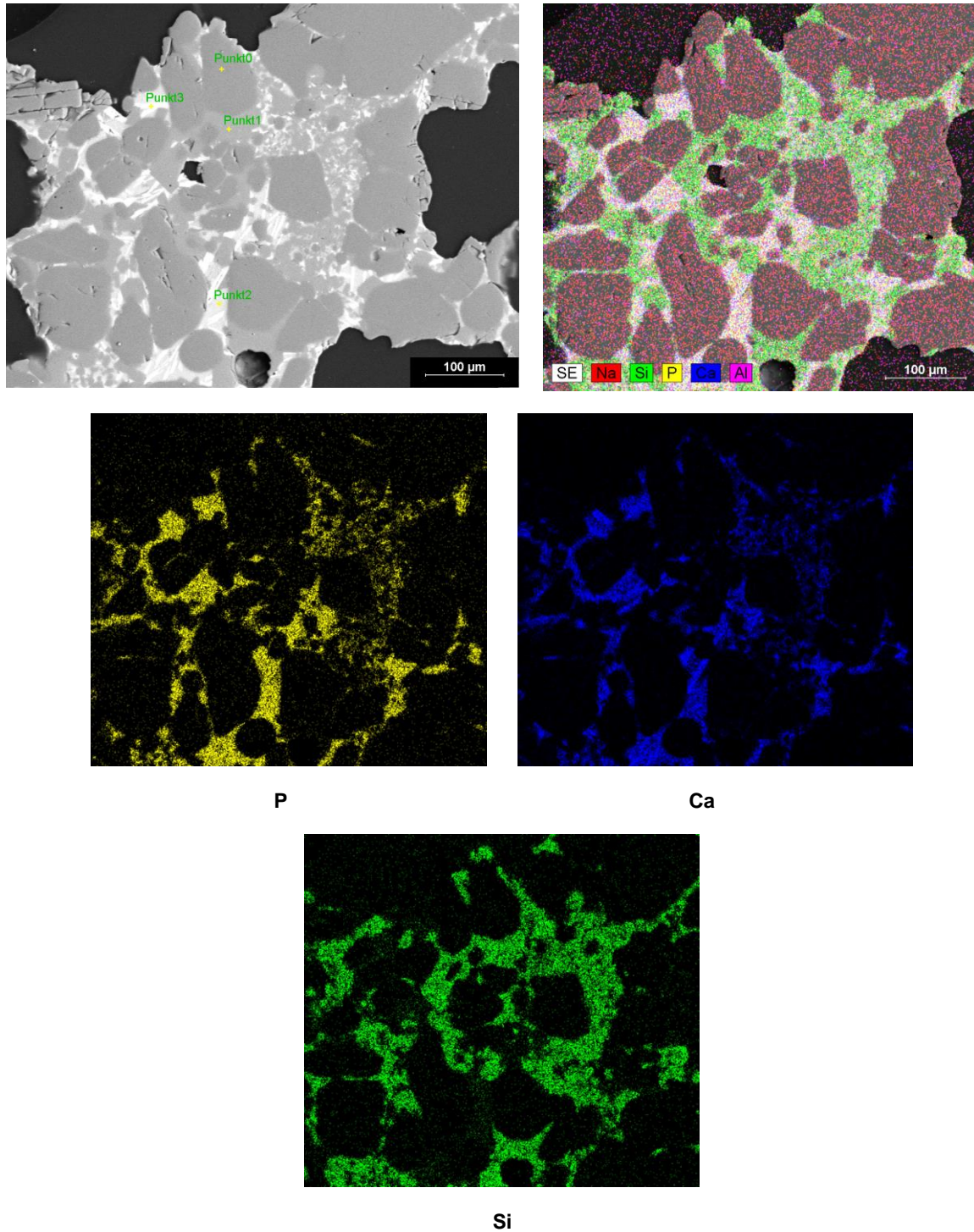


Abb. 99: Mapping einer Gesamtversatz-Probe bei Härtung mit BPO_4 und Brand bei $T = 1500^\circ C$

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Abbindeverhalten

In der Literatur wird die Aufhebung bzw. Reduzierung der elektrostatischen Stabilisierung von Wasserglassolen als wesentlicher Faktor für die Initiierung von Aushärtungsprozessen im Wasserglas benannt. Eine Möglichkeit hierzu stellt das Einbringen von Phosphatsalzen in die flüssigen Alkalisilikate dar. Durch das Lösen der Phosphate im Sol und die Veränderung des pH-Wertes wird das elektrische Potential des Wasserglases dahingehend beeinflusst, dass dessen elektrostatische Stabilisierung abnimmt [GIS05], [PAV05], [POL10], [ROG09], [SCH14]. Die beiden in der vorliegenden Arbeit verwendeten Härter Bor- und Aluminiumphosphat zeigen in den Untersuchungen nur eine geringe Löslichkeit in Natronlauge mit dem pH-Wert von 11,83 der dem pH des Wasserglases entspricht. Zu Beginn der Auslagerungsversuche ist der Konzentrationsgradient von eingebrachtem Phosphathärter und dem gelösten Anteil dieses Härters in der alkalischen Lösung hoch, was zur Folge hat, dass in diesem ersten Zeitraum der größte Härteranteil in der Natronlauge gelöst wird und dieser sich im weiteren Verlauf nur noch wenig erhöht. Die Löslichkeit des Borphosphates in der alkalischen Lösung mit pH 11,83 ist zunächst höher als die des Aluminiumphosphats, da die Borionen bei gleicher Ladung einen deutlich kleineren Ionenradius zum Aluminium haben und dadurch die Hydratationsenergie von B^{3+} -Ionen gegenüber den Al^{3+} -Ionen erhöht ist. Mit fortschreitender Auslagerung kommt jedoch immer mehr der Gitterenergie der Phosphatsalze zum Tragen. Diese korreliert ebenfalls mit der Größe der Ionen und ist umso kleiner, je größer der Ionenradius ist. Die geringere Gitterenergie des Aluminiumphosphates im Vergleich zum Borphosphat führt zu einer geringeren Beständigkeit des Kristallgitters von $AlPO_4$ gegen den Lösungsangriff von Wasser und bewirkt im Verlauf daher ein Angleichen der Löslichkeit beider Phosphate im Wasserglassol.

Der pH-Wert des wässrigen Mediums wird durch den Lösungsprozess der Phosphate herabgesetzt, da es sich bei Aluminium- und Borphosphat um saure Salze handelt. Die Zugabe von BPO_4 bewirkt aufgrund seiner im Vergleich zum $AlPO_4$ höheren Löslichkeit in der Natronlauge eine stärkere Erniedrigung ihres pH-Wertes. Da es sich bei Wassergläsern jedoch um Pufferlösungen handelt, zeigen sich bei Vergleich der pH-Messung in der Modelllösung aus Natronlauge und den Untersuchungen in Wasserglas Unterschiede in der Beeinflussung des pH-Wertes durch die Phosphate. Im

Wasserglas wird eine stärkere Änderung des pH-Wertes bei Verwendung von AlPO_4 im Vergleich zur Zugabe von BPO_4 beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass es unmittelbar nach dem Einrühren der Härter bereits zu Wechselwirkungen zwischen Sol und Härter kommt, die Einfluss auf die Wirkung der beiden Phosphate auf den pH-Wert nehmen.

Die Messung des Strömungspotentials (s. 4.1.1) zeigt, dass das Lösen der Härterionen im Sol und dessen damit verbundene Änderung des pH-Wertes, in Übereinstimmung mit den Aussagen der Literatur, das elektrische Potential des Wasserglases verändern. Durch die Härterzugabe werden in der Umgebung der negativ geladenen Oberfläche der Silikatpartikel einwertige Natriumionen gegen die dreiwertigen Kationen der Härter ausgetauscht. Die andere Wertigkeit der durch die Härter eingebrachten Gegenionen führt zu einer Abnahme der Dicke der diffusen Schicht und damit zu einem stärkeren Potentialabfall (s. Kapitel 2.3.1). Die Partikel können sich damit einander stärker annähern, wodurch die Stabilität des Sols herabgesetzt wird. Durch die geringe Ionengröße des Bors ist der Wirkungsbereich seiner Ladung gering und der Potentialabfall somit nicht so stark wie für Aluminium. Durch die geringe Größe der Borionen werden jedoch bei gleichem Härteranteil eine größere Anzahl an Kationen als bei Aluminium eingebracht, die als Gegenionen zu den negativ geladenen Silikatpartikeln wirksam sind. Der durch das Borphosphat verursachte Potentialabfall ist damit im Gesamten wieder größer. Die Beeinflussung des elektrischen Potentials des Wasserglassols aufgrund dieser beiden gegenläufigen Effekte ist für beide Härter daher sehr ähnlich, wobei der Einfluss des BPO_4 auf das Potential leicht überwiegt.

Aus dem strukturellen Aufbau von Wassergläsern ergibt sich, dass deren Aushärtungsprozess mit einer Reduzierung des Wasseranteils im Sol verbunden ist [PAR15], [ROG05], [ROG09]. Dies bezüglich können mittels der gravimetrischen Messungen von Wasserglas mit Zugabe beider Härter nun Unterschiede zwischen diesen Härtern festgestellt werden. Proben mit verschiedenen Anteilen an Borphosphat-Härter zeigen bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ einen geringeren Masseverlust als ein reines Wasserglas. Je höher der Anteil an Härter ist, desto geringer ist der Gewichtsverlust. Der Gewichtsverlust ist hier ein Maß für das bei der Aushärtung freiwerdende Wasser. Aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen dem Wasseranteil der Probe und der Luftfeuchtigkeit in der Gasphase darüber verdunstet ein Teil des Wassers auch bei niedrigen Temperaturen. In Anwesenheit des Härters wird dieser Effekt reduziert. Hierfür sind

zwei mögliche Vorgänge denkbar, eine sterische sowie eine elektrostatische Hemmung.

Im Falle eines reinen Wasserglases liegen die verschiedenen Silikatspezies (negativ geladene Kieselsäure-Kolloide sowie monomere und oligomere Silikatanionen) kolloidal im Wasser dispergiert vor. Durch die elektrostatischen Kräfte zwischen den Teilchen und des sie umgebenden Wassers werden diejenigen Wassermoleküle, die sich in unmittelbarer Nähe und somit im elektrostatischen Wirkungsbereich der Silikatpartikel befinden, durch die Anziehungskräfte im Solvolumen gehalten. Wasser jedoch, welches durch einen größeren Abstand nicht mehr von den Silikatteilchen angezogen wird, kann das System in Abhängigkeit vom Dampfdruck ungehindert in die umgebende Atmosphäre verlassen. Auch bei Zugabe von Borphosphat wird ein Teil des Wassers durch die Wechselwirkungen mit den Silikatspezies am Austritt gehindert. Borphosphat ist jedoch selbst auch ein Ladungsträger, sodass zusätzlich weiteres Wasser als Hydrathülle an den Härter angelagert wird. Die elektrostatische Hinderung des Wasseraustritts ist im Falle der experimentellen Zugabe von Borphosphat infolge deutlich höher.

Der zweite Effekt wird durch die einsetzende Verknüpfung des Silikatnetzwerkes hervorgerufen (Abb. 100). Bereits einige wenige Verknüpfungen zwischen den Silikatbausteinen bilden immer wieder räumliche Barrieren im gesamten Volumen, die den Transport des Wassers an die Grenzfläche behindern. In der Folge wird die Wasserabgabe hierdurch sterisch behindert.

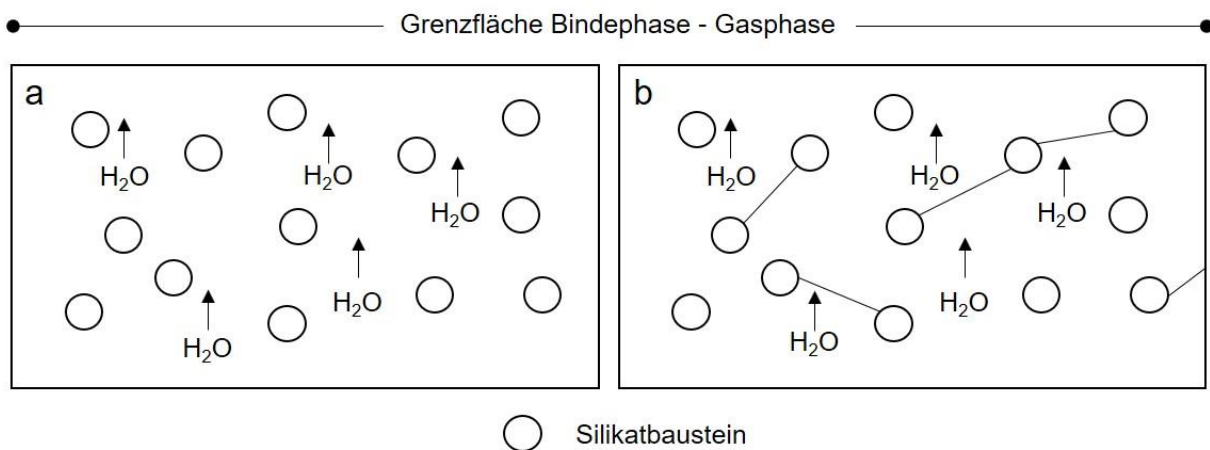


Abb. 100: Modellhafte Darstellung des Wassertransportes zur Grenzfläche in Abhängigkeit der Vernetzung

Das Maß, in dem der Wasseranteil der Probe verdunstet, wird damit durch zwei gegenläufige Vorgänge bestimmt. Zum einen von dem Dampfdruck des Wassers und zum anderen von der Hemmung durch sterische und elektrostatische Kräfte des zugesetzten Phosphathärterers. Dieses Zusammenspiel wird besonders bei Betrachtung der gravimetrischen Ergebnisse bei Erhöhung der Temperatur deutlich. Bei $T_A = 35^\circ\text{C}$ nähert sich der Gewichtsverlust der Proben mit Härteranteil dem des reinen Wasserglases an, bleibt aber weiterhin unterhalb dieses Wertes. Der erhöhte Dampfdruck bei höherer Temperatur wirkt der durch das BPO_4 bedingten Hemmung entgegen. Hierdurch wird der Übergang des Wassers in die Gasphase begünstigt und der Unterschied des Gewichtsverlustes zu dem des Vergleichswertes von reinem Wasserglas wird geringer. Gleichzeitig ist der Gewichtsverlust umso niedriger, je höher der Härteranteil der Probe, da vermehrt eine sterische und elektrostatische Hemmung auftritt.

Die Untersuchungen bei $T_A = 45^\circ\text{C}$ zeigen, dass es zusätzlich noch eine weitere Einflussgröße geben muss. Während das reine Wasserglas und Wasserglas mit einer Zugabe von 10 Masse-% Härter nach $t = 24$ h etwa den gleichen Gewichtsverlust aufzeigen, geben mit 20 und 30 Masse-% gehärtete Proben unter den gleichen Bedingungen nun mehr Wasser ab. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es bei dem Härtungsmechanismus dieser Art zu einem Freisetzen von Wasser kommen muss, das im Gegensatz dazu für einen Verdunstungsvorgang im reinen Wasserglas, sei es durch eine starke Adsorption oder durch chemische Bindung, nicht verfügbar ist. Es ist davon auszugehen, dass dieses Wasser aus den Kondensationsreaktionen hervorgeht, die unter Härterzugabe in einem größeren Umfang ablaufen als bei der physikalischen Härtung durch thermische Entwässerung.

Ein ähnlicher Effekt kann für die Härtung mit Aluminiumphosphat beobachtet werden. Eine Zugabe von 10 Masse-% Aluminiumphosphat wirkt sich bei $T_A = 25^\circ\text{C}$ in gleicher Weise auf den Gewichtsverlust aus wie Borphosphat. Unabhängig davon, welcher der beiden Härter genutzt wird, erreicht der Masseverlust nach $t = 24$ h knapp über 10 Masse-%, während das reine Wasserglas fast 25 Masse-% Gewichtsabnahme zeigt. Auch beim Aluminiumphosphat muss also eine Behinderung des Wasseraustritts durch sterische und elektrostatische Hemmung angenommen werden. Unterschiede in der Härtungswirkung der beiden Phosphate machen sich bei einem so geringen Härteranteil noch nicht bemerkbar.

Bei Zugabe von 20 Masse-% Härter treten die Unterschiede jedoch bei allen Temperaturen deutlich zu Tage. Die Aluminiumphosphat-Härtung führt zu einer höheren Gewichtsabnahme als die Härtung mit Borphosphat oder der Vergleichsprobe ohne Härter. Das Verhältnis der drei vorher angeführten Einflussgrößen sterische und elektrostatische Hemmung sowie Freisetzung von Wasser durch den Härtungsmechanismus muss hier also in Abhängigkeit der Härterspezies derart verschoben werden, dass bei Härtung von Wasserglas mit AlPO_4 mehr Wasser abgegeben werden kann.

Für die elektrostatischen Wechselwirkungen mit Wasser sind die Ladungen der Härtermoleküle entscheidend. Nach der vereinfachten Summenformel bestehen beide aus einer dreifach negativen $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit und dem dreifach positiven Kation $[\text{Al}]^{3+}$ bzw. $[\text{B}]^{3+}$. Bor ist jedoch erheblich kleiner und leichter als Aluminium. Mit einer Molmasse von etwa $M = 106 \text{ g/mol}$ ergibt sich somit bei gleicher Einwaage eine höhere Anzahl an BPO_4 - als an AlPO_4 -Molekülen mit $M = 122 \text{ g/mol}$. Die größere Anzahl an Ladungsträgern würde demnach bei Borphosphat zu höheren elektrostatischen Wechselwirkungen führen, die Wasser am Austritt aus dem Gemisch hindern. Zudem bauen kleinere Ionen bei gleicher Ladung eine ausgedehntere Hydrathülle auf als größere [HOL07].

Damit gibt es hinsichtlich der Stärke der Ausbildung der elektrostatischen Kräfte von Bor- und Aluminiumphosphat Unterschiede, worauf auch die Ergebnisse der Strömungspotentialmessungen hindeuten. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass die Unterschiede in den elektrostatischen Effekten zwischen den beiden Härtern ausreichen, um die großen Abweichungen bei der Wasserabgabe bewirken zu können. Zusammen mit der Beobachtung, dass der Gewichtsverlust der mit AlPO_4 gehärteten Proben über dem des reinen Wasserglases liegt, spricht dies dafür, dass auch für die Härtung mit Aluminiumphosphat ein gegenüber der physikalischen Härtung verstärktes Auftreten von Kondensationsreaktionen angenommen werden kann. Wenn dies nun für beide Härterformen gilt, muss sich das Verhältnis zwischen der Freisetzung von Wasser durch Kondensationsreaktionen und der zunehmenden sterischen Hinderung bei fortschreitender Härtung für AlPO_4 und BPO_4 unterscheiden.

Es ist denkbar, dass während der Härtung mit AlPO_4 mehr Kondensationsreaktionen stattfinden und damit in der Folge mehr Wasser frei wird als bei Zusatz von BPO_4 . Jedoch zeigt sich, dass bei Erhöhung des AlPO_4 -Anteils auf 30 Masse-% nicht noch mehr Wasser frei wird, wie diese Hypothese ergeben müsste, sondern wieder eine

Hemmung eintritt. Der Überlegung widersprechen auch die Ergebnisse der Messungen bei $T_A = 35^\circ\text{C}$. Bei Erhöhung der Temperatur wird der Dampfdruck des Wassers erhöht, sodass die Wasserabgabe erleichtert wird. Dies zeigt sich auch in den zeitabhängigen TG-Kurven: während bei niedrigen Temperaturen eher ein linearer Kurvenverlauf beobachtet wird, ist dieser bei Temperaturerhöhung zunehmend deutlicher parabolisch. Wenn bei 20 Masse-% Härteranteil bei AlPO_4 -Zusatz wesentlich mehr Wasser entstehen würde als bei Zugabe von BPO_4 , müsste dieses bei Temperaturerhöhung noch leichter abgegeben werden, sodass der Unterschied im Gewichtsverlust zu Bor größer werden müsste. Tatsächlich weisen beide Versätze jedoch bei $T_A = 35^\circ\text{C}$ eine sehr ähnliche Masseabnahme auf.

Besonders deutlich wird dies in der Messreihe bei $T_A = 45^\circ\text{C}$. Die Zugabe von 20 Masse-% BPO_4 führt hier zu einer höheren Masseabnahme als bei einem reinen Wasserglas. Das bei der Härtung mit BPO_4 freigesetzte Wasser kann damit erst dann wirklich aus dem Gefüge austreten, wenn der Dampfdruck hoch genug wird. Daher kommt es hier auch erstmals dazu, dass der Gewichtsverlust bei 30 Masse-%-Härteranteil über dem bei 20 Masse-% liegt. Entscheidend ist hier, dass die Masseabnahme in beiden Fällen leicht über der mit Aluminiumphosphat gehärteten Proben bei gleichem Anteil liegt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass in Anwesenheit von Borphosphat zum Teil auch mehr Wasser durch den Härtungsmechanismus freigesetzt wird, jedoch eine höhere Temperatur nötig ist, dieses aus der Probe zu entfernen.

Der Unterschied zwischen den Härtern scheint also nicht darin zu liegen, dass der Härtungsmechanismus des AlPO_4 wesentlich mehr Wasser freisetzt, sondern vielmehr darin, dass die Härtung mit Borphosphat vorhandenes Wasser stärker am Austritt hindert.

Unter Berücksichtigung der ähnlichen elektrostatischen Kräfte von BPO_4 und AlPO_4 , kann für die für Borphosphat vorgeschlagene größere Hinderung der Wasserabgabe geschlussfolgert werden, dass diese nur zu einem kleinen Teil durch die elektrostatische Hemmung und vielmehr durch sterische Effekte ausgemacht wird.

Hierfür scheinen 2 Möglichkeiten bzw. eine Kombination aus beiden plausibel:

1. Die Härtung als Reaktion des Wasserglases mit BPO_4 ist bereits deutlich weiter fortgeschritten als bei den Reaktionen mit AlPO_4 . Die schnellere Ausbildung des Netzwerkes hindert übriges Wasser am Austritt. Dies korreliert gut mit der makroskopisch

feststellbaren schnelleren Aushärtung der mit BPO_4 gehärteten Proben im Vergleich zu denen des AIPO_4 .

2. Die innere Struktur des ausgebildeten Netzwerkes in Form der Verknüpfungsdichte unterscheidet sich bei Vorhandensein von BPO_4 und AIPO_4 . Dabei ist es nicht entscheidend, wie viele Verknüpfungspunkte zwischen den Silikatspezies schon gebildet wurden, sondern vielmehr, wo im Volumen diese entstehen. Dies soll in Abb. 101 schematisch veranschaulicht werden, indem in einem definierten Volumen mit gleicher Teilchenanzahl je 5 Verbindungen dargestellt werden, die sich jedoch in ihrer Position und angenommenen Auswirkung unterscheiden.

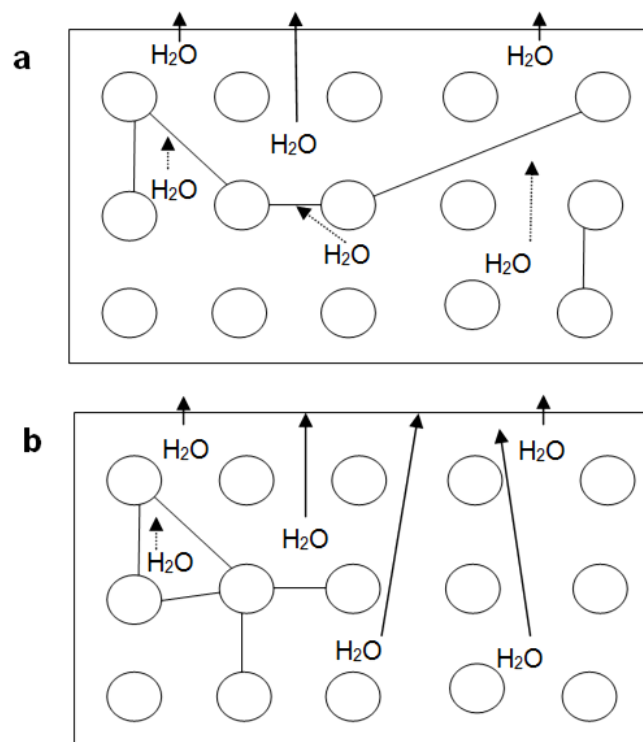


Abb. 101: Denkbare unterschiedliche Morphologien der Netzwerke bei Verwendung von BPO_4 (a) und AIPO_4 (b)

Je nachdem, ob eher weit verzweigt Bindungen auftreten (Abb. 101a) oder aber konzentriert dort, wo bereits andere Bindungen vorhanden sind (Abb. 101b), werden unterschiedliche „Hohlräume“, in denen Wasser eingeschlossen werden kann, gebildet. Für eine höhere Behinderung des Wasseraustritts wäre für die Härtung mit BPO_4 also

modellhaft ein Netzwerk in der in Abb. 101a dargestellten Morphologie denkbar, während für das Abbinden mit AlPO_4 eher das Schema in Abb. 101b in Frage kommt.

Weitere Hinweise auf die härterbedingte unterschiedliche Ausbildung der entstehenden Netzwerke, geben die gravimetrischen Untersuchungen des Gesamtsystem MgO-Füller - Alkalisilikat - Phosphathärter. Bei einer Härterzugabe von 10 Masse-% ist ein großer Unterschied im Gewichtsverlust zwischen den Proben der reinen Bindephase und denen des Gesamtversatzes festzustellen. Erst bei höheren Härteranteilen und Temperaturen T_A gleichen sich die Werte allmählich einander an. Dies weist darauf hin, dass die Aushärtung in Anwesenheit des Füllstoffes wesentlich schneller abläuft und so bereits bei niedrigen Härtermengen und Temperaturen ein Großteil des Wassers abgegeben wird. Hierfür spricht auch der parabolische Verlauf der TG-Kurven, die sich aufgrund der abgeschlossenen Wasserabgabe schnell auf einem gleichbleibenden Niveau einpendeln. Verantwortlich für die schnelle Aushärtung ist wohl hauptsächlich der hohe Volumenanteil des Füllstoffes, der dazu führt, dass die Solstruktur aufgehoben wird und netzwerkbildende Verknüpfungsreaktionen somit schneller ablaufen können.

Auffällig an den Proben des Gesamtversatzes ist, dass hier bei Verwendung des Borphosphats mehr Wasser freigesetzt wird als bei Aluminiumphosphat. Dies bestätigt die zuvor aufgestellte Hypothese, wonach durch vermehrte Kondensationsreaktionen bei der Härtung mit BPO_4 mehr Wasser freigesetzt wird als bei AlPO_4 . Die Abgabe des Wassers in der reinen Bindephase wird dagegen gehemmt. Der Gefügebau des Gesamtversatzes weist bedingt durch den Füllstoff eine höhere Porosität auf. Die Hemmung des Wasseraustrittes durch das sich bei der Aushärtung mit Borphosphat bildende Netzwerk spielt daher hier keine dominierende Rolle.

Neben den gravimetrischen Messungen gibt insbesondere die Dynamisch-Mechanische Analyse Anhaltspunkte zum Ablauf der Aushärtungsvorgänge, da sie mit der Messung der Materialsteifigkeit eine Größe beurteilt, die direkt mit den Aushärtungsprozessen im Zusammenhang steht.

Der Vergleich der DMA-Ergebnisse der reinen Bindephase aus Alkalisilikat und Phosphat zeigt, dass bei Härteranteilen von 10 und 20 Masse-% die Gemische mit Aluminiumphosphat einen früheren Gelpunkt aufweisen als die Borphosphat-Proben. Einzige Ausnahme bilden hier die 10 Masse-%-Proben bei $T_A = 25^\circ\text{C}$, die mit einer

Differenz von nur 5 Minuten sehr dicht beieinander liegen. Bei diesen geringen Härtemengen spielen die chemischen Unterschiede zwischen den Härtern nur eine geringe Rolle, sodass sich die Abbindezeiten kaum unterscheiden.

Entgegen den beobachteten früheren Gelpunkten bei Härtingsverläufen mit AlPO_4 ist makroskopisch jedoch festzustellen, dass die mit Borphosphat gehärteten Proben deutlich schneller aushärten als die vergleichbaren Versätze des Aluminiumphosphats. Eine Erklärung für diese scheinbar widersprüchlichen Beobachtungen liefert die Betrachtung des Speichermoduls nach dem Gelpunkt (s. Abb. 102). Bei beiden Härtern kommt es zu einem signifikanten Anstieg des Speichermoduls. Während unter Verwendung des Aluminiumphosphats zunächst ein mäßiger Anstieg festzustellen ist, der über die Zeit zunächst immer stärker zunimmt, steigt im Falle des Borphosphates die Kurve sofort sehr steil an. Dies ist durch eine markant schnellere Erhöhung der Materialsteifigkeit der mit BPO_4 gehärteten Proben bedingt. Es muss hier also grundlegend zwischen zwei verschiedenen Stadien der Aushärtung, vor und nach dem Gelpunkt differenziert werden.

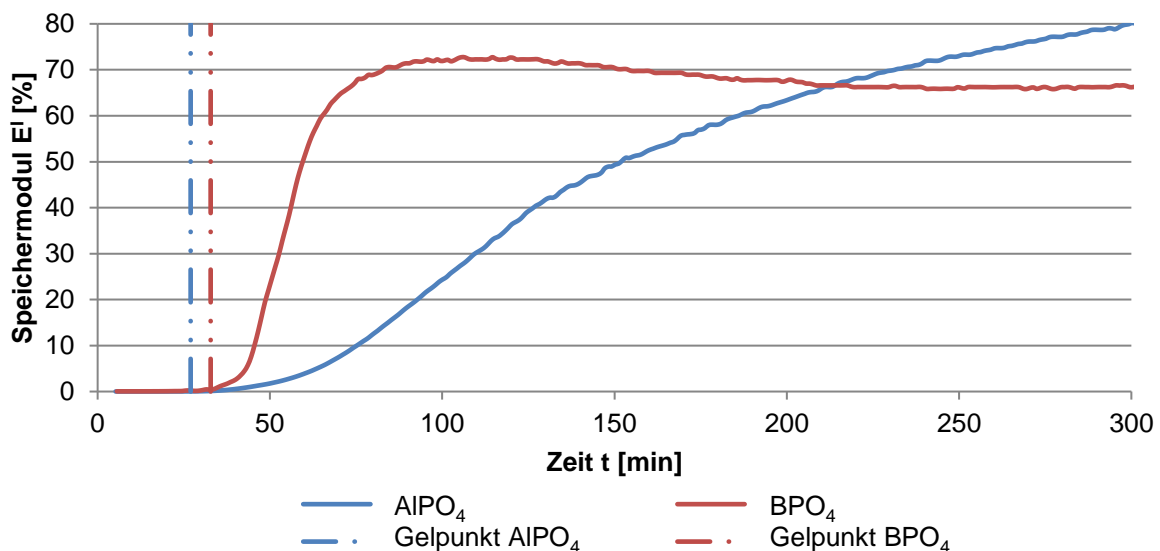


Abb. 102: Unterschiede im Verlauf des Speichermoduls von AlPO_4 und BPO_4 nach dem Gelpunkt
beispielhaft anhand einer Analyse mit 20 Masse-% Härteranteil und $T_A = 35^\circ\text{C}$

Die Auswertung der Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen führten zu der Annahme, dass die Härtung mit Borphosphat entweder schneller verläuft und / oder

zur Ausbildung eines weiter und lockerer verzweigten Netzwerkes als bei Aluminiumphosphat führt (Abb. 101). Mit der Kombination dieser Hypothesen lassen sich auch die Beobachtungen der mittels DMA definierten zweiten Phase der Aushärtung nach dem Gelpunkt begründen. Eine sich schnell ausbildende weitreichende Vernetzung über das gesamte Probenvolumen äußert sich in einem schnellen Anstieg der Steifigkeit der Probe. Kleinere verbundene Einheiten mit einem hohen Verknüpfungsgrad, die noch von einem großen Anteil flüssigen Wasserglases umgeben sind, wie für die Härtung mit Aluminiumphosphat angenommen, resultieren in einer im Vergleich niedrigeren Steifigkeit der Gesamtprobe.

Dies bestätigt sich auch im weiteren Verlauf des Speichermoduls. Die schnelle Aushärtung bei Verwendung von BPO_4 -Härter führt dazu, dass der Glaspunkt deutlich früher erreicht wird als bei AlPO_4 . Die Proben mit Aluminiumphosphat zeigen jedoch am Ende tendenziell eine höhere Steifigkeit. Die vielen Verknüpfungspunkte hier resultieren in einem sehr dichten und somit mechanisch stabilen Netzwerk (Abb. 103a). Das analoge Netzwerk bei BPO_4 -Verwendung konnte sich durch die weitreichenden Verknüpfungen zwar schnell ausbilden, weist dadurch jedoch eine geringere Stabilität auf (Abb. 103b). Hierdurch bedingt kommt es auch zu dem beobachteten Abfall der DMA-Kurven bei höheren Härterzugaben. Die Aushärtung ist hier derart beschleunigt, dass sich ein eher sprödes System ausbildet und durch die mechanische Einwirkung des Fühlstempels Risse entstehen, die zu dem Fehlsignal der DMA führen.

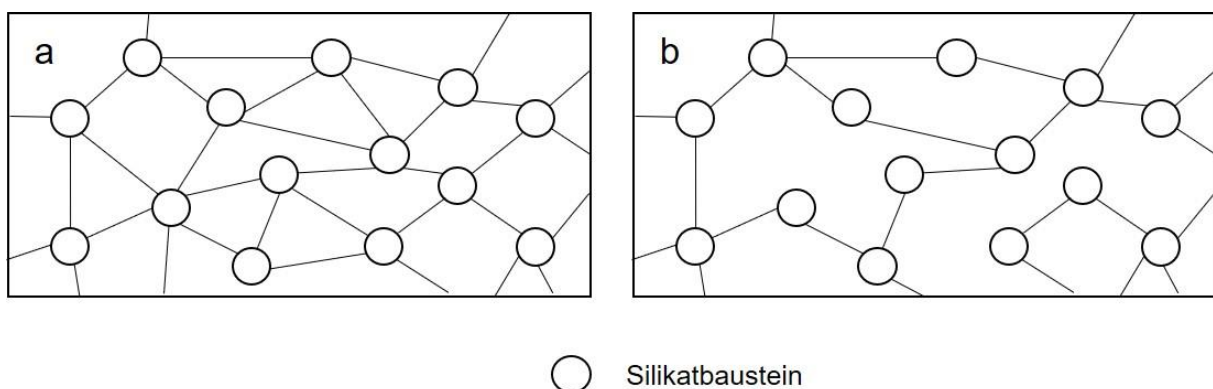


Abb. 103: Modellvorstellung zum Verknüpfungsgrad des Wasserglas-Netzwerkes bei Härtung mit AlPO_4 (a) und BPO_4 (b)

Um die Beobachtungen auch der ersten Phase der Aushärtung vor dem Gelpunkt mit diesem Modell erklären zu können, muss der für die Ausbildung der unterschiedlichen Netzwerke verantwortliche Mechanismus betrachtet werden. Es ist bekannt, dass zwei mögliche Wege der Netzwerkbildung durch Einbringen von Salzen in Wasserglas existieren [ILE79, SCH14, WIJ90, WIJ91]. Die durch die Salzzugabe bewirkte Veränderung des pH-Wertes des Wasserglassols sowie der Oberflächenladungen an den in ihm dispergierten Silikatspezies, hat eine Änderung des elektrischen Potentials des Sols zu Folge. Damit ändert sich auch der resultierende Potentialverlauf nach der DLVO-Theorie, wodurch die elektrostatische Abstoßung zwischen den dispergierten Partikeln und damit auch die Stabilität des Sols vermindert wird. Auch die Einstellung anziehender elektrischer Potentiale ist möglich, sodass jede Kollision der Silikatspezies zu einer erfolgreichen Kondensation und somit zur Ausbildung einer Bindung im Netzwerk führt. Der Mechanismus der Netzwerkbildung ist damit diffusionskontrolliert und es bildet sich ein schnell wachsendes und weit verzweigtes Silikat-Netzwerk. Ist aufgrund des resultierenden Potentialverlaufs der DLVO-Theorie jedoch noch eine Energiebarriere vorhanden, sind statistisch deutlich weniger Kondensationsreaktionen infolge der Annäherung von Silikat-Teilchen erfolgreich. Der Vorgang ist reaktionskontrolliert und Kondensationsreaktionen erfolgen mit höherer Wahrscheinlichkeit dort, wo bereits viele Reaktionspartner auf relativ engem Raum zur Verfügung stehen. Das Resultat ist damit ein Netzwerk kompakterer räumlicher Struktur.

Auch wenn aufgrund der Komplexität der Härtungsreaktionen nicht von einem rein diffusions- oder reaktionskontrollierten Vorgang ausgegangen werden kann, weisen die Beobachtungen auf eine dem beschriebenen Modell entsprechende unterschiedliche Ausbildung der Netzwerke bei Härtung des Wasserglases mit AlPO_4 und BPO_4 hin. Demnach kann für das BPO_4 eine infolge der Veränderung des Potentialverlaufs nach der DLVO-Theorie erleichterte Annäherung der am Netzwerkaufbau beteiligten Komponenten (hier sowohl Silikatspezies als auch Härterkomponenten) und damit eine höhere Wahrscheinlichkeit von Kondensationsreaktionen angenommen werden, was in einem sich rasch bildenden weitverzweigten Netzwerk resultiert. Entsprechend muss die Energiebarriere im Potentialverlauf, die zur Ausbildung von Bindungen an das Netzwerk überwunden werden muss, bei AlPO_4 als Härter deutlich höher sein, sodass nach der beschriebenen Modellvorstellung ein dichteres Netzwerk entstehen kann.

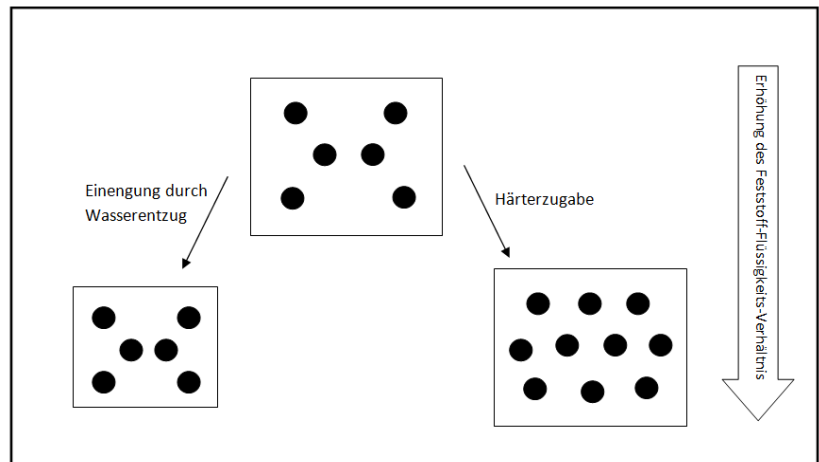
Damit ist auch eine weitere Beobachtung zum Härungsverlauf erklärbar. Bei der DMA ist eine sich immer weiter erhöhende Steigung der Kurve des Speichermoduls bei mit Aluminiumphosphat gehärteten Proben feststellbar. Je mehr chemische Bindungen als Verknüpfungspunkte zum Netzwerk im Verlauf der Härtung geschlossen werden, umso dichter wird das ausgebildete Netzwerk. Damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Annäherung von Silikatspezies untereinander oder an Komponenten des Härterers immer stärker an und die Erhärtung beschleunigt sich.

Bei dem vorgeschlagenen Modell ist damit die Energiebarriere des Potentialverlaufs und damit die Annäherung der am Netzwerkaufbau beteiligten Teilchen ausschlaggebend zum Ablauf von netzwerkbildenden Kondensationsreaktionen. Hiermit lässt sich auch der Anfangsbereich im Härungsverhalten begründen, denn damit sich die Unterschiede der beiden Phosphate bemerkbar machen, muss eine ausreichend hohe räumliche Nähe der dispergierten Silikat- und Härtererspezies vorliegen. Zu Beginn der Härtung haben die Proben noch einen hohen Wasseranteil, die Feststoffteilchen sind relativ weit voneinander entfernt, sodass es nur zu einer sehr geringen Anzahl an Stößen kommt. Je mehr Wasser jedoch durch die zuvor beschriebenen Prozesse abgegeben wird, umso häufiger kommt es zu chemischen Reaktionen infolge der Zusammenstöße bis etwa am Gelpunkt ein kritischer Punkt erreicht wird, an dem der räumliche Abstand zwischen den beteiligten Komponenten so gering wird, dass sich die Unterschiede in der Energiebarriere und damit in der Wahrscheinlichkeit von Kondensationsreaktionen bei Verwendung der beiden Phosphathärter entscheidend auswirken.

Beim Einsatz von Aluminiumphosphat wird der Gelpunkt vermutlich schneller erreicht, da das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis höher ist als bei den Borphosphat-Proben zu diesem Zeitpunkt. Dies zeigt der Vergleich der mittels STA ermittelten Masseverluste zum Zeitpunkt des Gelpunktes, die bei Härtung mit AlPO_4 deutlich höher sind als im Falle der mit BPO_4 gehärteten Proben. Ursächlich könnte das mit der beschriebenen stärkeren Retention von Wasser durch die ausgeprägteren elektrostatischen Kräfte der Bor-Ionen und deren ausgedehnterer Hydrathülle zusammenhängen.

In diesem Anfangsbereich ist für das Annähern der am Netzwerkaufbau beteiligten Teilchen also weniger die Energiebarriere des Potentialverlaufs als vielmehr die Menge an noch im Solvolumen vorhandenen Wasser entscheidend. Ausschlaggebend

ist hierfür das Fest-Flüssig-Verhältnis des Sols. Dieses wird in den durchgeführten Versuchsreihen im Wesentlichen durch 2 Faktoren bestimmt, dem thermischen Entzug von Wasser und der Erhöhung des Härteranteils.



Je mehr durch diese Faktoren das Feststoff-Flüssigkeit-Ver-

Abb. 104: Möglichkeiten zur Beeinflussung des Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnisses der Alkalisilikat-Phosphathärter-Mischungen

hältnis zu größeren Werten verschoben ist, umso schneller ist der kritische Punkt erreicht, an dem die durch die beiden Phosphathärter generierten unterschiedlichen Energiebarrieren im Potentialverlauf des Wasserglassols bestimmend werden. Aus diesem Grund nähert sich der Gelpunkt der Proben mit Borphosphat durch die Erhöhung von T_A oder der Menge an zugegebenem Härter immer mehr dem der Aluminiumphosphat-Proben an, bzw. wird sogar vor diesen erreicht.

Neben diesem physikalischen Effekt der Verschiebung des Fest-Flüssig-Verhältnis der Wasserglas-Härter-Mischungen, wirken sich die Erhöhung des Härteranteils durch die Steigerung des Anteils an Reaktionspartnern als auch die Erhöhung der Temperatur auch beschleunigend auf den Ablauf der chemischen Reaktionen in den Mischungen aus.

Die DMA-Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass sich eine zu hohe Beschleunigung der Aushärtung, infolge hoher T_A oder aber der Anwendung hoher Härteranteile, nachteilig auf die mechanische Stabilität der gebildeten Netzwerke auswirken kann. Unter diesen Bedingungen kam es während der Prüfung durch die Belastung mit dem Fühlstempel schnell zur Bildung von Rissen bis hin zum vollständigen Brechen von Probekörpern. Die zur Ausbildung von chemischen Bindungen im Netzwerk erforderlichen Kondensationsreaktionen laufen erleichtert ab und führen, analog zu den Ausführungen zum Potentialverlauf, zu einem weit verzweigten, jedoch unzureichend verknüpften und damit weniger stabilen Netzwerk. Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass es für die mechanische Festigkeit des gehärteten Wasserglases einen Optimalbereich hinsichtlich der Temperaturführung während der Aushärtung und der Menge des zugesetzten Härters gibt. Zur genauen Bestimmung der Lage dieses Optimums in

Abhängigkeit vom Härteranteil und T_A sind jedoch DMA-Messungen mit kleinschrittigeren Veränderungen beider Parameter notwendig, als im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Die durch die Aushärtungsbedingungen hervorgerufene Beeinflussung der Stabilität der Netzwerke zeigt sich insbesondere auch bei den Proben des Gesamtsystems mit Feuerfest-Füller. In der Dynamisch-Mechanischen Analyse der Gesamtversatz-Proben wird keine Anfangsphase mit nur sehr geringem Anstieg des Speichermodul E' beobachtet, wie sie bei der reinen Bindephase auftritt. Durch das eingebrachte Füllstoffvolumen liegt kein Sol mehr vor, sodass diese Anfangsphase, die durch das Annähern der Teilchen bestimmt ist, entfällt. Es kommt daher zu einem sofortigen Anstieg des Speichermoduls E' und damit zur direkten Erhöhung der Steifigkeit. Da sich der Speichermodul E' der Referenzproben aus Füllstoff und Wasserglas ohne Härter wesentlich langsamer erhöht, muss der beobachtete Anstieg auf die Reaktionen und den Einfluss der Phosphate zurückzuführen sein.

Der Speichermodul E' pendelt sich im Reaktionsverlauf schnell ein und erreicht ein maximales Grenzwertniveau. Hier ist die Aushärtung des Systems abgeschlossen bzw. haben noch ablaufende Reaktionen keinen Einfluss mehr auf die Steifigkeit des Materials. Eine Erhöhung von T_A hat eine geringere Höhe dieses maximalen Speichermoduls E' zur Folge. Dieser geringere Maximalwert ist auf einen Abfall der Kurve im Anfangsbereich der Messung zurückzuführen, der umso stärker ausgeprägt ist, je höher T_A und damit die Aushärtegeschwindigkeit ist. Bei dem durch die schnelle Aushärtung weniger stabil ausgebildetem Alkalisilikat-Netzwerk, kommt es durch die mechanische Einwirkung des Fühlstempels zu Rissen im Gefüge und damit zu einem Abfall von E' . Es kommt jedoch aufgrund der durch das Füllstoffvolumen bedingten Formstabilität nicht zu einem kompletten Signalabfall wie es im System Alkalisilikat - Phosphat-härter der Fall war. Durch die Schädigung der Struktur steigt der Speichermodul jedoch auch nicht mehr so stark an, wie es ohne die Rissbildung möglich ist, sodass die verminderte Stabilität des Netzwerkes bei hohen Aushärtegeschwindigkeit hier direkt durch die Höhe des maximal erreichten Speichermoduls sichtbar ist.

Bezüglich des Härteranteils zeigt sich ebenfalls die Tendenz, dass durch die höhere Aushärtungsgeschwindigkeit bei zunehmender Härtermenge ein steilerer Anstieg mit einem niedrigeren Grenzwertniveau resultiert. Die Verringerung des Maximalwertes durch die Steigerung der Härterzugabe ist jedoch geringfügiger ausgeprägt als die

entsprechenden Auswirkungen von T_A . Dies bestätigt sich auch durch die mittels DMA bestimmten Glaspunkte. Je höher T_A ist, umso näher liegen die Glaspunkte der verschiedenen Härteranteile beisammen und umso stärker werden Unterschiede zwischen Aluminium- und Borphosphat aufgehoben.

Auch die bereits bei der reinen Bindephase festgestellte schnellere Aushärtung bei Verwendung von BPO_4 bestätigt sich in den Ergebnissen der Gesamtversätze, wie anhand der Glaspunkte deutlich zu sehen ist. Die einzige Ausnahme bilden wiederum Proben mit einem Härteranteil von 10 Masse-% und $T_A = 25^\circ\text{C}$. Unterschiede zwischen den Härtern machen sich hier aufgrund der niedrigen Härtermenge und niedrigen Temperatur und der daraus folgenden sehr langsamen Aushärtung noch nicht stark bemerkbar.

Zusammenfassend führen die Untersuchungen über das Abbindeverhalten zu der Hypothese, dass die Unterschiede im Aushärteverhalten mit $AlPO_4$ und BPO_4 auf strukturell unterschiedlich aufgebaute Glasnetzwerke zurückzuführen sind. Diese werden durch eine unterschiedlich hohe verbleibende Energiebarriere im Potentialverlauf des Wasserglases nach der Härterzugabe zurückgeführt. Dadurch unterscheiden sich bei den Phosphathärtern die Orte bevorzugter Kondensation im Netzwerk. Eine hohe Wahrscheinlichkeit erfolgreich ablaufender Kondensationsreaktionen führt zu einer Verknüpfung im Peripherie-Bereich und infolgedessen weit verzweigten Netzwerken mit lockerer Struktur. Bei einer geringen Reaktionswahrscheinlichkeit wird die benötigte Anzahl an Reaktionspartnern dort erreicht, wo bereits verzweigtere Strukturen vorliegen, was in der Folge zu kompakteren Netzwerken führt.

Die Ergebnisse weisen zudem darauf hin, dass während des Abbindevorganges mehrere zeitliche Phasen unterschieden werden können. In der Initialisierungsphase wird der Fortschritt der Aushärtung weniger durch die Chemie des Härters als durch das Fest-Flüssig-Verhältnis bestimmt. Dieses legt fest, wie hoch die räumliche Annäherung und damit eine Wechselwirkung der beteiligten Reaktanten möglich ist. Ist die Annäherung ausreichend hoch, wird in der zweiten Phase die durch die unterschiedlich ausgebildeten elektrischen Potentiale (bedingt durch die Art des Härters) hervorgerufene Kondensationsbereitschaft der Silikat- und Härterspezies ausschlaggebend und in Abhängigkeit dessen das silikatische Netzwerk ausgebildet.

5.2 Struktureller Aufbau der resultierenden Bindephase

Die Röntgenbeugungsanalyse der Proben reiner Bindephase zeigt, dass durch die Härtung von Alkalisilikaten mit Phosphaten eine größtenteils amorphe Struktur entsteht. Das silikatische Netzwerk erstarrt demnach glasartig ohne ausgeprägte Fernordnung. Bis auf die Aushärtung mit 10 Masse-% Härteranteil ist der resultierende amorphe Anteil bei Verwendung des Borphosphats größer als bei AlPO_4 . Das Edukt BPO_4 kann nur bei Härteranteilen von 30 Masse-% im Gefüge nachgewiesen werden, so dass von einer hohen Umsetzung des Phosphates, im Hinblick auf den Verbrauch des Eduktes durch chemische Reaktion mit anderen im Wasserglas-Härter-Gemisch enthaltenen Komponenten, ausgegangen werden kann. Dies bestätigt auch der kristalline Anteil der mit 10 Masse-% BPO_4 gehärteten Proben, der sich ausschließlich aus Natriumhydrogenphosphaten zusammensetzt. Eingebrachtes Phosphat reagiert mit den Natriumionen des Wasserglases, da diese zu einer besseren räumlichen Absättigung der Phosphat-Anionen führen und ihre Basizität höher ist als beim Reaktionspartner Bor. Die langsame Aushärtung, insbesondere der späte Gelpunkt bei Verwendung von 10 Masse-% BPO_4 führt dazu, dass das Borphosphat vollständig umgesetzt wird und den neu gebildeten Phosphaten ausreichend Zeit zur Kristallisation bleibt. Bei hohen Härteranteilen und schnellerer Aushärtung hingegen wird das nicht umgesetzte Edukt BPO_4 nachgewiesen und der Anteil an kristalliner Phase ist geringer. Eine Erhöhung von T_A führt zwar ebenfalls zu einer zunehmenden Aushärtungsgeschwindigkeit, der kristalline Anteil ist jedoch z.T. höher als bei niedrigeren Temperaturen. Dies ist vermutlich temperaturbedingt auf die erhöhte Mobilität der Ionen zurückzuführen, die eine Kristallisation begünstigt. Aufgrund des unterschiedlich hohen Anteils an im Gefüge verbleibendem Wasser, ist der Einfluss von T_A jedoch nur bedingt anhand der vorliegenden Quantifizierung zu bewerten.

Bei Verwendung des Aluminiumphosphathärterers besteht der kristalline Anteil der resultierenden Probensubstanz in erster Linie aus dem AlPO_4 selbst und weist damit darauf hin, dass es im Vergleich zum BPO_4 schlechter mit Wasserglas umgesetzt wird. Daher wird der detektierte Anteil an AlPO_4 im Diffraktogramm mit Erhöhung der Härterzugabe größer.

Einen Erklärungsansatz für den unterschiedlichen Umsetzungsgrad beider Phosphate bieten die durchgeführten Löslichkeitsversuche. Bei diesen wurde eine höhere Löslichkeit des BPO_4 im alkalischen Medium zu Beginn der Prüfung festgestellt. Im Laufe

der Auslagerung gleichen sich jedoch die Löslichkeitswerte beider Härter an. Die Abnahme der pro Zeiteinheit gelösten Menge bis auf einen nahezu konstanten, geringen Wert wird durch den sinkenden Konzentrationsgradienten von gelöstem und ungelöstem Härter bestimmt. Bei der Lösung der Phosphate während des Härtungsprozesses werden die Phosphat-Ionen jedoch in das Netzwerk eingebaut und damit dem Gleichgewichtssystem des Konzentrationsgradienten entzogen, sodass es nicht zu einer Sättigung kommt. Der Lösungsvorgang läuft damit immer weiter ab. Unter Berücksichtigung der zuvor aufgestellten Hypothese eines gegenüber Aluminiumphosphat erleichterten Einbaus der Borphosphat-Bausteine im Netzwerk, kann der Konzentrationsgradient von gelöstem und ungelöstem Härter bei BPO_4 entsprechend eher aufrechterhalten werden, als es bei AlPO_4 der Fall ist. Gemeinsam mit der generell höheren Löslichkeit des Borphosphates kann hierdurch dessen starke Umsetzung erklärt werden.

Auch bei der Härtung mit Aluminiumphosphat kommt es teilweise zu einer Reaktion des Phosphates mit den Natrium-Ionen des Alkalisilikats. In der Art der gebildeten Natriumphosphate liegt ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Härtern. Die Härtung mit AlPO_4 führt zur Bildung längerkettiger Di- und Triphosphat-Hydrate, wohingegen bei BPO_4 -Zusatz eher monomere Hydrogenphosphat-Hydrate ausgebildet werden.

Wieder lässt sich dies mit den Überlegungen zur unterschiedlichen Struktur der gebildeten Netzwerke korrelieren. Durch die höhere Löslichkeit des BPO_4 und dessen Einbau über ein weit verzweigtes Netzwerk, liegen die Phosphatbausteine stärker verteilt und damit isolierter vor, wodurch sich eher Monomere ausbilden. Der in den gravimetrischen Messungen festgestellte höhere Wasseranteil bei den BPO_4 gehärteten Proben führt zur Bildung von Hydrogenphosphaten. Die dort gebundenen OH-Gruppen wirken im alkalischen Milieu des Wasserglases dabei einer weiteren Polymerisation der Phosphate entgegen. Die durch das Aluminiumphosphat bei Reaktion mit Na^+ -Ionen gebildeten Phosphate zeigen dagegen ein höheres Polymerisationsbestreben. Da die hierfür nötigen Kondensationsreaktionen mit einer Freigabe von Wasser einhergehen, verschiebt der in den gravimetrischen Messungen festgestellte Wasserentzug das Gleichgewicht zu höher kondensierten Spezies. Da zudem angenommen wird, dass das Aluminiumphosphat dort in das Netzwerk eingebaut wird, wo dieses bereits dichter ausgebildet ist, sind auf engem Raum die dazu nötigen Phosphat-Bausteine vorhanden.

Die Untersuchungen der Mineralphasen der Proben in Anwesenheit des MgO-Füllstoffes zeigen erhebliche Unterschiede zu jenen der reinen Bindephase. Aufgrund der hohen Kristallinität des MgO und seines mengenmäßig großen Anteils sind die Peaks, die der Bindephase zugeordnet werden können, sehr klein. Genaue Aussagen zur Bindephase sind damit nur schwer möglich. In keiner der Rezepturen werden die in der reinen Bindephase detektierten Natrium(hydrogen)phosphate gefunden. Es ist jedoch eher anzunehmen, dass deren auftretende Reflexe lediglich eine zu geringe relative Intensität aufweisen, um im Diffraktogramm erkannt zu werden, als dass ihre Bildung gänzlich auszuschließen wäre. Auffällig ist weiterhin, dass die sicher zu bestimmende qualitative Phasenzusammensetzung unabhängig vom Härteranteil und der Temperatur ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Aushärtung maßgeblich durch den Füllstoffanteil beeinflusst wird. Durch die vollständige Aufhebung des Solzustandes verläuft die Aushärtung durch den zugegebenen Füllstoff so schnell, dass nun in allen Proben noch das Edukt BPO_4 gefunden wird, welches zuvor in der reinen Bindephase nahezu vollständig umgesetzt wurde. Auch bei den mit Aluminiumphosphat gehärteten Proben wird, wie bei der reinen Bindephase, das Edukt nachgewiesen. Diese Beobachtungen werden durch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt. Die $AlPO_4$ -Härterkörner liegen noch sichtbar und vom übrigen Gefüge deutlich separiert vor. Die zugehörige Bindephase ist stark inhomogen. Bei BPO_4 werden in den betrachteten Gefügebrauschnitten keine isolierten Härterkörner mehr gefunden. Das Elementmapping zeigt jedoch Bereiche mit lokal stark erhöhter Phosphatkonzentration und dichter Struktur, bei denen es sich wohl um sich auflösende Härteraggregate handelt. Die Bindematrix zeigt sich deutlich homogener. Auch bei den Gesamtversatz-Proben bestätigt sich somit die höhere Löslichkeit des BPO_4 , auch wenn der Löseprozess aufgrund der schnelleren Aushärtung nicht so weit fortgeschritten ist wie in der reinen Bindephase.

Im Hinblick auf die im ersten Teil der Diskussion ausgeführte Beschreibung des Abbindeverhaltens, liefert die Untersuchung der kristallinen Strukturanteile eine zusätzliche maßgebliche Erkenntnis. Der Nachweis der Bildung von Natriumphosphaten stellt einen weiteren Faktor der Aushärtung selbst dar. Indem die Phosphat-Anionen mit Na^+ reagieren, entziehen sie dem silikatischen Netzwerk den Alkali-Anteil. Gemäß der vorherrschenden Gleichgewichte und dem Charakter der Na^+ -Ionen als Netzwerkwandler (siehe hierzu auch Kapitel 2.3.1) wird hierdurch wiederum eine Aushärtung des silikatischen Netzwerkes begünstigt. Für die Härtung des Alkalisilikates mit Phosphaten

ergibt sich nach den vorliegenden Ergebnissen damit ein sehr komplexer Vorgang, der sowohl durch die elektrostatische Destabilisierung, den Entzug des Alkaliions, die Beeinflussung des Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewichts durch das Wasser und den Einbau der Härterspezies in das silikatische Netzwerk umfasst. Erkenntnisse zum letzten Punkt liefern insbesondere die Ergebnisse der Kernspinresonanzspektroskopie.

Der Aushärtungsvorgang zeigt sich hier insbesondere durch die Verschiebung der Q^n -Verteilung beim Vergleich des ^{29}Si -RIDE Spektrums des flüssigen Wasserglases mit den ^{29}Si MAS Spektren der gehärteten Proben. Durch die Kondensationsreaktionen werden während des Abbindens immer mehr SiO_4 -Tetraeder verknüpft, was in einer Zunahme von Q^3 - und Q^4 -Spezies auf Kosten von Q^0 , Q^1 und Q^2 resultiert. Der Vergleich der Zusammensetzung der Q^n -Einheiten beider Phosphathärter zeigt, dass bei Verwendung von BPO_4 der Anteil niedriger n -Werte ($n = 0; 1$) tendenziell größer ist als bei AlPO_4 . Dies korreliert sehr gut mit der aus den Beobachtungen des Abbindeverhaltens hervorgegangenen Annahme eines höheren Verknüpfungsgrades des silikatischen Netzwerkes bei Härtung mit Al-Phosphat.

Unterschiede im Verknüpfungsgrad bei der Anwendung der beiden Härter werden auch durch die NMR-Messungen der jeweiligen Kationen belegt. In den Wasserglasmischungen sowohl mit Aluminium- als auch Borphosphat wurden Struktureinheiten mit unterschiedlicher Koordination der jeweiligen Kationen gefunden. Zu deren Interpretation können Analogien zum bereits gut untersuchten Verhalten der Al^{3+} - und B^{3+} -Kationen in anderen silikatischen Gläsern wie z.B. Biokeramiken und technischen Gläsern herangezogen werden.

Beim Einbau von Al^{3+} in ein silikatisches Glas kann das Aluminium in Abhängigkeit seiner Koordination sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkwandler fungieren. Stehen Alkaliionen zum Wertigkeitsausgleich zur Verfügung, tritt Al in tetraedrischer Koordination im Netzwerk auf. In dieser Form kann es die zuvor durch die Alkali generierten Trennstellen schließen und wirkt damit als Netzwerkbildner [SCH88]. Das ^{27}Al MAS Spektrum des mit AlPO_4 gehärteten Wasserglases zeigt, dass ein Großteil des Aluminiums in Form dieser netzwerkbildenden tetraedrisch koordinierten Spezies vorliegt.

In den Spektren konnten darüber hinaus Anteile an AlO_6 und eine chemische Verschiebung, die auf AlO_5 hindeutet, festgestellt werden. In verschiedenen

Untersuchungen zur Strukturrolle von Aluminium in Gläsern [HAN17], [IFT12], [JAW15] konnte die Bedeutung dieser Einheiten auf das Glasnetzwerk nachgewiesen werden. Demnach tragen die höheren Koordinationen des Al zu einer höheren Anzahl an Quervernetzungen bei. Diese Feststellung stimmt gut mit der aus den Ergebnissen der Untersuchungen zum Abbindeverhalten abgeleiteten Hypothese eines weitreichend verknüpften Netzwerkes im Falle der Härtung mit Aluminiumphosphat überein.

Bor wird in den durchgeführten NMR-Untersuchungen sowohl in tetraedrischer als auch trigonaler Koordination nachgewiesen. Diese Strukturelemente sind auch von anderen silikatischen Gläsern mit Boranteil bekannt [GAN94], [VOG92]. Während zur Ausbildung der tetragonalen Struktureinheit wiederum Alkalien zum Ladungsausgleich notwendig sind und somit Trennstellen geschlossen werden, ist mit dem Einbau trigonaler Boreinheiten in eine Glasstruktur auch eine Bildung von Trennstellen-Sauerstoff möglich [GAN94]. Die geringe Koordination der BO_3 -Einheiten führt wohl außerdem, in Umkehr zu den höher koordinierten AlO_5 und AlO_6 -Einheiten, zu einer Aufweitung der Netzwerkstruktur mit einem geringeren Anteil an Querverbindungen.

Die mit den unterschiedlichen Koordinationen von Al und B einhergehenden Unterschiede im Verknüpfungsgrad der Glasnetzwerke wurden unter anderem auch von Hornschuh beschrieben. In einer vergleichenden Analyse unterschiedlicher SiO_2 -Gläser konnte gezeigt werden, dass durch den Schluss von Trennstellen und der hohen Verknüpfungsanzahl eine Verfestigung der Glasstruktur durch Substitution von SiO_2 gegen Al_2O_3 in Anwesenheit von Na_2O erreicht wird. Mit zunehmender Substitution gegen B_2O_3 nimmt der Vernetzungsgrad jedoch ab und es kommt zu einer Auflockerung des Netzwerkes. Verantwortlich hierfür ist der Anteil an trigonalen Strukturen und die damit verbundene geringe Verknüpfungszahl sowie die Bildung von Trennstellen [HOR04].

Diese durch die Koordination der Kationen bedingten Strukturmerkmale in Glasnetzwerken lassen sich auf die Ergebnisse der NMR-Analysen in dieser Arbeit übertragen und darauf schließen, dass diese Vorgänge auch für das hier untersuchte Stoffsystem gelten. Demnach korreliert der Verknüpfungsgrad der gebildeten Netzwerke direkt mit der Koordination der eingebauten Al- und B-Spezies. Die zu der Untersuchung des Abbindeverhaltens aufgestellten Hypothesen über ein unterschiedlich aufgebautes Netzwerk in Abhängigkeit der Anlagerung der verwendeten Härter-Spezies werden somit strukturell belegt.

Aus der Analogie zur Wirkung von Al^{3+} - und B^{3+} -Ionen in anderen untersuchten Gläsern kann eine Erklärung zu einer weiteren aus den gravimetrischen Messungen festgestellten Beobachtung abgeleitet werden. Waclawska et al. führen Eigenschaften der von ihnen untersuchten Gläser des Systems $\text{AlPO}_4\text{-BPO}_4\text{-SiO}_2$ auf die Bindungseigenschaften der Kationen zurück. Demnach wird die Flexibilität des Glasnetzwerkes u.a. bestimmt durch die Bindungsstärke zwischen Kation und Sauerstoff. Als Maß hierfür dient die Ionizität \bar{i} nach Görlich [WAC01]:

$$\text{Al-O: } \bar{i} = 0,546$$

$$\text{B-O: } \bar{i} = 0,476$$

Die Al-O-Bindung hat einen höheren ionischen Charakter als die B-O-Bindung, was eine höhere Flexibilität der Bindung zur Folge hat. Neben dem strukturellen Aufbau des Netzwerkes selbst, könnte dies mitentscheidend für die bei den Borphosphat-Proben gegenüber solchen mit AlPO_4 festgestellte Sprödigkeit mit erhöhter Rissbildungseigung sein.

5.3 Hochtemperatureigenschaften

Beim Aufheizen der Proben von reiner Bindephase und Gesamtversatz auf die Praxis-temperatur von $T = 1550^\circ\text{C}$ treten verschiedene strukturelle Vorgänge auf, die nachfolgend anhand der entsprechenden Temperaturintervalle diskutiert werden.

1. $25^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$

Die bei $25^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ durch die Simultane Thermoanalyse detektierte Masseabnahme kann mit der in der XRD sichtbaren Abgabe des Kristallwassers korreliert werden (Abb. 105). In diesem Temperaturintervall kommt es somit in erster Linie zu einem Austreiben des noch im Gefüge befindlichen Restwassers in Form von freiem Wasser als auch Kristallwasser, welches nahezu vollständig abgegeben wird.

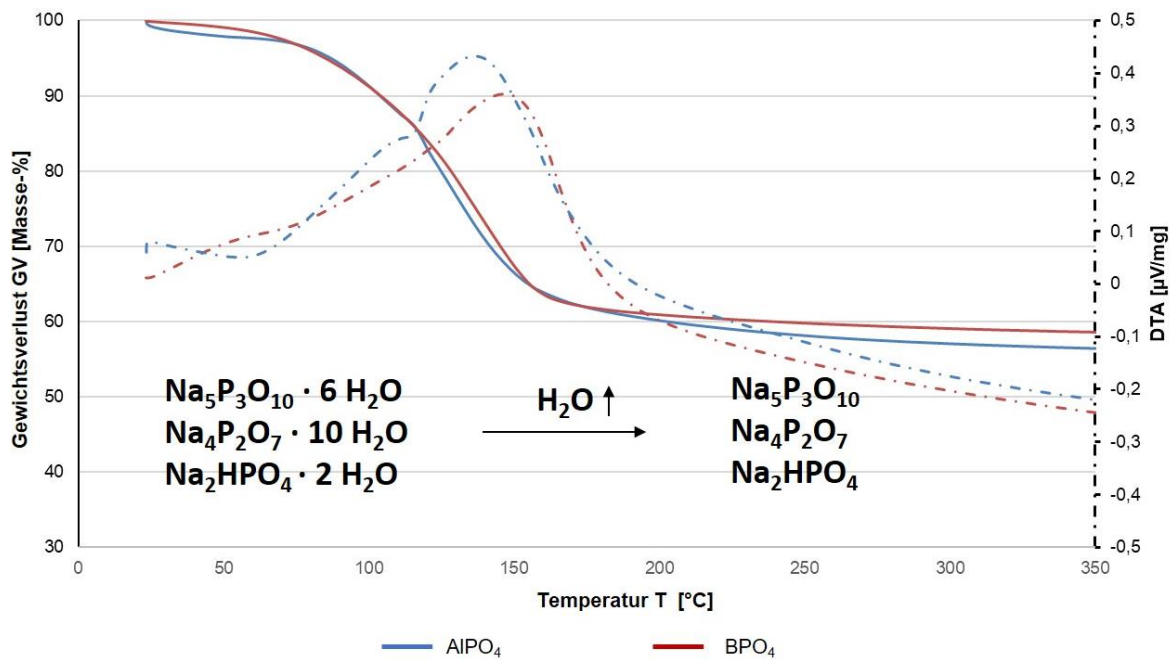


Abb. 105: Abgabe von Wasser im TG- und DSC-Signal

Die Temperaturerhöhung führt bei Verwendung von BPO₄ zur Bildung von kondensierten Natrium-di- und tri-Phosphaten, wie sie bei den mit AlPO₄ gehärteten Proben bereits direkt nach der Aushärtung gefunden wurden. Dies unterstützt die These, dass die Art der gebildeten Phosphate mit dem Anteil an vorhandenem Wasser zusammenhängt. Der hohe Wasseranteil in den mit BPO₄ gehärteten Proben führt zur Bildung von Hydrogenphosphaten. Durch die Temperaturerhöhung wird das Wasser nun ausgetrieben, sodass sich der Phasenbestand von BPO₄- und AlPO₄-Proben angleicht.

Die durch die Temperaturerhöhung bewirkte Freisetzung von Wasser führt zu einer Abnahme des amorphen Festphasenanteils. Hierdurch werden in den Diffraktogrammen auch Peaks mit geringerer Intensität sichtbar. So lassen sich die gemessenen Anteile an Edukt BPO₄ in den Proben der reinen Bindephase nach Temperaturbehandlung erklären. Dies zeigt, dass es zu einer unvollständigen Umsetzung des Härter kommt, wie die XRD-Analysen nach der Aushärtung, in denen kein BPO₄ detektiert werden konnte, ausweisen.

Trotz der ähnlich hohen Wasserabgabe beim Aufheizen der Proben beider Härter, reagiert das Gefüge der Bindephase unterschiedlich auf die Temperaturerhöhung, wie anhand der Dilatometermessungen erkennbar ist. Dies unterstützt die These, dass die

Verwendung der beiden Härter zur Ausbildung unterschiedlicher Netzwerk-Strukturen führt.

Die AlPO_4 – Wasserglas – Mischungen erstarren makroskopisch mit teils transparentem, glasartigem Aussehen, wobei das Material hierbei homogen erscheint. Nach anfänglichem Erweichen dehnt sich das Material stark aus, was auf den Anstieg des Wasserdampf-Druckes im Netzwerk zurückzuführen ist. Das umgebende Material reagiert hierauf durch plastische Verformung und Blasenbildung. Dieser makroskopische Vorgang ist anhand der Fotografien von Probekörpern in Abb. 106 gut zu erkennen. Die sich bei Zugabe von BPO_4 bildende Gefügestruktur ist jedoch im Gegensatz hierzu bereits nach der Aushärtung spröde und mit kleinen Rissen durchzogen. Verdampfendes Restwasser kann durch diese Risse entweichen, sodass es nicht zu einem Aufblähen wie im Falle der AlPO_4 -Proben kommt. Die ausgebildete Struktur reagiert, wie bereits während der Aushärtung feststellbar, aufgrund ihres eher spröden Charakters auf den ansteigenden Druck des Wasserdampfes weiterhin durch Rissbildung bis hin zu Abplatzen. Dabei verringert sich die Länge des Probekörpers kontinuierlich.

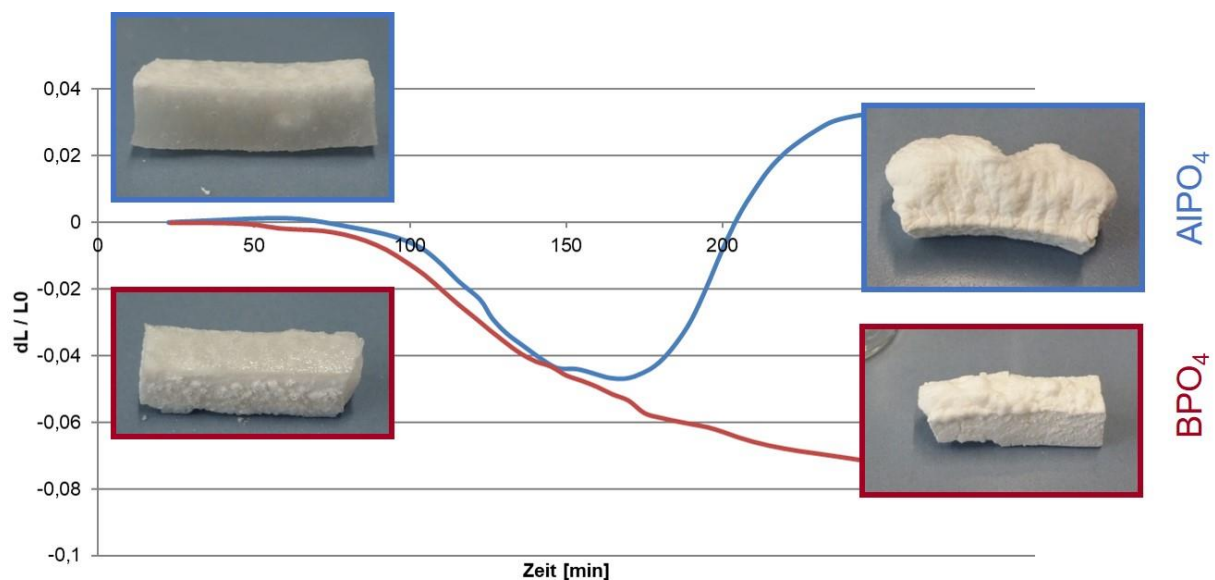


Abb. 106: Vergleich der Dilatometermessungen mit den makroskopisch sichtbaren Volumeneffekten

In Anwesenheit des feuerfesten Füllstoffes wird mittels TG / DTA ein Gewichtsverlust, der mit der Abgabe von Restwasser zu erklären ist, festgestellt. Der Phasenbestand unterscheidet sich dabei nicht von dem der reinen Bindephase. Abweichungen werden

jedoch wieder bei den Dilatometer-Messungen beobachtet. Nachdem zunächst erneut eine Schwindung festgestellt wird, kommt es ab $T > 140^\circ\text{C}$ zu einer starken Längenzunahme, die für die Proben mit BPO_4 und AlPO_4 gleich ist. Dies deutet darauf hin, dass die Effekte der reinen Bindephase hier durch die Eigenschaften des Füllstoffes überlagert werden. In diesem Temperatur-Bereich ist damit hauptsächlich der Füllstoff bestimmend für die Längenänderung der Probe. Der zur Überprüfung in diesem Temperaturintervall $25^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ ermittelte Wärmeausdehnungskoeffizient α der Proben beträgt $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K} < \alpha < 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Der Vergleich mit Literaturdaten [KAL75] deutet darauf hin, dass es sich hierbei um einen Misch-Wärmeausdehnungskoeffizienten aus MgO ($\alpha_{20^\circ\text{C}} \approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) und Kieselglas ($\alpha_{20^\circ\text{C}} \approx 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) handeln könnte.

2. $300^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$

Im Temperaturbereich von $300^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ werden in den XRD-Messungen sowie in den thermoanalytischen Untersuchungen von mit BPO_4 gehärteten Proben der reinen Bindephase als auch des Gesamtversatzes Hinweise auf eine fortschreitende Kristallisation gefunden. Diese zeigt sich in den XRD-Spektren durch eine Zunahme der Peakintensität und durch den Rückgang des „amorphen Buckels“. Die qualitative Phasenzusammensetzung bleibt dabei gleich. Auch das leicht fallende DSC-Signal als Ausdruck eines exothermen Vorgangs sowie die auftretende geringe Volumenverringerng während der Dilatometermessung entsprechen kristallisationsbedingten Vorgängen. Diese werden zum einen durch die fortschreitende Temperaturerhöhung, als aber auch durch die im vorigen Temperaturintervall erfolgte Wasserabgabe begünstigt.

Auch bei der Härtung mit AlPO_4 legen die Signale von DSC und Dilatometer beider untersuchter Systeme eine zunehmende Kristallisation nahe. Hervorzuheben ist hier jedoch, dass ab $T = 400^\circ\text{C}$ AlPO_4 orthorhombischer Modifikation in den XRD-Spektren gefunden wird.

Bei der orthorhombischen Modifikation des AlPO_4 handelt es sich um die Tieftemperaturform von dessen Cristobalit-Typ. Eine Temperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ reicht grundsätzlich jedoch nicht zur Umwandlung der Quarz-Form des AlPO_4 in dessen Cristobalit-Form aus. Jedoch zeigten Takahashi et al. [TAK90] in ihren Untersuchungen, dass die drei isotypen Modifikationen des AlPO_4 - Quarz, Cristobalit, und Tridymit bei der Herstellung von Gläsern im System $\text{SiO}_2 - \text{AlPO}_4$ mittels Sol-Gel-Prozess bereits ab

Temperaturen von 200°C nebeneinander vorliegen können. Die ausgebildete Modifikation wird dabei maßgeblich vom verwendeten Silika-Precursor beeinflusst. Demnach begünstigt nicht-kristallines Silika die Ausbildung des Cristobalit-Typs. Mit diesen Beobachtungen kann angenommen werden, dass eine solche Bevorzugung dieser Kristallmodifikation auch während der Sol-Gel-Glas-Aushärtung des vorliegenden Wasserglases auftritt.

3. 500°C < T < 700°C

Im Temperaturbereich um 600°C kommt es zum Aufschmelzen der Referenzproben aus reinem Wasserglas, die lediglich thermisch gehärtet wurden. In der simultanen Thermoanalyse wird hier bei den Proben mit Härtern ein exothermer Vorgang mit einem Maximum im Bereich von 600°C < T < 640°C aufgezeichnet. Gleichzeitig kommt es in diesem Temperaturintervall zu einem sehr starken Erweichen der Proben aus Alkalisilikat und Phosphat. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es auch bei der chemischen Härtung mit Phosphaten Areale im Wasserglas gibt, deren Schmelzbereich dem des reinen Wasserglases ähnelt. Zu einem vollständigen Schmelzen kommt es jedoch aufgrund der zugesetzten Härter nicht.

Der ablaufende Schmelzprozess beeinflusst die Bindephase maßgeblich. So kann bei BPO₄-Proben ab T = 700°C, bei AlPO₄-Proben ab T = 600°C SiO₂ in Cristobalit-Form mittels XRD detektiert werden. Aufgrund der strukturellen Analogien von Cristobalit und Kieselglas ist Cristobalit ein typisches Entglasungsprodukt von Kieselglas. Durch das Erweichen des Materials wird die Mobilität der Konstituenten des Netzwerks derart erhöht, dass es nun zu Neuorientierungen kommt und sich Cristobalit als neue kristalline Phase ausscheidet.

Die Ergebnisse von XRD und STA bzw. Dilatometrie lassen den Schluss zu, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit des Cristobalit von der Art des verwendeten Härters abhängig ist. In den Spektren der Bindephase kann dieser bei Verwendung von BPO₄-Härter ab T = 700°C, im Falle des AlPO₄ bereits ab T = 600°C nachgewiesen werden. Der endotherme Peak in der DTA weist jedoch darauf hin, dass der für die Kristallisation notwendige Schmelzprozess bei beiden Härtern schon bei T < 600°C einsetzt. Der Unterschied liegt hier in der Korrelation von Kristallisationsgeschwindigkeit und Haltezeit. Während es in Anwesenheit des AlPO₄ zu einer raschen Kristallisation kommt,

sodass sich innerhalb der einstündigen Haltezeit bei $T = 600^{\circ}\text{C}$ ausreichend Kristallphase zum röntgenographischen Nachweis bildet, ist dieser Prozess beim BPO_4 -Härter langsamer. Hier entsteht erst bei $T = 700^{\circ}\text{C}$ nachweisbar Cristobalit.

Diese Beobachtungen werden durch die Messung der Längenänderung in dem betreffenden Temperaturbereich bekräftigt. Bei den mit BPO_4 gehärteten Proben setzt ab $T \approx 530^{\circ}\text{C}$ eine starke Volumenreduktion der Prüfkörper ein. Diese lässt sich mit der Annahme der hier einsetzenden Schmelzprozesse erklären. Das im Vergleich zu den mit AlPO_4 gehärteten Proben bei geringeren Temperaturen ($T < 530^{\circ}\text{C}$) beginnende Erweichen lässt sich mit den Hypothesen zum unterschiedlichen Aufbau der Netzwerke korrelieren. Das insgesamt weniger stabile $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ - Netzwerk zeigt insbesondere durch seine weitmaschigere Verknüpfungsstruktur geringere Schmelztemperaturen als ein kompakteres Netzwerk. Es ist bekannt, dass trigonale B(III)-Einheiten in silikatischen Gläsern in, vom eigentlichen silikatischen Netzwerk separierten, Bereichen vorliegen [GAN94]. Unter Berücksichtigung dieser Entmischungsneigung von Bor-Einheiten in Silikat-Gläsern, lässt sich auch für die Härtung mit BPO_4 ein Auftreten von Netzwerk-Arealen mit höherem silikatischem und geringerem Boranteil annehmen. Diese Bereiche sind damit den jeweiligen Eigenschaften reiner Wassergläser näher, wodurch sich das ausgeprägtere Erweichen dieser Mischungen erklärt. Diese hierzu gehörende Längenabnahme verläuft zunächst gleichmäßig, bis sich bei $T = 630^{\circ}\text{C}$ der Betrag der Abnahme deutlich ändert. Dies spricht dafür, dass die hier einsetzende Kristallisation die Viskosität der ausgebildeten Schmelzphasen heraufsetzt und die Volumenverringerng durch weitere Schmelzphasenbildung hierdurch abnimmt.

Der Einfluss des auskristallisierenden Cristobalits auf die Viskosität und damit auf die Längenänderung der gehärteten Bindephase zeigt sich auch bei Betrachtung der AlPO_4 -Proben. Aufgrund der angenommenen hohen Kristallisationsgeschwindigkeit lässt sich die verzögerte und wesentlich schwächere Längenabnahme der AlPO_4 -Proben im Vergleich zu denen des BPO_4 erklären. Der größere Anteil an entstehenden festen Strukturen und die damit zunehmende Viskosität der Schmelzphasen stehen in einer Wechselwirkung mit der Bildung weiterer Schmelzphase, das in den aufgezeichneten Volumeneffekten resultiert.

Während in den Proben der reinen Bindephase die Volumenausdehnung infolge Kristallisation des Cristobalit durch das Erweichen der Glasstruktur kompensiert und somit

nur durch die Änderung der Kurvensteigung sichtbar wird, treten die Unterschiede in den Probekörpern des Gesamtversatzes deutlich zu Tage. Aufgrund des hohen Füllstoff-Anteils können die Dilatometer-Probekörper die Volumenänderung durch Kristallisation nicht mehr in dem Maße durch plastische Verformung beim Erweichen überdecken. Bei der schnellen Ausbildung des Cristobalits in Anwesenheit von AlPO_4 entsteht somit die beobachtete starke Längenzunahme, die bei weiterer Temperaturerhöhung durch das sich verstärkende Erweichen der Bindephase wieder kompensiert wird. Dieses starke Erweichen des Wasserglases wird bestätigt durch die zeitgleiche starke Längenabnahme der Referenzproben. Die langsamere Kristallisationsgeschwindigkeit in den Proben mit BPO_4 führt dazu, dass die Volumenzunahme durch den Cristobalit und das weitere Erweichen der Glasphase einander eher kompensieren als es bei der AlPO_4 -Härtung der Fall war. Mit diesen Beobachtungen stärken die Ergebnisse der Gesamtversatzmessungen die Plausibilität der Hypothese einer unterschiedlich hohen Kristallisationsgeschwindigkeit von SiO_2 in Form von Cristobalit bei $T > 600^\circ\text{C}$ in Anwesenheit von BPO_4 und AlPO_4 .

Die unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des verwendeten Härters ist wohl mit der Kristallstruktur der Härter zu begründen. Ab $T = 400^\circ\text{C}$ kann in den Aluminiumphosphat-Proben AlPO_4 mit orthorhombischer Modifikation gefunden werden. Dieses entspricht der Tief-Cristobalit-Struktur des SiO_2 [SAL06]. Es ist denkbar, dass die geordnete Cristobalit-Struktur des AlPO_4 hier als Kristallisationskeim für die Bildung der SiO_2 -Cristobalit-Form dient. Dass der umgekehrte Fall zutrifft, in dem der SiO_2 -Precursor als struktureller Ausgangspunkt für das Wachstum von AlPO_4 -Kristallen mit bevorzugter Modifikation dienen, zeigen die Untersuchungen von Takahashi; Agrawal und Roy [TAK90].

Zwar zeigen auch BPO_4 und SiO_2 eine isomorphe Beziehung, durch die auch beim Borphosphat ein Cristobalit-Typ existiert [SAL06]. Dieser kann in der Bindephase jedoch oberhalb $T = 600^\circ\text{C}$ nicht mehr nachgewiesen werden. Ist dieser nicht oder nur in unzureichender Menge vorhanden, existieren in der BPO_4 -gehärteten Bindephase keine Struktur-Analoga, die als Kristallisationskeime des SiO_2 -Cristobalit dienen könnten. Dessen Bildungsgeschwindigkeit liegt damit deutlich unter der in Anwesenheit von AlPO_4 .

4. $700^{\circ}\text{C} < T < 1550^{\circ}\text{C}$

Der Temperaturbereich $T > 700^{\circ}\text{C}$ wird in erster Linie durch das Aufschmelzen der silikatischen Bindephase geprägt, wie dies auch makroskopisch anhand der sichtbar schmelzenden Probekörper bestätigt wird. Der Vorgang äußert sich in einer starken Längenabnahme in den Dilatometermessungen und dem endothermen Signal der Differentialthermoanalyse. Die Proben zeigen damit keinen definierten Schmelzpunkt, sondern einen ausgedehnten Schmelzbereich, der typisch für glasige Materialien ist. Der im Falle der BPO_4 -Härtung ab $T > 1300^{\circ}\text{C}$ auftretende erneute Masseverlust lässt sich durch die Sublimation von nicht umgesetzten BPO_4 zu einem Gemisch aus Bor- und Phosphoroxiden erklären [RAY79]. Die weitere Temperaturerhöhung führt zur Umwandlung der SiO_2 - und AlPO_4 -Phasen in ihre jeweiligen Hochtemperaturmodifikationen (Tridymit / monoklines AlPO_4).

In den Probekörpern, die während der Temperaturbehandlung mit dem Füllstoff in Kontakt standen, zeigen sich bei Härtung mit BPO_4 ab $T > 900^{\circ}\text{C}$ und mit AlPO_4 ab $T > 1100^{\circ}\text{C}$ Reaktionsprodukte aus Bindephase und Füllstoff. Dies bestätigt das weiterhin stärkere Erweichen der BPO_4 -gehärteten Bindephase, das somit zu einem stärkeren Benetzen des Füllstoffes und damit einer höheren Kontaktfläche zur Förderung von Kontakt-Reaktionen zwischen Binder und Füller führt.

Beiden Härtern gemeinsam ist der von der Feuerfest-Körnung und silikatischer Bindephase neu gebildete Forsterit Mg_2SiO_4 . In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist dieser in unmittelbarem Kontakt zu den MgO -Körnern zu finden. Er prägt stellenweise die Grenzfläche zwischen Füllstoff und Bindephase und trägt damit zu einer stabilen Anbindung beider Komponenten bei, die zu einer lokalen Verdichtung des Gefüges führt.

Die Ausbildung des Forsterits wäre auch durch eine Verarmung des im Füllstoff vorhandenen Monticellits an Calcium erklärbar. Die REM-Aufnahmen zeigen jedoch, dass die Menge an Forsterit die des vor Temperaturbehandlung enthaltenen Monticellits deutlich übersteigt. Seine Bildung muss daher ein Ergebnis der Reaktion des Füllstoffes mit SiO_2 der Bindephase sein. Die Ca-Verarmung des Monticellits könnte jedoch zumindest teilweise daran beteiligt sein. So zeigen die Element-Mappings, dass sich nach der Temperaturbehandlung nun Calcium, welches nur aus dem Monticellit

stammen kann, in der Matrix befindet. Es tritt dabei immer zusammen mit Phosphor auf. Dies bestätigt sich in den XRD-Analysen der AlPO_4 gehärteten Proben, in denen $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$ als neue Phase detektiert wird. Bei BPO_4 wird in den XRD-Messungen keine entsprechende Ca-P-Phase gefunden, obwohl auch hier das lokal gemeinsame Auftreten von Calcium und Phosphor im Mapping klar erkennbar ist. Möglicherweise werden die aufgrund der geringen Menge sehr kleinen Reflexe hier durch andere Phasen verdeckt.

In den mit AlPO_4 gehärteten Proben entsteht aus der Reaktion von Füllstoff und dem Härter zusätzlich Spinell MgAl_2O_4 . Neben dem Forsterit wird damit eine weitere typische Phase feuerfester Materialien gefunden. Aufgrund ihrer hohen Temperaturbeständigkeit tragen beide Komponenten maßgeblich zur Stabilität der Bindematrix bei und erklären mit die hohe Temperaturbeständigkeit der Rieselmassen, die deutlich oberhalb der Schmelztemperaturen von Wasserglassystemen liegt. Darüber hinaus äußern sich die durch Reaktion zwischen Bindephase und Füllstoff entstehenden Phasen Spinell und Forsterit nicht in den untersuchten Eigenschaften der Materialien. Die Proben des Gesamtversatzes zeigen oberhalb von $T = 700^\circ\text{C}$ erneut eine thermische Dehnung, die in ihrer Steigung mit der Längenzunahme zwischen 200 und 500°C übereinstimmt. Die thermische Längenänderung wird somit wieder in erster Linie durch den Füllstoff bestimmt, wobei das Erweichen der Bindephase hierauf keinen maßgeblichen Einfluss hat. Das DTA-Signal zeigt zwar noch den endothermen Vorgang, der auf die Schmelzprozesse innerhalb der Bindephase hinweist, jedoch in erheblich abgeschwächter Form. Andere Signale die mit den Phasenneubildungen korreliert werden könnten, treten nicht auf. Wie auch die sehr kleinen Reflexe der Röntgendiffraktogramme anzeigen, ist der Gehalt an neu gebildeten Phasen und damit auch deren Auswirkungen auf die in dieser Arbeit thermoanalytisch untersuchten Eigenschaften der Rieselmasse nur sehr gering.

5.4 Korrelation von Aushärtung, Struktur und Eigenschaften und Bedeutung für die Praxis

Für die Härtung von Alkalisilikaten mit den beiden Phosphaten AlPO_4 und BPO_4 wird aufgrund der vorliegenden Ergebnisse von unterschiedlichen Wegen der

Netzwerkbildung ausgegangen. Beide Härter sind als Netzwerkbildner am Aufbau des silikatischen Glasnetzwerkes beteiligt. Unterschiede durch die Härterzugabe im resultierenden Potentialverlauf des Wasserglassols nach der DLVO-Theorie sowie in der Koordination der Bor- und Aluminiumphosphat-Einheiten im silikatischen Netzwerk, führen jedoch zu Unterschieden in der Strukturausbildung der durch die Härtung entstehenden Glas-Netzwerke. Der Mechanismus der Härtung teilt sich dabei in zwei Phasen:

1. Initialisierungsphase: Das Feststoff-zu-Wasser-Verhältnis ist klein und die für eine Netzwerkbildung nötige Annäherung der Teilchen findet nur begrenzt statt. Unterschiede im Reaktionsmechanismus von BPO_4 und AlPO_4 jeweils mit Wasserglas werden daher zunächst noch nicht festgestellt. Geschwindigkeitsbestimmend sind hier die Abgabe von Wasser sowie die elektrostatische Destabilisierung des Wasserglassols. Diese ist eine Folge der durch das Einbringen der Phosphate resultierenden Änderung des pH-Wertes des Sols und der Änderung der Oberflächenladungen der Silikatpartikel.
2. Netzwerkbildung: Mit Erreichen des Gelpunktes ist die räumliche Annäherung der Teilchen im Sol so hoch, dass sich die nachfolgend beschriebenen Unterschiede im Mechanismus beider Härter nun deutlich bemerkbar machen. Bei BPO_4 kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des in der DMA beobachteten Speichermoduls und simultan auch der Aushärtungsgeschwindigkeit. Bei AlPO_4 nimmt beides nur langsam zu und wird dabei aber im Laufe der Zeit immer mehr beschleunigt. Diese Unterschiede sind auf verschiedenartige Anlagerungen der Härterbausteine im silikatischen Netzwerk zurückzuführen. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Energiebarriere zur Kondensation im Falle des BPO_4 zum silikatischen Netzwerk des Wasserglases geringer ist. Hierdurch kann sich schneller eine weit verzweigte Netzwerk-Struktur durch Anlagerungsreaktionen in der Peripherie dieses entstehenden Netzwerkes bilden. Die Aushärtungsgeschwindigkeit ist dadurch deutlich höher als bei Verwendung von AlPO_4 . Bei diesem ist die Energiebarriere im Potentialverlauf des Sols höher als bei dem Borphosphat-Härter, sodass mehrere Anläufe zu einer erfolgreichen Kondensationsreaktion nötig sind. In Folge finden Anlagerungen von Silikat- oder Härterspezies an das Netzwerk dort statt, wo bereits viele Reaktionspartner auf engem Raum zur Verfügung stehen. Die Folge ist ein sehr kompaktes

Netzwerk. Einen zusammenfassenden modellhaften Überblick des Härtungsvorganges gibt Abb. 107.

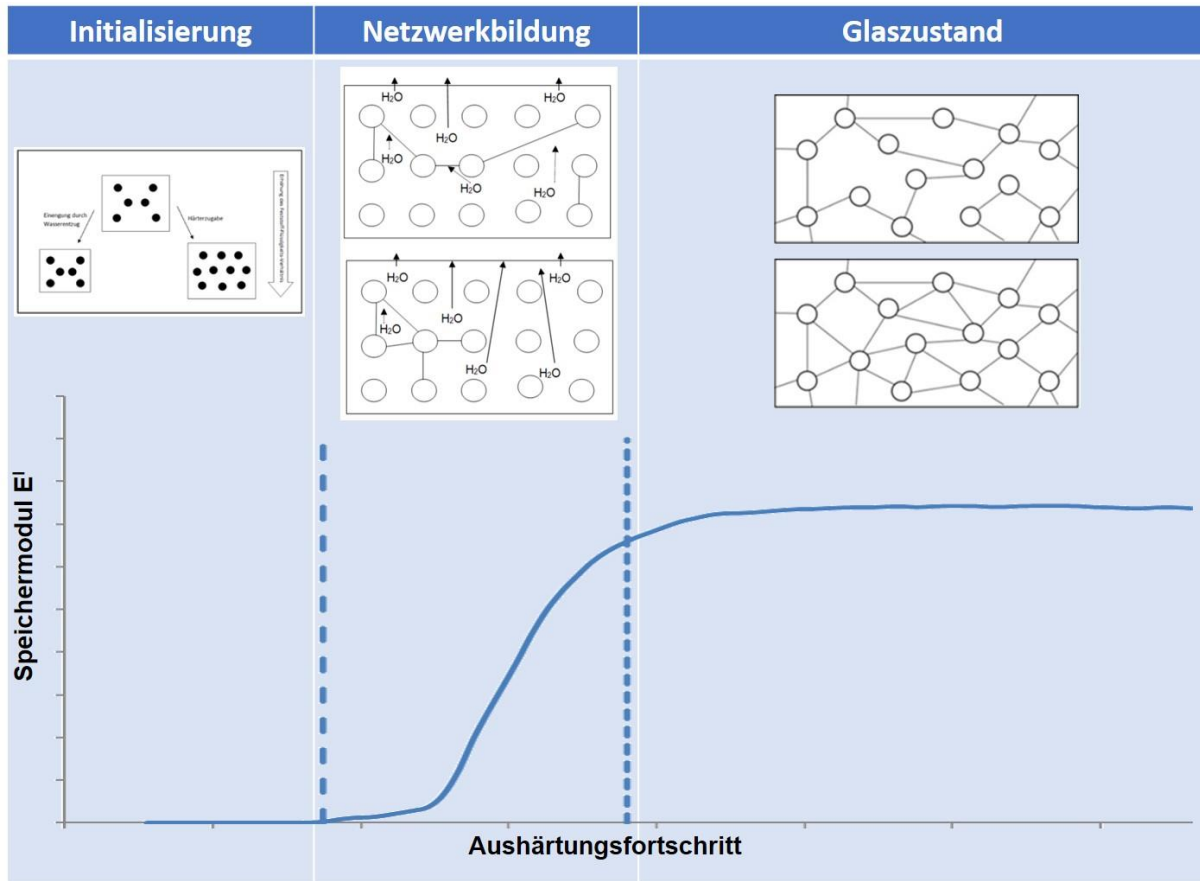


Abb. 107: Überblick der verschiedenen Phasen der Aushärtung von Alkalisilikat-Phosphathärter-Mischungen anhand des Verlaufs des Speichermoduls E' in der DMA.

Die dargestellten Modelle zeigen dabei schematisch den unterschiedlichen Netzwerkaufbau bei BPO_4 (jeweils oben) und $AlPO_4$ (jeweils unten), vgl. hierzu auch Abb. 101 und Abb. 103)

Der voneinander abweichende Reaktionsweg bei der Härtung von Wasserglas mit Aluminium- und Bororthosphat und die damit einhergehenden Unterschiede im Netzwerk lassen sich mit den mittels RBA und NMR detektierten Strukturmerkmalen korrelieren. Tetraedrisch koordinierte BO_4 -Einheiten wirken als Netzwerkbildner und führen zur Schließung von Trennstellen, sodass sie zur stabilen Aushärtung des silikatischen Netzwerkes beitragen. Der Anteil an niedrig koordiniertem BO_3 führt jedoch aufgrund der geringeren Quervernetzung zu einer Aufweitung des Netzwerkes. Beim Einbringen des $AlPO_4$ -Härters in die Wasserglasstruktur kommt es im Gegensatz hierzu zur Ausbildung eines deutlich stärker quervernetzten alumosilikatischen Netzwerkes, welches

auf die hohe Koordination der gefundenen AIO5 und AIO6- Struktureinheiten und das netzwerkbildende AIO4 zurückgeht.

Durch die Verteilung des BPO₄ in einem relativ weiten Netzwerk und dem damit einhergehenden hohen Anteil an Wasser werden als kristalliner Anteil in der Folge eher kurzkettige Natriumhydrogenphosphate gebildet. AlPO₄, das hingegen dort reagiert, wo das Netzwerk schon dichter ist, bildet längerkettige Phosphate.

Der unterschiedliche strukturelle Aufbau der mit AlPO₄ und BPO₄ gebildeten Netzwerke resultiert auch in Unterschieden der thermomechanischen Eigenschaften. Bereits die Ergebnisse der DMA zeigen große Abweichungen in der Stabilität der Probekörper. Das kompakte und hoch vernetzte, in Anwesenheit von AlPO₄ gebildete Gefüge weist eine hohe Festigkeit auf, während die Proben des BPO₄ aufgrund des eher weitmaschigen Netzwerkes bereits während der Prüfung zu Rissbildung und Bruch neigen.

Dies macht sich auch bei Aufheizen auf Betriebstemperatur ($T = 1550^{\circ}\text{C}$) bemerkbar. Die geringere Stabilität des borhaltigen Netzwerkes äußert sich gegenüber den AlPO₄-Proben durch einen höheren Anteil an Schmelzphase in der Bindephase und damit einem stärkeren Erweichen der Formkörper. Hierdurch können jedoch auch Volumeneffekte, wie die beobachtete starke Volumenzunahme durch Kristallisationsprozesse innerhalb der Bindephase, besser durch plastische Verformung kompensiert werden. Die Unterschiede in der Kristallisationsgeschwindigkeit der SiO₂-Phasen beider Alkalisilikat- Härter-Systeme sind jedoch eher auf das aufgrund der hohen Isomorphie zu SiO₂ als Precursor fungierende AlPO₄ als auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen.

Die härterbedingten Unterschiede in Aufbau und Eigenschaften der Versätze werden durch die Zugabe des feuerfesten MgO-Füllstoffes zum Teil kompensiert. Die Hemmung der Wasserabgabe durch die Struktur des bei BPO₄ gebildeten Netzwerkes spielt bei Anwesenheit des Füllstoffes aufgrund der damit einhergehenden höheren Porosität keine Rolle mehr. Auch ist die Geschwindigkeit der Aushärtung im Gesamten deutlich erhöht und nähert sich für beide Härter an, da das Einbringen des Füllstoffes die elektrostatische Stabilisierung des Sols sofort aufhebt.

Hinsichtlich der beschriebenen Stabilität des Gefüges und dessen Reaktion auf Kristallisationsprozesse, setzen sich die in der reinen Bindephase gefundenen Trends für

die beiden Härter auch in Anwesenheit des Füllstoffes – wenn auch in abgeschwächter Form - fort. Auch hier neigen BPO_4 -Proben erkennbar mehr zu Rissbildungen und einem verstärkten Erweichen bei Temperatureinwirkung. Gleichzeitig geht damit jedoch wieder eine erhöhte Kompensation der Volumenzunahme bei Kristallisation einher.

Für die Anwendung der Rieselmassen im Feuerfest-Bereich sind diese Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Es zeigt sich, dass beide untersuchten Phosphate grundsätzlich zur Härtung von Alkalisilikaten geeignet sind. Die im Vergleich zum AlPO_4 beschleunigende Wirkung des BPO_4 geht mit einer verminderten mechanischen Stabilität einher, was insbesondere bei hohen Wandaufbauten problematisch ist. Auch die hierbei auftretende Rissbildung kann gerade bei der Stahlverarbeitung aufgrund der sehr geringen Viskosität flüssigen Stahls zur Infiltration der Zustellung führen. Dem entgegen steht die Eigenschaft der BPO_4 -gehärteten Masse, Volumenänderungen beim Aufheizen durch plastische Verformung zu kompensieren. Bei Verwendung von AlPO_4 als Wasserglas-Härter ist aufgrund des im Vergleich zu BPO_4 geringeren Anteils an Schmelzphase in der Bindephase eine solche Kompensation nicht möglich. Insbesondere bei großen Flächen ist somit eine Schädigung der Zustellung durch die enorme Volumenzunahme während der Cristobalit-Kristallisation in den AlPO_4 -Massen denkbar. In Anwesenheit jeweils beider Härter bildet sich aus der Reaktion der Bindephase mit dem Füllstoff Forsterit, der sehr gute feuerfeste Eigenschaften mit sich bringt. Bei AlPO_4 kommt es zusätzlich zu einer Spinell-Bildung, was sich ebenfalls positiv auf die Hochtemperatureigenschaften des Gesamtmaterials auswirkt.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen die große Bedeutung der vorherrschenden Temperaturen auf die Geschwindigkeit der Aushärtung der Rieselmassen. Eine Temperaturerhöhung führt zur Beschleunigung der Abbindereaktion, die jedoch auch in diesem Fall mit einer Herabsetzung der mechanischen Stabilität einhergeht. Da die Temperaturen während der Zustellung nur schwer zu steuern sind, zeigt sich das große Potential der in dieser Arbeit festgestellten Unterschiede der Phosphate. Zur Realisierung von festgelegten Zustellungszeiten ist damit nicht nur eine Steuerung durch die Menge des Phosphathärters, wie bisher Stand der Technik, sondern auch durch eine Variation der Art des Härter denkbar. Insbesondere auch Mischungen verschiedener Phosphate und damit Kombinationen ihrer initiierten Eigenschaften bieten hier interessante Ansätze.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Ermittlung des Einflusses von Phosphaten mit unterschiedlichen Kationen auf das Abbindeverhalten alkalisilikatgebundener Rieselmassen fand eine vergleichende Untersuchung von Aluminium- und Borphosphat statt. Diese hatte das Ziel, Unterschiede im Härtungsmechanismus und ihre Folgen für die sich ausbildenden Strukturmerkmale zu beschreiben. Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten machen eine Korrelation von Abbindeverhalten, resultierender Struktur und hierdurch bedingten Eigenschaften möglich.

Für die beiden untersuchten Phosphate werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Wege der Härtung des Alkalisilikates herausgearbeitet, die sich aus den jeweiligen Koordinationen der in das silikatische Netzwerk eingebauten Bor- und Aluminiumkationen ergeben. In Abhängigkeit des verwendeten Phosphathärterers unterscheiden sich zudem die Orte im Netzwerk (Netzwerk-Inneres bzw. Peripherie), an denen Kondensationsreaktionen mit sowohl Silikat- als auch Härterkomponenten bevorzugt stattfinden. Dieses lokal unterschiedliche Netzwerkwachstum wurde mit voneinander abweichenden Aushärtungsgeschwindigkeiten bei Härtung mit AlPO_4 oder BPO_4 sowie der Höhe der Verknüpfungsdichte und damit der Stabilität der ausgebildeten Netzwerke korreliert. Es konnte weiter gezeigt werden, dass die verschiedenen Härtungsverläufe beider Phosphate auch in Unterschieden in der kristallinen Phasenzusammensetzung resultieren. Abweichungen in den untersuchten thermochemischen und thermomechanischen Eigenschaften (temperaturabhängige Phasenübergänge, thermische Längenänderung) konnten unter anderem auf die unterschiedliche Strukturausbildung des kristallinen und amorphen Anteils zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen für das grundlegende Verständnis zur Möglichkeit der Steuerung des Abbindeverhaltens mittels geeigneter Phosphatauswahl bei. Sie zeigen ebenso, welche Folgen für die Struktur und die hieraus bedingten thermochemischen und thermomechanischen Eigenschaften des Materials hieraus entstehen können. Die Entwicklung geeigneter Rieselmassen-Rezepturen mit speziell auf die Anwendung abgestimmter Abbindezeit und Eigenschaften kann hierdurch zielgerichteter erfolgen. Hierzu tragen auch die Erkenntnisse zum Einfluss von Härtermenge und Umgebungstemperatur bei. Insbesondere die Möglichkeit, mittels der Dynamisch-Mechanischen Analyse spezifische TTT-Diagramme zu erstellen, hilft bei der gezielten Steuerung der Reaktionsführung. Mit der Adaptation der DMA auf das Stoffsystem

Alkalisilikat-Phosphathärter-Füllstoff steht nun außerdem eine Methode zur schnellen Überprüfung der Geschwindigkeit von Aushärtungsreaktionen zur Verfügung. Dies bietet die Möglichkeit, bereits vor Beginn der eigentlichen Zustellungsarbeiten unter Nachstellung der Temperaturbegebenheiten vor Ort, unterschiedliche Rezepturen zu testen und an gewünschte Abbindezeiten anzupassen. Hiermit geht eine enorme Zeitersparnis einher.

Um die Abbindezeiten alkalisilikatgebundener Rieselmassen noch genauer steuern zu können, ist zukünftig vorrangig eine Untersuchung der wechselseitigen Beeinflussung verschiedener Phosphathärter wissenschaftlich zu erarbeiten. Insbesondere die Kombination aus schnell und langsam härtenden Phosphaten innerhalb einer Rezeptur bietet interessante und vielfältige Ansätze zur Einstellung fester Abbindezeiten. Hierzu sollten auch weitere mögliche Variationen an Kationen der Salze im Hinblick auf ihren Reaktionsmechanismus und ihren Einbau in das Netzwerk der Alkalisilikate untersucht werden. Unter Einbeziehung weiterer Merkmale wie dem Alkalimodul des verwendeten Wasserglases und der Art seiner Silikatbausteine ergeben sich weitere Freiheitsgrade zur gezielten Beeinflussung der Härtungsmechanismen. Aufgrund der festgestellten Korrelation von gebildeter Struktur und resultierenden Eigenschaften ist außerdem eine Untersuchung weiterer praxisrelevanter Charakteristika während des Einsatzes, wie beispielsweise der Beständigkeit gegenüber erosivem und chemischem Angriff durch Stahlschlacken, sinnvoll.

7 Quellenverzeichnis

- [AVE91] Averbuch-Pouchot, M.T.; Durif, A.: Crystal Chemistry of Oligophosphates. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 21, 65-92, (1991), <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.ms.21.080191.000433>, abgerufen 05.10.2017
- [BRE03] Breyer, T.: Rheologische und EPR-spektroskopische Untersuchungen zum Einfluss von pH-Wert und Dotierung auf die Kinetik der Sol-Gel-Umwandlung in TEOS-Gelen. Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena,(2003), https://www.db-thueringen.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbt_derivate_00001395/BREYER.PDF, abgerufen 07.06.2016
- [BRU16] Bus, J.; Abbrent, S.; Kobera, L.; Urbanova, M.; Cuba, P.: Advances in 27Al MAS NMR Studies of Geopolymers. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 88, 79-147, (2016), DOI: 10.1016/bs.arnmr.2015.11.001
- [CHA87] Chambon, F.; Winter, H.H.: Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry. *J. Rheol.* 31 [8], 683-697, (1987), DOI: 10.1122/1.549955
- [DEG07] Degner, M.; Fandrich, R.; Endemann, G.; Ghenda, J.T.; Letz, K.; Längen, H.B.; Steller, I.; Wieland, H.-J.; Winkhoff, A.; Bartos, R.; Winkelgrund, R.: *Stahlfibel*. Hrsg. Stahlinstitut VDEh, 2007 Verlag Stahleisen GmbH Düsseldorf, Veränderter Nachdruck 2011
- [DUR95] Durif, A.: *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. Springer, Boston, (1995)
- [EHR03] Ehrenstein, G.; Riedel, G.; Trawiel, P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2. Aufl., Carls Hanser Verlag, München, (2003)
- [ENN83] Enns, J.B.; Gillham, J.K.: Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. *J. Appl. Polym. Sci.* 28, 2567-2591, (1983), DOI: 10.1002/app.1983.070280810

- [GAN94] Gan, H.; Hess, P.C.; Kirkpatrick, R.J.: Phosphorus and boron speciation in $K_2O-B_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 [21], 4633-4647, (1994), DOI: 10.1016/0016-7037(94)90196-1
- [GIS05] Giskow, R.: Waterglass and Phosphate – A System for Alchemists? *Cfi/Ber DKG* 82 [4], S.22 - 26, (2005)
- [HAN17] Han, J; Lai, Y.; Xiang, Y.; Wu, S.; Zeng, Y.; Yang, H.; Maa, Y.; Yanga, Y.: Structure and crystallization behavior of Al containing glasses in the $CaO-B_2O_3-SiO_2$ system. *RSC Adv.* 7, 14709-14715, (2017), DOI: 10.1039/c7ra01427a, DOI: 10.1039/C7RA01427A
- [HEI90] Heise, M.S.; Martin, G.C.; Gotro, J.T.: Gelation in Thermosets Formed by Chain Addition Polymerization. *Polym. Eng. Sci.* 30 [2], 83-89, (1990), DOI: 10.1002/pen.760300204
- [HEN07] Hensel, N.; Franz, G.; Riedl, M.; Gottschalk, M.; Wunder, B.; Galbert, F.; Nissen, J.: Polymorphism and solid solution in the system $SiO_2-AlPO_4(-H_2O)$: a review and new synthesis experiments up to 3.5 GPa and 1573 K. *N. Jb. Miner. Abh.* 184 [2], 131-149, (2007), DOI: 10.1127/0077-7757/2007/0087
- [HOF90] Hofmann, K.; Glasser, W.G.: Cure Monitoring of an Epoxy-Amine System by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). *Thermochim. Acta* 166, 169-184, (1990), DOI: 10.1016/0040-6031(90)80179-3
- [HOL07] Holleman, A.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, S. 250 – 253, (2007)
- [HOR04] Hornschuh, S.: Untersuchungen an Gläsern aus dem $Na_2O/Al_2O_3/B_2O_3/SiO_2$ -System im Hinblick auf deren Eignung zur Herstellung von Gradientenindexmikrooptiken. Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena, (2004)
- [IFT12] Iftekhhar, S.; Pahari, B.; Okhotnikov, K.; Jaworski, A.; Stevansson, B.; Grins, J.; Edén, M.: Properties and Structures of $RE_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (RE = Y, Lu) Glasses Probed by Molecular Dynamics Simulations and Solid-State NMR: The Roles of Aluminum and Rare-Earth Ions for Dictating the

- Microhardness. *J. Phys. Chem. C* 116 [34], 18394–18406, (2012), DOI: 10.1021/jp302672b
- [ILE79] Iler, K.: The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. Wiley, 366-367 (1979)
- [JAN15] 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>.
- [JIA14] Jiang, Z.; Zhang, Q.: The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. *Prog. Mater. Sci.* 61, 144-215, (2014), DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.12.001
- [JAW15] Jaworski, A.; Stevansson, B.; Edén, M.: Direct ¹⁷O NMR experimental evidence for Al–NBO bonds in Si-rich and highly polymerized aluminosilicate glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 18269-18272, (2015), DOI: 10.1039/C5CP02985F
- [KAL75] Kaltofen, R.; Pagels, J.; Schumann, K.; Ziemann, J.: Tabellenbuch Chemie. 5. Aufl. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, (1975)
- [LOP02] López, J.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M.J.; Barral, L.; Cano, J.; Díez, F.J.: Isothermal Curing by Dynamic Mechanical Analysis of Three Epoxy Resin Systems: Gelation and Vitrification. *J. Appl. Polym. Sci.* 83, 78-85, (2002), <https://doi.org/10.1002/app.10023>
- [LOR64] Lorentz, G.: Werkstoffe für den Säureschutzbau und deren Prüfung. *Chemie-Ing.-Techn.* 36 [4], 330 - 338, (1964), <https://doi.org/10.1002/cite.330360403>
- [MAB02] Mabie, C.P.: Petrographic study of the refractory performance of high-fusing dental alloy investments: II. Silica-bonded investments. *J. Dent. Res.* 52 [4], 758-773, (1973)
- [MEN08] Menard, K.: Dynamic Mechanical Analysis – a Practical Introduction. Sec. Ed., Taylor & Francis Group, New York, (2008)

- [MÜL96] Müller, R.H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation. Wiss. Verl. Ges., Stuttgart, (1996)
- [NET13] NETZSCH- Gerätebau GmbH: DMA 242 E Artemis. Produktbroschüre, (2013)
- [PAR15] Parr, C.; Auvray, J.M.; Szepizdyn, M.; Wöhrmeyer, C.; Zetterstrom, C.: A Review of Bond Systems for Monolithic Castable Refractories. *refractories worldforum* 7 [2], 63-70, (2015)
- [PAV05] Pavlovsky, J.; Thomas, B.; Brendler, E.; Polzin, H.; Tilch, W.; Skuta, R.; Jelínek, P.: Wasserglasgebundene Formstoffe. Untersuchungen zum Einfluss des Silikatmoduls und der Verdünnung auf die Struktur und die Festigkeitseigenschaften von Wasserglaslösungen und zur Kinetik des Härtungsprozesses. *Giesserei-Praxis* 3, 82 - 88, (2005)
- [PFE09] Pfeiffer, T.; Enke, D.; Roggendorf, H.: Herstellung von Wasserglas durch hydrothermalen Aufschluss von Opal, Quarz oder Kieselglas in Natronlauge. *DMG-Tagung (Halle)*, 181 (13.-16. September 2009)
- [POI15] Poirier, J.: A Review: influence of refractories on steel quality. *Metall. Res. Technol.* 112 [4], 410, (2015), DOI: 10.1051/metal/2015028
- [POL10] Polzin, H.: Die Anwendung kaltselbsthärtender anorganischer Bindersysteme. *Giesserei-Praxis* 9, 282 – 287, (2010)
- [RAY79] Ray, N.: The structure and properties of inorganic polymeric phosphates. *Br. Polym. J.* 11 [4], 163 - 177, (1979), DOI: 10.1002/pi.4980110402
- [ROG02] Roggendorf, H.; Böschel, D.: Hydrous sodium silicate glasses obtained by drying sodium silicate solutions. *Glass Sci. Technol.* 75 [2], 103 – 111, (2002)
- [ROG05] Roggendorf, H.; Wolter, H.; Trempler, J.; Runge, J.; Busse, K.; Adhikari R.; Kressler, J.; Michler, G.H.: Inorganic colloidal glasses – relations between preparation and structure. *Eur. J. Glass Sci. Tech. B Phys. Chem. Glasses* 46 [4], 439 - 443, (2005)

- [ROG09] Roggendorf, H.: Strukturmodelle von Wassergläsern. Referate und Vorträge der 83. Glastech. Tagung der DGG (Amberg), 29 - 69, (18.-20. Mai 2009)
- [ROS95] Ross-Murphy, S.B.: Rheological Characterisation of Gels. *J. Texture Stud.*, 26, 391-400, (1995), <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1995.tb00979.x>
- [ROU01] Routschka, G.; Wuthnow, H. (Hrsg.) Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe. 4. vollst. überarb. erweit. Aufl. 2007, Vulkan-Verlag, (2001)
- [SAH07] Sahai, Y.; Emi, T.: Tundish Technology for clean steel production. *Sci. World J.* (2007), DOI 10.1142/6426
- [SAL06] Salmang, H.; Scholze, H.: Keramik. 7. vollst. neubearb. erweit. Aufl. R. Telle (Hrsg.) Springer Berlin Heidelberg, S. 84 (2006)
- [SCH04] Schmidt, M.; Ewald, B.; Prots, Y.; Cardoso-Gil, R.; Armbrüster, M.; Loa, I.; Zhang, L.; Huang, Y.; Schwarz, U.; Kniep, R.: Growth and characterization of BPO₄ Single Crystals. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 655-662, (2004), <https://doi.org/10.1002/zaac.200400002>
- [SCH88] Scholze, H.: Glas Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. Neubearb. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, (1988)
- [SCH14] Schuch, K.: Steuerung des Aggregationsprozesses in wässrigen Alkalisilikatsolen durch spezielle Gelinitiatoren und moderate Wärmebehandlung zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung. Dissertation Bauhaus Universität Weimar, (2014)
- [SCH02] Schulz, M. F: Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Strukturaufklärung mesostrukturierter Aluminiumphosphate. Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena, (2002)
- [SCH13] Schraml, J.; Sandor, P.; Korec, S.; Krump, M.; Foller, B.: Improved baseline in ²⁹Si NMR spectra of water glasses. *Magn. Reson. Chem.* 51, 403–406, (2013), DOI 10.1002/mrc.3961

- [STA02] Staffel, T.; Wahl, F.; Weber, S.; Glaum, L.; Glaum, R.: Kälte und Feuchte – na und? Polymere Aluminiumphosphate als Wasserglashärter. *Farbe & Lack*, 108, 103 – 109, (2002)
- [STE03] Steinhaus, J.: Untersuchung der Reaktionskinetik von Photopolymeren im Dentalbereich. Diplomarbeit FH Bonn-Rhein-Sieg, 10 – 16, (2003)
- [TAK90] Takahashi, T.; Agrawal, D.; Roy, R.: Phase relations in the system $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ up to 400°C . *J. Ceram. Soc. Jpn.* 98, 161-167, (1990), DOI: 10.2109/jcersj.98.161
- [THI55] Thilo, E.: Die kondensierten Phosphate. *Angew. Chem.* 67 [5], 141-168, (1955)
- [THO52] 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, 218, 159-180, (1983), DOI 10.1021/bk-1983-0218.ch010
- [VOG92] Vogel, W.: Glas Chemie. 3. völlig überarb. aktual. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, (1992)
- [WAC01] Waclawska, I.; Sroda, M.; Stoch, L.: Thermal methods applied to the glass transition of mixed network $\text{AlPO}_4\text{-BPO}_4\text{-SiO}_2$ glasses. *J. Therm. Anal. Cal.* 65, 661-667, (2001), DOI: 10.1023/A:1017982531041
- [WEE16] Kundeninformation Weerulin GmbH, <https://www.weerulin.de/produkte/>, abgerufen am 08.011.2016
- [WEN11] Wenda, R.: Wasserglas. *Die Aktuelle Wochenschau der GDCh – Bauen und Chemie.* 36, (2011)
- [WIJ90] Wijnen, P.W.J.G.: A spectroscopic study of silica gel formation from aqueous silicate solutions. Technische Universiteit Eindhoven, Chapter 2, 7-39, (1990), DOI: 10.6100/IR342612
- [WIJ91] Wijnen, P.W.J.G.; Beelen, T.P.M.; Rummens, C.P.J.; van Santen, R.A.: Diffusion- and reaction-limited aggregation of aqueous silicate solutions.

J. Non-Cryst. Solids. 136 [1-2], 119-125, (1991), DOI: 10.1016/0022-3093(91)90127-R

- [WIN02] Winkler, A.: Molekulardynamik-Untersuchungen zur atomistischen Struktur und Dynamik von binären Mischgläsern. Dissertation Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2002)
- [WIN86] Winter, H.H.; Chambon, F.: Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *J. Rheol.*, 30 [2], 367-382, (1986), DOI: 10.1122/1.549853
- [WIN87] Winter, H.H.: Can the Gel Point of a Cross-Linking Polymer be Detected by the G^I - G^{II} Crossover? *Polym. Eng. Sci.* 27 [22], 1699-1702, (1987), <https://doi.org/10.1002/pen.760272209>
- [WIN97] Winter, H.H.; Mours, M.: Rheology of Polymers Near Liquid-Solid Transitions. In: Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology. *Adv. Polym. Sci.* 134, 165-234, Springer Berlin, Heidelberg, (1997)
- [ZEL08] Zellmann, H.-D.: Metaphosphat – modifizierte Silikatbinder als Basis säurebeständiger Beschichtungsmaterialien. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, (2008)