

**Metaphosphat – modifizierte Silikatbinder  
als Basis säurebeständiger Beschichtungsmaterialien**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der  
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von  
Hans-Dieter Zellmann  
aus Bautzen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ch. Kaps  
Prof. Dr.-Ing. H. Roggendorf  
Prof. i.R. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Ernst Schlegel

Öffentliche Disputation: Weimar, 19. September 2008

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>6</b>
<b>2.</b>	<b>Chemische Beständigkeit anorganischer Binder .....</b>	<b>7</b>
<b>3.</b>	<b>Möglichkeiten und Entwicklungsrichtungen von Bindersystemen auf der Basis von Wasserglas.....</b>	<b>9</b>
3.1.	Spezielle Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Bindersystemen auf der Basis von Wasserglas .....	9
3.2.	Wasserglaslösungen: Herstellung und Eigenschaften .....	11
3.3.	Verfestigungsmechanismen wasserglasgebundener Mörtel an Luft .....	13
3.4.	Möglichkeiten der beschleunigten Verfestigung wasserglasgebundener Mörtel .....	15
3.4.1.	Verfestigung des Wasserglasbinders durch gezielte Trocknung .....	15
3.4.2.	Verfestigung des Wasserglasbinders durch chemische Modifikation .....	15
3.4.2.1.	Begasung mit Kohlendioxid (Wasserglas-CO <sub>2</sub> -Verfahren) .....	15
3.4.2.2.	Zusatz von Alkalihexafluorosilikaten .....	16
3.4.2.3.	Zusatz von organischen Verbindungen .....	17
3.4.2.4.	Zusatz von Zementen oder Schlacken .....	17
3.4.2.5.	Zusatz von Phosphaten .....	18
<b>4.</b>	<b>Zielstellung und Vorgehensweise .....</b>	<b>23</b>
<b>5.</b>	<b>Untersuchungen , Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>24</b>
5.1.	Untersuchungen zum Phasenbestand und zur Struktur metaphosphat-modifizierter Natriumsilikatbinder .....	24
5.1.1.	Phasenbestand und Struktur Na <sub>3</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - modifizierter Natriumsilikatbinder .....	24

5.1.2.	Phasenbestand und Struktur $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatbinder .....	35
5.2.	Untersuchungen zur Charakterisierung der Kondensationsgeschwindigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatlösungen .....	44
5.2.1.	Röntgenbeugung und Quantifizierung des nichtreagierten Metaphosphatanteils mittels Rietfeldverfeinerung .....	45
5.2.2.	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Restlösung .....	48
5.3.	Mechanische Beständigkeit und physikalische Eigenschaften metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder .....	52
5.4.	Chemische Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder .....	65
5.4.1.	Chemische Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder in aggressiven Medien und Wasser bei 100°C .....	65
5.4.2.	Mechanische Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder nach chemischer Belastung in sauren, neutralen und alkalischen Medien .....	71
5.4.3.	Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit unter anwendungsnahen Bedingungen am Beispiel der biogenen Schwefelsäurekorrosion .....	74
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>78</b>

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Quellenverzeichnis

## Häufig verwendete chemische Formeln, Abkürzungen und Indizes

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	Aluminiumtetrametaphosphat
$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$	Natriumtrimetaphosphat
$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Natriumtrimetaphosphat - Monohydrat
$\text{Na}_4(\text{PO}_3)_4$	Natriumtetrametaphosphat
$\text{Na}_5(\text{PO}_3)_5$	Natriumpentametaphosphat
$\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$	Natriumhexametaphosphat
$\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$	Natriumtetrapolyphosphat
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Natriumtripolyphosphat
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Natriumdiphosphat
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Natriumhydrogenphosphat
$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Sodalith
$\text{P}_2\text{O}_5$	Phosphorpentoxid
$\text{CaCO}_3$	Kalziumkarbonat
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kalziumhydroxid
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	Kalziumsulfat - Hemihydrat
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	Natriumhexafluorosilikat
$\text{NaF}$	Natriumfluorid
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Natriumkarbonat
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Natriumkarbonat - Monohydrat
$\text{NaHCO}_3$	Natriumhydrogenkarbonat
$\text{NaOH}$	Natriumhydroxid
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure
$\text{Na}_2\text{O}$	Natriumoxid
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid
$\text{ZnO}$	Zinkoxid
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	Tetramethylsilan
$\text{Mg}^{2+}$	Magnesiumkation
$\text{NH}_4^+$	Ammoniumkation
$\text{OH}^-$	Hydroxidation
$\text{SO}_4^{2-}$	Sulfatanion

C <sub>2</sub> S	Klinkerphase Belit
C <sub>3</sub> S	Klinkerphase Alit
C <sub>3</sub> A	Klinkerphase Aluminat
C <sub>2</sub> SH	Kalziumsilikathydrat
CH	Portlandit
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	Kalziumaluminathydrat
MVZ	Molverhältniszahl n
GVZ	Gewichtsverhältniszahl m
<sup>1</sup> H	Wasserstoffkern (mit Massezahl 1)
<sup>23</sup> Na	Natriumkern (mit Massezahl 23)
<sup>27</sup> Al	Aluminiumkern (mit Massezahl 27)
<sup>29</sup> Si	Siliziumkern (mit Massezahl 29)
<sup>31</sup> P	Phosphorkern (mit Massezahl 31)
Q <sup>n</sup>	Koordinationsformen des Siliziums mit „n“ der Anzahl der Siliziumatome in der 2-ten Sphäre
a <sub>0</sub> , b <sub>0</sub> , c <sub>0</sub>	Gitterkonstanten
V <sub>0</sub>	Elementarzellenvolumen
BET	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
XRD	X-ray Diffraction
ICSD	International Conference of Structure Data
MAS NMR	Magic Angel Spinning Nuclear Magnetic Resonance
CP	Cross-Polarisation
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy
REM	Rasterelektronenmikroskop
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis

## 1. Einleitung und Problemstellung

Mörtel und Betone basierend auf Portlandzement als Bindemittel zeigen nur eine geringe chemische Beständigkeit im Kontakt mit sauren Medien. Neben stark exponierten Anwendungsgebieten, wie in der Landwirtschaft oder als Estriche im Industriebodenbau, treten insbesondere in Rohrleitungen und Bauwerken der Abwasserbehandlung Schäden im Zusammenhang mit einer nur unzureichenden Säurebeständigkeit auf. Ursache hierfür ist die biogene Schwefelsäurekorrosion, welche an der Kontaktfläche zum Werkstoff zu extrem niedrigen pH-Werten führt.

Die deutlich schneller fortschreitende Entwicklung organischer Binder führte hier häufig zur Substitution der anorganischen Binder. Bindersysteme auf der Basis von Epoxydharz oder Polyurethan übernahmen den Schutz stärker exponierter Bauteile. Nachteile wie eine geringere thermische Beständigkeit, ein elektrostatisches Aufladen der beschichteten Oberflächen und insbesondere die hohe Belastung der Arbeitsumgebung bei der Verarbeitung rechtfertigten aber nach wie vor eine Vielzahl von Untersuchungen an anorganisch gebundenen Werkstoffen.

Ein eher schon traditionelles, historisches Bindemittel für Betone und Mörtel im Säureschutzbau ist Wasserglas. Wasserglasbinder zeigen insbesondere im Kontakt mit starken Säuren eine ausgezeichnete Beständigkeit; problematisch für unmodifizierte Wasserglasbinder ist aber eine chemische Belastung mit schwach sauren und neutralen Medien.

Die Verfestigung unmodifizierter wasserglasbasierter Mörtel und Formstoffe erfolgt grundsätzlich durch Dehydratation. Die Folge ist eine unzureichende chemische Beständigkeit in alkalischen bis schwachsauren Medien. Chemische oder physikalische Modifikationen der Wasserglaslösungen können diese charakteristischen Materialeigenschaften entscheidend verbessern.

## 2. Chemische Beständigkeit anorganischer Binder

Nach DIN EN 206-1 erfolgt die Zuordnung des chemischen Angriffes auf Betone in drei Expositionsklassen: XA1 für eine chemisch schwach angreifende Umgebung, XA2 für eine chemisch mäßig angreifende Umgebungen und XA3 für chemisch stark angreifende Umgebungen.

*Tabelle 1: Charakteristische Grenzwerte für die chemischen Expositionsklassen für Grundwasser nach DIN EN 206-1*

Chemisches Merkmal	Referenzprüfverfahren	XA1	XA2	XA3
Grundwasser				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	EN 196-2	≥ 200 und ≤ 600	> 600 und ≤ 3000	> 3000 und ≤ 6000
<b>pH-Wert</b>	<b>ISO 4316</b>	<b>≤ 6,5 und ≥ 5,5</b>	<b>&lt; 5,5 und ≥ 4,5</b>	<b>&lt; 4,5 und ≥ 4,0</b>
CO <sub>2</sub> [mg/l]	prEN 13577:1999	≥ 15 und ≤ 40	> 40 und ≤ 100	> 100 bis Sättigung
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/l]	ISO 7150-1 o.7150-2	≥ 15 und ≤ 30	> 30 und ≤ 60	> 60 und ≤ 100
Mg <sup>2+</sup> [mg/l]	ISO 7980	≥ 300 und ≤ 1000	> 1000 und ≤ 3000	> 3000 bis Sättigung

Entsprechend der Expositionsklassen ergeben sich nach DIN EN 206-1 gestellte Mindestanforderungen an Grenzwerte für die Zusammensetzung und Eigenschaften von Portlandzementbetonen.

*Tabelle 2: Empfohlene Grenzwerte für die Zusammensetzung und geforderte Mindesteigenschaften an Portlandzementbetone in chemisch belasteter Umgebung gemäß DIN EN 206-1*

	Expositionsklassen/chemisch aggressive Umgebung		
	XA1	XA2	XA3
Maximaler Wasser/Zement-Wert	0,55	0,50	0,45
Mindestdruckfestigkeitsklasse	C 30/37	C 30/37	C 35/45
Mindestzementgehalt [kg/m <sup>3</sup> ]	300	320	360
andere Anforderungen		Zemente mit Sulfatwiderstand	

In stärker exponierten Anwendungsgebieten in der Landwirtschaft, als Estriche im Industriebodenbau oder in Rohrleitungen und Bauwerken der Abwasserbehandlung treten chemisch deutlich aggressivere Bedingungen auf. Eine häufige Ursache für derart extreme chemische Belastung in Rohrleitungen und Bauwerken der Abwasserbehandlung ist die biogene Schwefelsäurekorrosion [1]. Bedingt durch erhöhte Schwefelgehalte infolge

erhöhter Eiweißlasten und geringerer Abfließgeschwindigkeiten durch einen rückgängigen Wasserverbrauch, kommt es bereits in Bereichen der Kanalisation zu Ablagerungen und zur anaeroben Zersetzung schwefelhaltiger Verbindungen durch Mikroorganismen [2]. Der dabei frei werdende flüchtige Schwefelwasserstoff führt zur Ansiedlung schwefelsäurebildender Bakterien im Scheitelbereich der Abwassersammler und zu einem Schwefelsäureangriff mit pH-Werten  $< 1$  an den Bauteiloberflächen [3,4]. Die Folge dieser biologisch induzierten Korrosion ist ein sowohl lösender als auch treibender Angriff an der Betonteiloberfläche. Bereits im Kontakt mit schwachen Säuren bei pH-Werten  $< 6,5$  kommt es zu einer regelrechten Auflösung des Zementsteines durch Zersetzung der Kalziumsilikathydrate. Im Falle dieses Angriffes durch Schwefelsäure werden zusätzlich treibende Mineralphasen, wie Gips oder - so Kalziumaluminathydratphasen vorhanden sind - Ettringit gebildet, welche durch ihren Volumenbedarf zu einer zusätzlichen Schädigung des Bauteils in Form von Rissen und Absprengungen ganzer Gefügebereiche führen und ein beschleunigtes Voranschreiten der Schädigungsfront zur Folge haben [5,6,7,8].

Betontechnologische Maßnahmen zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit, wie der Einsatz von Hochleistungsbetonen, die Einhaltung eines niedrigen Wassermischungsverhältnisses oder die Zugabe eigenschaftsverbessernder Zusatzstoffe wie Schlacken, Steinkohlenflugasche oder Microsilica und der Zusatz von Kunststoffdispersionen [9,10,11] führen nur zu einer geringfügig verbesserten Korrosionsbeständigkeit. Neben einer gesteigerten Dichtigkeit führen Zusatzstoffe und Kunststoffdispersionen zur Ausbildung deutlich kalziumärmerer Kalziumsilikathydrate mit einer verbesserten Beständigkeit in aggressiven Medien [12,13,14,15,16].

Neuere Entwicklungen favorisieren den Einsatz von Tonerdeschmelzzementen in Beton und Mörteln chemisch stärker belasteter Bauteile [17,18,19]. Neben der Ausbildung von, bei pH-Werten von 9,5 bis 4,0 stabilen, Kalziumaluminathydraten hat im Falle saurer, biologisch bedingter Korrosionsprozesse die Freisetzung von Aluminat eine Verringerung der Bakterienbesiedlungsdichten zur Folge und hemmt damit das Wachstum schwefelsäureerzeugender Bakterien. Letztendlich führt die mangelnde Säurebeständigkeit des Binders selbst aber zu einer nur geringfügig verbesserten Dauerhaftigkeit [4].

Einem Einsatz kalziumfreier, alkalisch aktivierter Binder, mit, aber auch ohne Wasserglas, wie Alkalischlackebinder oder auch Geopolymere, steht bislang neben einer aufgrund des hohen Aluminatanteiles in der Binderstruktur erniedrigten Säurebeständigkeit [20,21,22] auch die stark alkalische Porenlösung der Binder mit Blick auf Schäden durch eine mögliche Alkalikieselsäurereaktion entgegen [23,24].

### **3. Möglichkeiten und Entwicklungsrichtungen von Bindersystemen auf der Basis von Wasserglas**

#### **3.1. Spezielle Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Bindersystemen auf der Basis von Wasserglas**

Wassergläser wurden bereits seit dem 18. Jahrhundert in Farbanstrichen verwendet. Neben der Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften und trugen sie maßgeblich zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit des Farbanstriches bei [25,26]. Im Zuge der wesentlich schneller fortschreitenden Entwicklung wasserbeständiger Farben und Lacke basierend auf organischen Bindemitteln, wie zum Beispiel Latex, wurden wasserglasgebundene Anstrichsysteme schnell aus ihren Anwendungsgebieten verdrängt. Die deutlich höhere Wasserbeständigkeit, die einfache Verarbeitbarkeit und eine breite Verfügbarkeit dieser Kunststoffdispersionsfarben führten zu einer nahezu ausschließlichen Verwendung. Veränderte baubiologische Anforderungen, wie das Vermeiden unnötiger organischer Emissionen im Innenraumbereich durch verminderte Lösemittelgehalte, führten zu einer Renaissance wasserglasgebundener Silikatfarben und Silikatputze. Verwendung findet dabei fast ausschließlich Kaliumwasserglas. Das größere und schlechter herauslösbare Kalium-Ion sorgt dabei für eine höhere Wasserbeständigkeit und vermeidet ein Auskristallisieren sich bildender Salze [42].

Eine exklusive Eigenschaft von Bindern basierend auf Wasserglas ist die exzellente Säurebeständigkeit im Zusammenspiel mit geeigneten Zuschlagsstoffen. Problematisch ist ein Angriff von schwach sauren bis hin zu alkalischen Medien [27,28]. Eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit durch Modifikation der Wasserglasbinder durch Zusatz von Zementen, Schlacken, verschiedenen organische Verbindungen und vor allem Alkalihexafluorosilikaten wurden diesbezüglich untersucht [29,27]. Als ungeeignet für den Säureschutzbau bei Exposition mit hochkonzentrierter Schwefel- oder auch Phosphorsäure wurden unmodifizierte Natriumsilikatbinder befunden. Der Kontakt mit hochkonzentrierter Schwefel- oder auch Phosphorsäure führt zur Bildung von Natriumsulfaten und Natriumphosphaten, welche durch Einbau von Wasser in die Kristallstruktur in der Lage sind expandierende Salze zu bilden und so den Verschleiß des Binders maßgeblich erhöhen [28,30].

Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet für Wasserglasbinder sind feuerbeständige und feuerfeste Mörtel und Betone [31]. Im Zusammenspiel mit einer breiten Vielfalt an feuerfesten Zuschlägen und speziellen, auch modifizierenden, Zusätzen lassen sich feuerfeste keramische Massen mit einer Vielzahl unterschiedlicher spezieller Eigenschaften

entwickeln [32,33]. Von Vorteil ist die nahezu nahtlose Überführung einer gewissen mechanischen Beständigkeit von der kalterhärtenden silikatischen Bindung hin zur keramischen Bindung. Die durch den Wasserglasbinder eingebrachten Alkalien senken die Einsatztemperaturen der wasserglasgebundenen Materialien [32]. Für den Einsatz als Binder für brandhemmende Beschichtungen oder Anstriche ist der Anteil an chemisch im Binder gebundenem Wasser von Bedeutung.

Wassergläser werden auch vermengt mit zusätzlich wasserabgebenden Mineralien, wie zum Beispiel Glimmer oder speziell Vermiculit, als Brandschutzbeschichtungen verwendet. Die im Brandfall keramisierende Beschichtung soll konstruktive Teile des Baukörpers vor den aggressiven Verbrennungsgasen schützen. Die wasserhaltigen Tonminerale geben mit steigenden Temperaturen das in der Struktur gebundene Wasser ab und erreichen so eine Art „Löschwirkung“.

Eine sehr intensiv untersuchte Anwendung für Wasserglaslösungen ist deren Eignung als Binder zur Verfestigung von Formsanden für den Metallguss. Der Fokus dieser Entwicklungen lag auf einem sehr schnell verfestigenden Formsand-Wasserglasbinder-Gemisch mit hohen Festigkeiten und entsprechender Kantenstabilität vor dem Metallguss und guten Zerfallseigenschaften der Gießkerne danach. Ziel war es dabei, den Fertigungsprozess möglicherweise zu automatisieren. Neben einer Vielzahl physikalischer Modifikationsmethoden wurde auch eine breite Vielfalt chemischer Modifizierungsmöglichkeiten untersucht [34,45]. Mit der Entwicklung kunststoffgebundener Formsande wurden Wasserglasbinder zunächst weitestgehend aus diesem Anwendungsgebiet verdrängt. Erst das wachsende Interesse an der Vermeidung der beim Verbrennen der Kunststoffe entstehenden Emissionen führte nach 1990 zu einer Forcierung der Entwicklungen im Bereich der silikatisch gebundenen Formsande [35,36].

Ein weiteres Anwendungsgebiet für Wasserglasbinder im Bauwesen ist die Verbesserung des Baugrundes durch das Untermischen von pulverförmigen Wasserglas unter den vorhandenen Bodenaushub [37,38]. Im Verlauf des Verfestigungsprozesses löst sich zunächst das stark alkalische, pulverförmige Wasserglas. Durch die weitere Einwirkung der Bodenwassers kommt es aber schon bald zum Absinken des pH-Wertes im Boden, so dass die in Lösung befindlichen kolloidalen Silikateilchen auskondensieren und zu einer Verfestigung und Abdichtung des Bodengerüsts führen. Zusätzlich ist es möglich dem zu verwendenden Bodenaushub Reststoffe zur Verbesserung der Tragfähigkeit und der Dichtheit durch eine homogenere Korngrößenverteilung und durch Zusatz von schlammigen Zusatzstoffen hinzuzusetzen. Problematisch ist der in Folge der Durchführung derartiger Maßnahmen erhöhte Anteil an Alkalien im Grundwasser.

Ein anderes Verfahren zur Verbesserung der Baugrundeigenschaften und zur Abdichtung von Baugruben ist die Injektion von Wasserglaslösungen im Gemisch mit Natriumaluminat in den Baugrund. Beide Komponenten bilden in einer gemeinsamen Reaktion ein hochwasserhaltiges Alumosilikatgel, welches in der Lage ist, Baugruben gegenüber umliegenden Grundwässern gut abzudichten. Die Konzentrationen an sich aus dem Baugrund lösenden Natrium und Aluminium im umgebenden Grundwasser sind dabei weitgehend unbedenklich [39,40].

Ähnlich erschmolzenen Gläsern sind vollständig erhärtete Wasserglasbinder in der Lage Schwermetalle in das sich ausbildende silikatische Netzwerk einzubinden und so zu immobilisieren. Diese Eigenschaft findet insbesondere beim Abdichten von Deponien, aber auch beim Verschluss durch den Bergbau entstandener Gesteinshalden und nicht mehr genutzter Stollen, Anwendung [31,41].

### **3.2. Wasserglaslösungen: Herstellung und Eigenschaften**

Wasserglas ist keine definierte chemische Verbindung, sondern eine Sammelbezeichnung für glasig erstarrte Schmelzen und wässrige Lösungen, von Alkalisilikaten der Zusammensetzung  $Me_2O \cdot nSiO_2$  mit Natrium, Kalium und auch Lithium für Me. Während in der stöchiometrischen Formel in der Regel „n“ als Molverhältniszahl (MVZ) angegeben wird, sind in technischen Anwendungen die Gewichtsverhältniszahl (GVZ) „m“ und die Dichte „d“ der Wasserglaslösung die angegebenen charakteristischen Größen. Sowohl die Molverhältniszahl „n“ als auch die Gewichtsverhältniszahl „m“ werden dabei als Modul nicht eindeutig bezeichnet.

Die Herstellung von Wasserglas geschieht ähnlich der technischer Gläser durch Er-schmelzen eines Gemenges aus Quarzsand und Soda zu Natronwasserglas bzw. mit Pottasche zu Kaliwasserglas bei ca. 1450°C in einer Glasschmelzwanne. Der erwünschte Modul der Wasserglaslösung kann dabei durch die Zusammensetzung des Gemenges eingestellt werden. Unterschieden wird am Beispiel von Natriumsilikatlösungen, in „alkalische“ (MVZ: 2,0-2,2), in „neutrale“ (MVZ: 3,3-3,5) und in „hochkieselsaure“ (MVZ: 3,9-4,1) Wassergläser [42].

Der kieselsäurereiche Teil des  $Na_2O - SiO_2$  – Schmelzdiagramms ist in Abbildung 1 dargestellt.

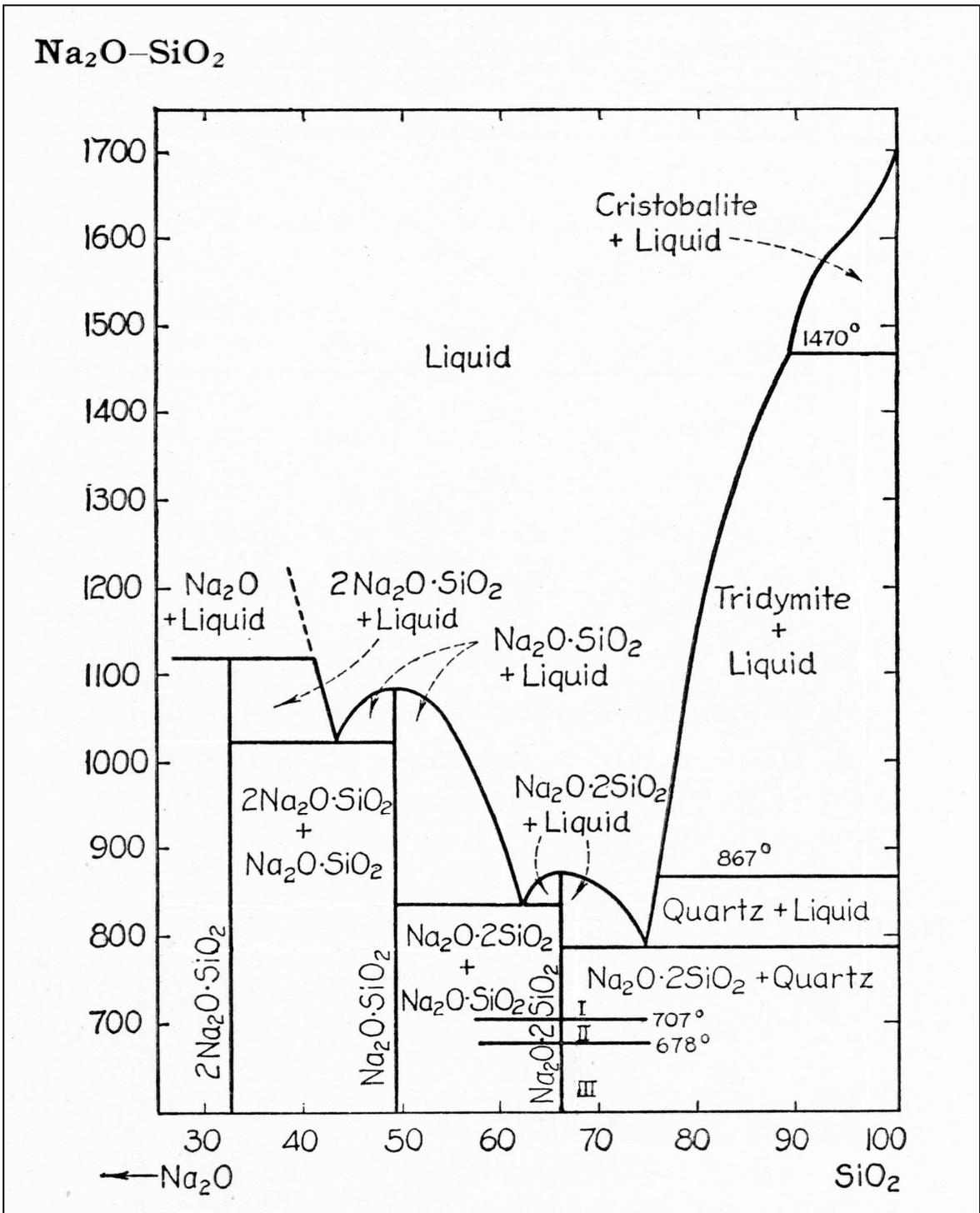


Abbildung 1: Phasendiagramm des Systems Na<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> [43]

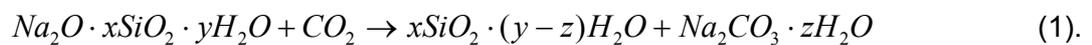
Nach dem Erkalten des erschmolzenen Alkalisilikatglases wird dieses langsam unter Einsatz von Wasser bzw. Dampf gelöst und dann entsprechend der zu erzielenden Dichte eingedickt.

Wasserglaslösungen stellen ein Gemisch unterschiedlich stark kondensierter Kieselsäure/Silikat-Spezies in Abhängigkeit der MVZ und der Dichte dar und befinden sich in einem komplexen Gleichgewichtszustand. Die Größe der gelösten bzw. kolloidal verteilten Spezies reicht von der monomeren Orthokieselsäure bis hin zu kolloidalen Partikeln. Das in Wasserglaslösungen vorhandene Wasser ist zu mehr als 30 Ma.-% an kolloidalen Kieselsäurepartikel als Solvathülle gebunden. Weiterhin liegt freies nichtgebundenes Wasser vor, welches in seiner Menge und Verteilung maßgeblich die Dichte und die Viskosität der Wasserglaslösung beeinflusst [44,45].

### 3.3. Verfestigungsmechanismen wasserglasgebundener Mörtel an Luft

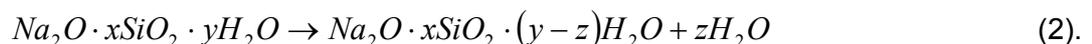
Die in Wasserglaslösungen auftretenden Kieselsäurepartikel (Kolloide) befinden sich in einem metastabilen Zustand und werden in Gegenwart von Alkalien durch Wasser peptisiert, so dass in der Wasserglaslösung ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasser, Alkalien und Kieselsäurepartikeln herrscht, welcher die Kieselsäure in einer Art Solzustand zu halten vermag.

Dieses Gleichgewicht kann durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft gestört werden. Die Alkalien der Wasserglaslösung karbonatisieren und die kolloidale Kieselsäure verfestigt durch Polykondensation:



Der Vorgang der Bildung von Kieselsäuregel durch Karbonatisierung der Alkalien der Wasserglaslösung unter Umgebungsbedingungen (Luft mit 0,035 Vol.-%  $\text{CO}_2$ ) ist jedoch sehr langsam, da es im Verlauf der Reaktion zur Bildung einer sehr dichten Kieselgelschicht an der Binderoberfläche kommt, welche mehr und mehr ein weiteres Karbonatisieren der Alkalien im Binder behindern [20,21].

Eine weitere Möglichkeit der Störung des Gleichgewichtszustandes einer Alkalisilikatlösung ist der Entzug des Wassers durch „Austrocknung“ – vergleichbar mit einem Abbinden unter Normalklima ( $\text{CO}_2$ -arme Atmosphäre). Durch Dehydratation der Wasserglaslösung kommt es zur Polykondensation und Verfestigung des Kieselsäure-Gels:



Die im Bindemittel gelösten Alkalien werden dabei in Form von leichtlöslichen Alkalihydroxiden eingebunden, so dass bei der Verfestigung der Wasserglaslösung durch Dehydratation der stark alkalische Charakter der Wasserglaslösung im Binder latent erhalten bleibt,

was insbesondere eine vollkommen unzureichende Beständigkeit im Kontakt mit niedrig konzentrierten Säuren oder auch Wasser zur Folge hat.

Unter praxisnahen Klimabedingungen treten die Verfestigung durch Karbonatisierung und Dehydratation quasi als konkurrierende Mechanismen auf. Je nach Außenbedingungen (wie Temperatur, Luftfeuchte oder CO<sub>2</sub>-Partialdruck) verändern sich dabei die Bindereigenschaften.

Detailliertere Vorstellungen über die mögliche Ausbildung eines gelartigen Netzwerkes sind in Abbildung 2 dargestellt.

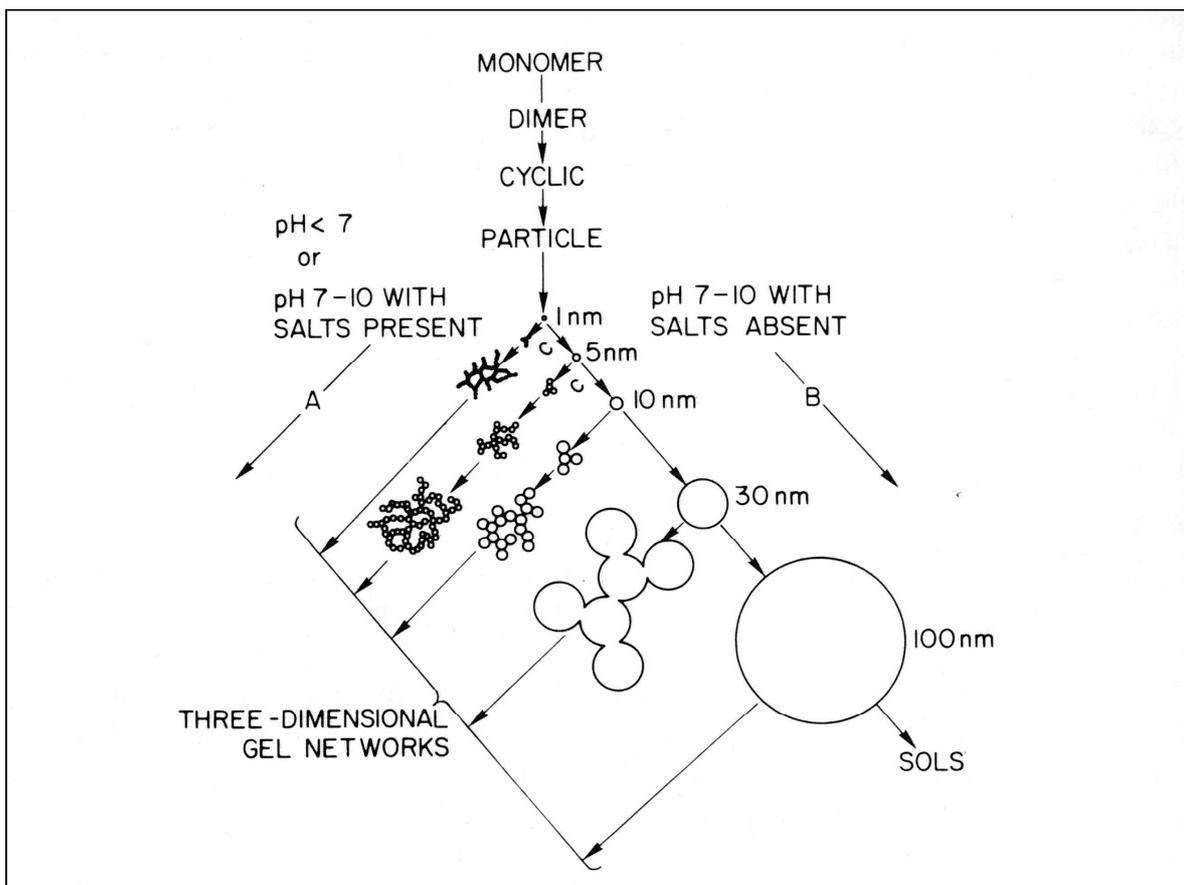


Abbildung 2: Polykondensationsverhalten der Kieselsäure (Gelformierung) nach [44]

Die Binderwirkung des Wasserglasbinders im Kontakt mit silikatischen Zuschlägen erklärt sich in der Ausbildung von Silikatbrückenbindungen im Bereich der Grenzfläche Gesteinskörnung/Binder (Adhäsionskräfte) und einer im Verlaufe der Aushärtung des Wasserglases zunehmenden Vernetzung der Silikatanionen und der Ausbildung fester Gelstrukturen innerhalb der Binderhüllen bzw. Binderbrücken (Kohäsionskräfte). Die mechanische und chemische Beständigkeit dieses Verbandes aus Gesteinskörnung und Wasserglasbinder lässt sich durch eine Vielzahl chemischer und physikalischer Einflussgrößen modifizieren [34].

### **3.4. Möglichkeiten der beschleunigten Verfestigung wasserglasgebundener Mörtel**

#### **3.4.1. Verfestigung des Wasserglasbinders durch gezielte Trocknung**

Eine Verfestigung unmodifizierter wasserglasgebundener Mörtel und Formstoffe erfolgt grundsätzlich über eine Polykondensation unter Wasserabgabe - Dehydratation. Dabei wird das Wasser physikalisch in molekularer Form der Binderlösung entzogen.

Insbesondere zur Verfestigung von Gießkernsanden für den Metallguss wurden Möglichkeiten zur Akzeleration von Wasserglaslösungen durch physikalische Modifikation/beschleunigte Trocknung untersucht. Ziel dieser physikalischen Modifikationsversuche war eine beschleunigte Dehydratation der Wasserglasbinder mit Blick auf eine mögliche teilweise Automatisierung der Gießkernfertigung. Die konventionelle Trocknung wasserglasgebundener Formkörper unterscheidet eine normale Trocknung an Luft, eine beschleunigte Trocknung durch kalte oder warme Luftströme und eine Trocknung in warmen bzw. heißen Werkzeugen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Trocknung wasserglasgebundener Gießkerne durch den Einsatz von Mikrowellentechnik. Durch Mikrowellentrocknung lassen sich die Abbindezeiten (Dehydrationszeiten) der Wasserglasbinder deutlich verkürzen. Die erreichten mechanischen Parameter liegen im Bereich konventionell - verfestigter wasserglasgebundener Formkörper. Allen physikalischen Akzelerationsverfahren ist das Prinzip der Verfestigung durch Wasserentzug gleich [46].

#### **3.4.2. Verfestigung des Wasserglasbinders durch chemische Modifikation**

##### **3.4.2.1. Begasung mit Kohlendioxid (Wasserglas-CO<sub>2</sub>-Verfahren)**

Ein Verfahren zur gesteuerten Verfestigung von Wasserglaslösungen für Gießkernsande ist das Wasserglas-CO<sub>2</sub>-Verfahren. Durch gezieltes Durchströmen der porösen wasserglaskonditionierten Gießkernsandkörper mit Kohlendioxid erfolgt ein relativ schnelles Karbonatisieren der Alkalien der Wasserglaslösung und die Bildung verschiedener Natriumkarbonate [47,48].

Die Binder werden dabei nur unvollständig dehydratisiert und erreichen geringere Festigkeiten. Ursache dafür sollen die kristallinen Natriumkarbonate sein, welche in Folge von Kerbwirkungen festigkeitsmindernd im ausgehärteten Silikatbinder wirken [46]. Im Vergleich zu durch beschleunigte Trocknung verfestigte Wasserglasbindern zeigten durch

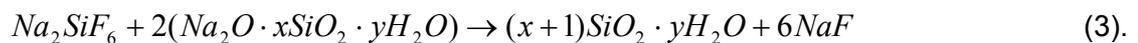
CO<sub>2</sub>-Begasung ausgehärtete Wasserglasbinder eine verbesserte Feuchtebeständigkeit [49,50].

### 3.4.2.2. Zusatz von Alkalihexafluorosilikaten

Der Zusatz von Alkalihexafluorosilikaten führte zur Entwicklung der ersten selbst erhärtenden Wasserglaskitten [51,52]. Die Rolle des CO<sub>2</sub> wird dabei durch eine schnelle und gleichmäßige Erhärtung infolge der chemischen Umsetzung des Akzelerators übernommen.

Natriumhexafluorosilikat und Kaliumhexafluorosilikat sind in Wasser schwerlösliche und giftige Pulver und entstehen bei der Superphosphatgewinnung. Dabei entweicht unter anderem flüchtiges Siliziumtetrafluorid, das mit Wasser Hexafluorkieselsäure bildet. Durch Zusatz von Kochsalz kann hier Natriumhexafluorosilikat ausgefällt werden.

Das als Abbindebeschleuniger der Natriumsilikatlösung zugesetzte Natriumhexafluorosilikat reagiert mit den Alkalien der Natriumsilikatlösung zu Natriumfluorid und die kolloidale Kieselsäure kondensiert aus [31,27,28]:



Im Kontakt des ausgehärteten Wasserglasbinders mit Wasser kommt es zu keiner Erhöhung des pH-Wertes der angreifenden Lösung, so dass praktisch keine Silikatspezies in Lösung gehen können, was zu einer ausreichenden Wasserbeständigkeit führt [53,27].

Die Bestimmung der Säurebeständigkeit erfolgte zumeist durch einen Vergleich der Druckfestigkeiten nach Lagerung in den entsprechenden Medien mit Druckfestigkeiten chemisch unbeanspruchter Probekörper. Dabei konnten nach erfolgter chemischer Belastung teilweise erhebliche Festigkeitssteigerungen beobachtet werden, welche einer beschleunigten Kieselgelalterung und damit verstärkten Bindung der Gesteinskörnung zugeschrieben wurden [28]. Nachteilig ist insbesondere die im Kontakt mit hochkonzentrierter Schwefelsäure freiwerdende Fluorwasserstoffsäure [27]. Für Säuren bei deren Aggression zusätzlich eine Schädigung durch unter Volumenvergrößerung auskristallisierende Natriumsalze zu erwarten ist (z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure), wird speziell der Einsatz von Kaliwasserglas bzw. Kaliumhexafluorosilikat vorgeschlagen [28,54].

### 3.4.2.3. Zusatz von organischen Verbindungen

Als Alternative zum Einsatz von Natrium- bzw. Kaliumhexafluorosilikat wurde eine breite Vielfalt organischer Abbindebeschleuniger für einen Einsatz zur Verfestigung wasserglasgebundener säurefester Mörtel getestet. Ziel dabei war zunächst die Vermeidung der Bildung der gefährlichen Flusssäure alkalifluorosilikatakazelerierter, säureresistenter Natriumsilikatmörtel im Kontakt mit hochkonzentrierter Schwefelsäure [27]. Untersucht wurden hierzu die Verwendung verschiedener organischer Säuren und deren Verbindungen.

Die Akzeleration mit organischen Verbindungen verläuft dabei nach recht unterschiedlichen Wirkprinzipien. Je nach Akzelerator werden dabei durch Abbau des organischen Akzelerators die Alkalien und das Kolloid- bzw. Konstitutionswasser der Wasserglaslösung verbraucht. Insbesondere die durch einen Verbrauch der Alkalien des Wasserglasbinders verfestigten Wasserglasbinder lassen dabei eine verbesserte Beständigkeit in Kontakt mit nur schwach sauren und neutralen Medien erwarten [27].

Für den Einsatz organischer Abbindebeschleuniger zur Modifikation der Verarbeitungseigenschaften von wassergebundenen Formsanden in der Gießereitechnik sprach insbesondere die Erwartung einer niedrigeren Temperaturbeständigkeit der ausgehärteten Gießkerne. Ein leichteres Zerfallen des Gießkernes nach erfolgtem Metallguss sollte so ein einfacheres Entformen des Gießrohlings ermöglichen [45].

### 3.4.2.4. Zusatz von Zementen oder Schlacken

Eine weitere Möglichkeit der chemischen Akzeleration von Wasserglaslösungen zur Verfestigung von Kernsand in der Gießereitechnik ist ein Zusatz von Zementen oder Schlacken [31,55,56]. Der Zusatz von Klinkerphasen als Aushärtebeschleuniger für Natriumsilikatlösungen führt zur Bildung von Kalziumsilikat- und Kalziumaluminathydraten unter Verbrauch von Wasser, wie zum Beispiel:



und



Der Entzug des Kolloid- bzw. Konstitutionswassers führt zur Kondensation der kolloidalen

Kieselsäurepartikel und damit zu einer Selbstverfestigung des Binders. Die Festigkeit durch Zemente und Schlacken modifizierter Natriumsilikatbinder wird dabei neben der Art, Menge und spezifischer Oberfläche des Akzelerators maßgeblich von der MVZ und der Konzentration der Natriumsilikatlösung beeinflusst [57,58,59].

Eine Modifikation von Natriumsilikatbindern mit  $C_3A$  und  $C_3S$  führt trotz der offensichtlich kaum reaktiv gebundenen Alkalien zu einer deutlichen Verbesserung der Wasserbeständigkeit in Folge der neu gebildeten Kalziumsilikat- und Kalziumaluminathydrate. Die hohe Beständigkeit im Kontakt mit stark sauren Lösungen geht dabei vollständig verloren [60].

Die Möglichkeit einer Beschleunigung der Kondensation von Wasserglaslösungen durch Zusatz von  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  oder  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ , beschrieben in [31,32], erscheint aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Kalziumverbindungen in stark alkalischen Medien nicht möglich [61].

#### **3.4.2.5. Zusatz von Phosphaten**

Neben einer Vielzahl von Anwendungsgebieten in der Lebensmittel- und Pharmachemie werden Alkaliphosphate unter anderem als verfahrenstechnische Additive und als Abbindeverzögerer oder Plastifizierungshilfsmittel zement- und gipsgebundener Bindebaustoffe verwendet [62].

Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms  $Na_2O - P_2O_5$  um die Oligophosphate  $Na_4P_2O_7$  (Natriumdiphosphat) und  $Na_5P_3O_{10}$  (Natriumtriphosphat). Die alkaliarmer Begrenzung entspricht dem polymeren  $NaPO_3$  (Polyphosphat/Catena-Phosphat). Die alkalireiche Seite wird durch das monomere, hochschmelzende  $Na_3(PO_3)_3$  (Orthophosphat) begrenzt.

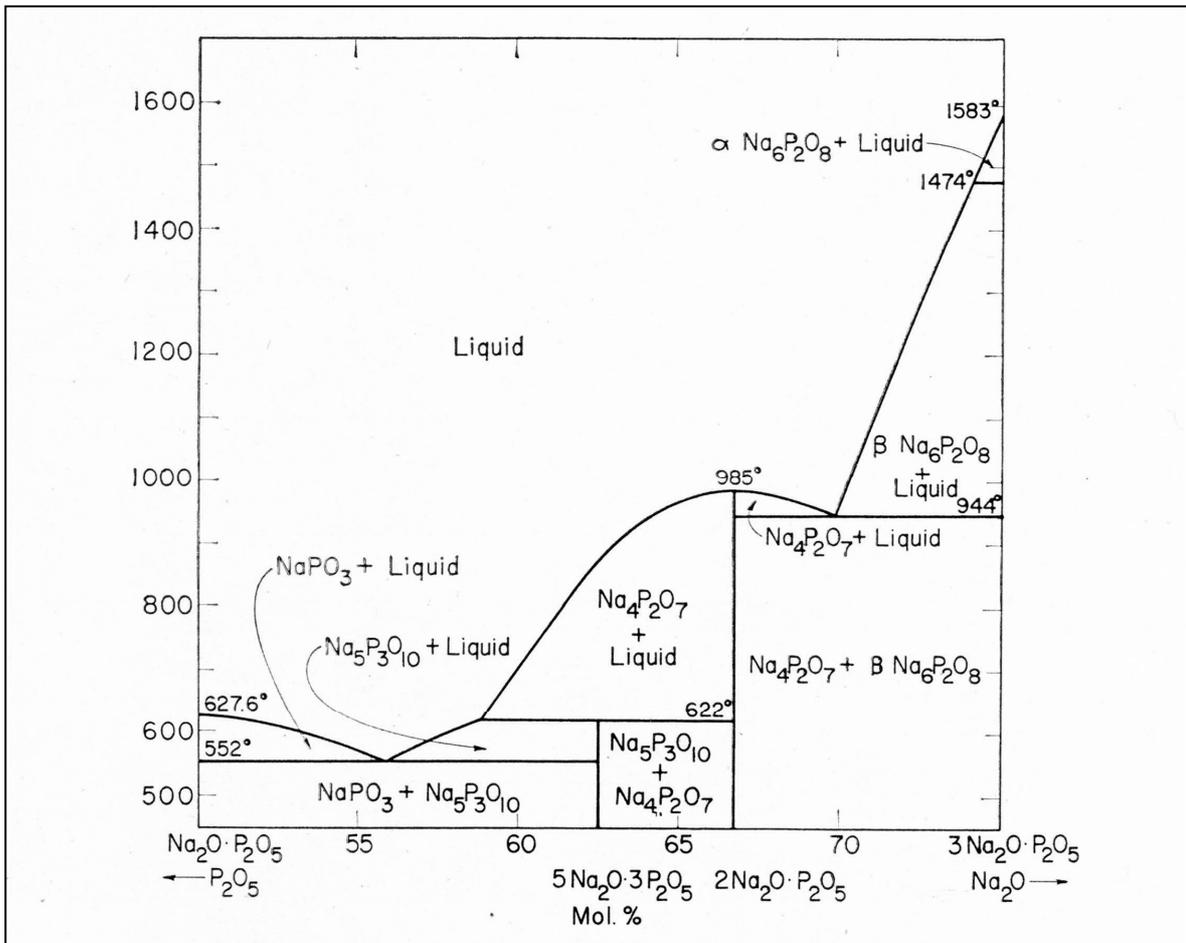


Abbildung 3: Phasendiagramm im System Na<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [43]

Eine Möglichkeit der Synthese „hochmolekularer“ Natriumphosphate ist das Erschmelzen. In Abhängigkeit vom Natriumanteil und von der Bildungstemperatur entstehen dabei durch Polykondensation und Abgabe des Wassers aus der Schmelze die verschieden strukturierten Meta-, Poly- und Orthophosphate.

Bei der Erstellung von Silikatmörteln auf der Basis von Kaliumsilikatlösungen ist insbesondere der Einsatz polymerer Alkaliphosphate als Dispergierhilfsmittel bekannt. In Untersuchungen zur Modifizierung von Natriumsilikatlösungen mit verschiedenen Alkaliphosphaten zur Verfestigung von Formsanden in der Gießereitechnik führte speziell der Zusatz von Natriumtrimetaphosphat (Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) zu deutlichen Festigkeitssteigerungen wasserglasverfestigter Formsande [63].

Strukturtypisch für Metaphosphatanionen ist der ringförmige Aufbau. Ringförmige Phosphatanionen sind bis zu einer Größe von 12 Phosphattetraedern strukturell charakterisiert [64,65,66]. In Abbildung 4 ist der Aufbau des Trimetaphosphat- und des Tetrametaphosphatanions schematisch dargestellt.

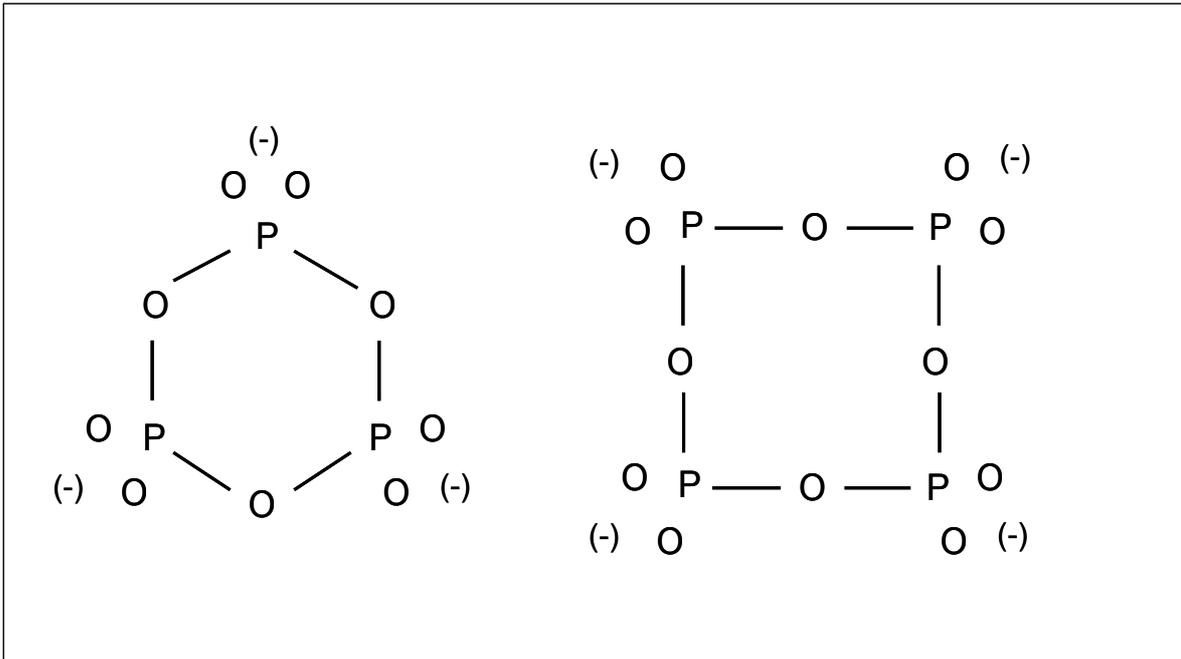
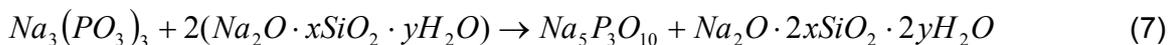


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Trimetaphosphat- und des Tetrametaphosphatanions [67,65]

In Kontakt mit Natronlauge kommt es zum Aufspalten der Ringform, welche relativ langsam und praktisch quantitativ abläuft. Die bei der Ringspaltung der Anionenringe entstehenden Polyphosphate werden später zum großen Teil zu niedriger kondensierten Phosphaten abgebaut. Der Abbau der Ringform folgt dabei einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Stabilität der Metaphosphate in Natronlauge nimmt mit zunehmender Ringgröße zu [68].

Auch im Kontakt mit der vergleichbar alkalischen Natriumsilikatlösung reagiert das Natriumtrimetaphosphat mit der Natriumsilikatlösung zunächst zu Natriumtripolyphosphat und wird dann zu niedriger kondensierten Natriumphosphaten abgebaut:



und



Im Vergleich zu einer Vielzahl der bislang aufgezählten anorganisch-chemischen Akzelerationsmöglichkeiten kommt es dabei nicht primär zur Dehydratisierung der Natriumsilikatlösung. Der Verbrauch an Alkalien führt zu einer Erhöhung des Kondensationsgrades der Silikat-Ionen (siehe Gleichung 7) und einer Erhöhung der Viskosität der Natriumsilikatlösung [63,101].

Technische Wasserglashärter (Akzeleratoren) für Anwendungen in der Feuerfestkeramik werden auf dem heutigen Stand der Technik in Form von Aluminiumphosphaten angeboten. Die Wirkungsweise der Aluminiumphosphate wird dabei dahingehend beschrieben, dass polymere Aluminiumphosphate „unter Bildung von Aluminiumorthophosphat Säure freisetzen“, welche die kolloidale Kieselsäure auskondensiert lässt [31]. Durch spezielle Temperaturbehandlung und gezielte Passivierung der Aluminiumphosphatoberfläche kann dabei die Freisetzung der „Säure“ und so die Verarbeitungszeit des Wasserglasbinders eingestellt werden [69].

Als positive Eigenschaften werden neben den gezielt einstellbaren Verarbeitungszeiten, die verbesserte Wasserbeständigkeit und ein verbessertes Abbinden massiverer Schichten auch bei niedriger Umgebungstemperatur beobachtet [70,71,72]. Auf Grund der guten Säurebeständigkeit von Silikatmörteln wird auch ein Einsatz derartiger Massen in aggressiver Umgebung für schützenswert erachtet [73,74].

Aluminiummetaphosphate werden vorzugsweise aus Phosphorsäure und Aluminiumhydroxid hergestellt. Die sich nach Lösung des Aluminiumhydroxides in Phosphorsäure bildenden Aluminiumhydrogenphosphate werden in einem zweiten Verfahrensschritt durch thermische Dehydroxylation und einer damit einhergehenden weiteren Vernetzung zu Aluminiumpoly- und Aluminiummetaphosphaten aufkondensiert. In Abhängigkeit vom Temperaturverlauf und vom umgebenden Wasserdampfpartialdruck bilden sich dabei Gemische der verschieden intensiv kondensierten Aluminiumphosphate, wobei mit abnehmendem Wasserdampfpartialdruck und mit steigender Temperatur der Kondensationsgrad der Aluminiumphosphatstruktur zunimmt. Das führt zunächst zur Ausbildung oligomerer Phosphatstrukturen, welche nach weiterer Temperaturerhöhung zu Aluminiummetaphosphaten aufkondensiert werden können [75,76,78]. Die breite Vielfalt der entstehenden Strukturen ist dabei bislang nur teilweise charakterisiert.

In Abbildung 5 sind mögliche Synthesebedingungen verschiedener Aluminiumphosphate mit Blick auf die chemische Zusammensetzung und den Grad der thermischen Behandlung schematisch dargestellt.

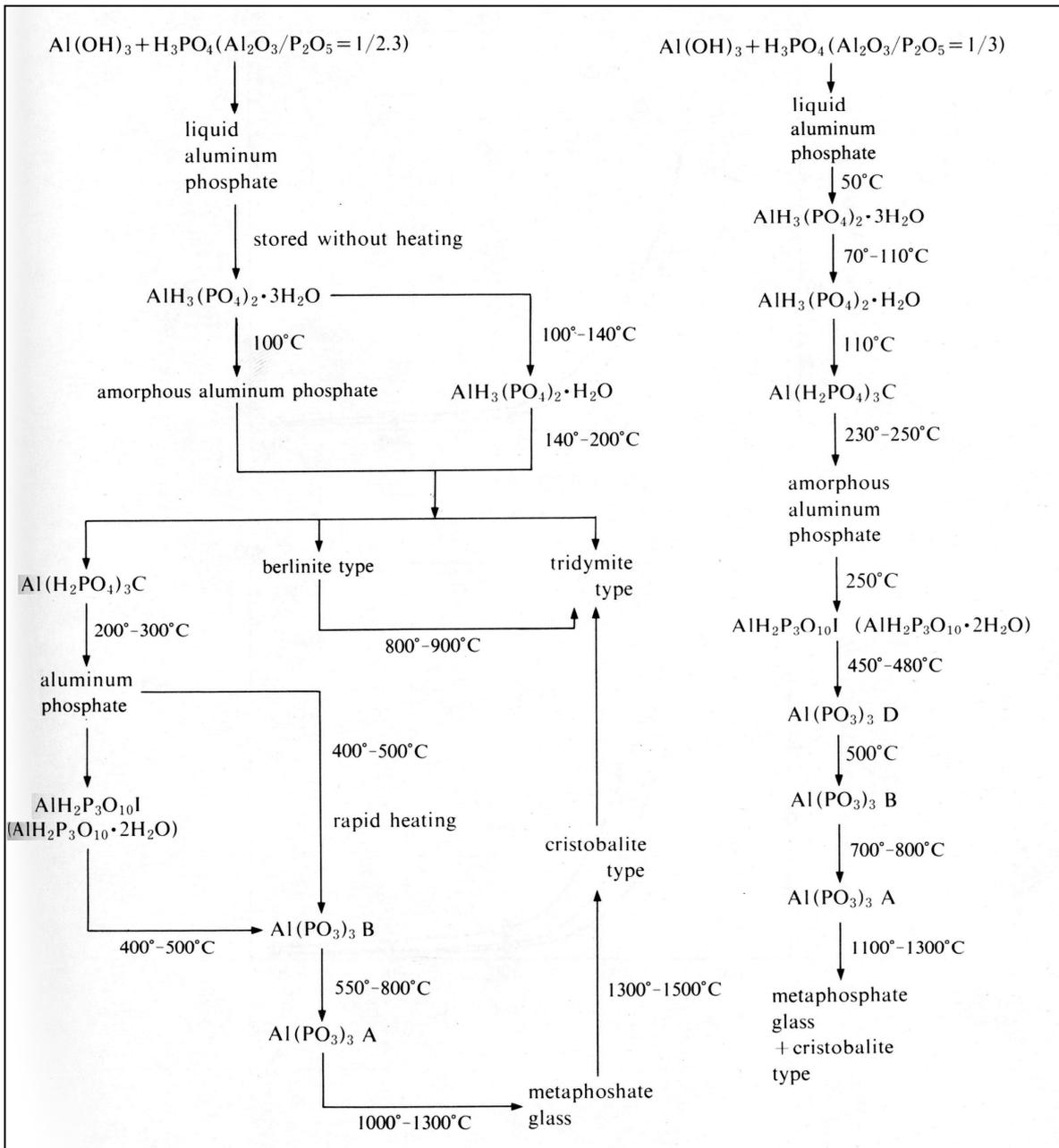


Abbildung 5: Chemische Zusammensetzung und Synthesebedingungen verschiedener Aluminiumphosphate [77,78]

In ersten Versuchen zum Zusatz verschiedener Aluminiumphosphate als Akzeleratoren für Wasserglasbinder konnte eine Erhöhung der Wasserbeständigkeit von Silikatputzen beobachtet werden. Als Ursache wurde eine Reaktion der Alkalisilikatlösung mit dem Akzelerator zu einer gemeinsamen chemischen Phase aller drei Netzwerkbildner gemutmaßt [79].

#### 4. Zielstellung und Vorgehensweise

Mörtel basierend auf erhärtetem Wasserglas als Binder weisen eine ausgesprochen gute Beständigkeit im Kontakt mit stark sauren Medien auf. Unzureichend hingegen ist die chemische Beständigkeit im Kontakt mit alkalischen bis schwachsauren Medien. Chemische oder physikalische Modifikationen der Wasserglaslösungen können diese charakteristischen Materialeigenschaften entscheidend verändern.

Die chemische Modifikation der Wasserglaslösung mit Metaphosphaten beeinflusst neben den Verarbeitungseigenschaften, werkstofftypische Eigenschaften wie mechanische, aber auch chemische Beständigkeit. Durch Zusatz von Natriumtrimetaphosphat zur Natriumsilikatlösung kommt es zu einer Erhöhung des Kondensationsgrades des silikatischen Binders und zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Parallel wird die Verarbeitbarkeit des Frischmörtels verbessert. Ein Einfluss auf die chemische Beständigkeit des ausgehärteten Mörtels blieb in bisherigen Untersuchungen unberücksichtigt. Technische Anwendung als „Wasserglashärter“ finden hingegen häufig Aluminiumphosphate. Neben einer gezielten Beschleunigung des Abbindevorganges können Aluminiumphosphate die Feuchtebeständigkeit silikatischer Mörtel und Farben verbessern.

Ausgehend von der Hypothese, dass Metaphosphate in Alkalisilikatlösungen die Netzwerkbildung im Abbindeprozess befördern, wurden zunächst gesteinskörnungsfreie Natriumsilikatbinderproben mit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - und  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  -Zusatz hergestellt und nach Erhärtung hinsichtlich des Phasenbestandes und struktureller Aspekte untersucht (Punkt 5.1). Zur Erweiterung des Einblicks in den reaktiven Ablauf beim Umsatz der zugesetzten Metaphosphate in den Natriumsilikatlösungen wurden ergänzende Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen durchgeführt (Punkt 5.2). Zur Charakterisierung der Eigenschaften phosphatmodifizierter Wasserglasmörtel wurden mit einer optimierten Gesteinskörnung Kleinstprismen hergestellt und hinsichtlich ihrer mechanischen und chemischen Beständigkeit untersucht (Punkt 5.3 und 5.4).

Ziel der Untersuchungen ist eine Verbesserung der Wasserbeständigkeit von Natriumsilikatbindern durch gezielte chemische Modifikation mit verschiedenen Metaphosphaten unter Beibehaltung einer hohen chemischen Beständigkeit im Kontakt mit stark sauren Medien. Durch eine systematische Charakterisierung der Zusammensetzung und des strukturellen Aufbaus der Binder sollen dabei die Ursachen der bindertypischen Eigenschaften aufgeklärt werden.

## 5. Untersuchungen, Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Untersuchungen zum Phasenbestand und zur Struktur metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder

#### 5.1.1. Phasenbestand und Struktur $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatbinder

Zur Charakterisierung und Quantifizierung des Phasenbestandes metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder wurden gesteinkörnungsfreie Binderproben präpariert. Dazu wurden 0, 5, 10, 15, und 20 Ma.-% Natriumtrimetaphosphat -  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  bzw. Aluminiumtetrametaphosphat -  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (beides Sigma Aldrich Chemie) an 200 ml Natriumsilikatlösung (Dichte:  $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$  und GVZ:  $m=3,3$ , Sigma Aldrich Chemie) pulverförmig zugegeben und diese Gemische über einen Zeitraum von 24 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  in geschlossenen Polyethylenflaschen in einem Überkopfmischer homogenisiert. Die gesteinkörnungsfreien Binder wurden in den geöffneten Flaschen die darauf folgenden 27 Tage bei  $25^\circ\text{C}$  und 60% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und danach bei  $80^\circ\text{C}$  eingetrocknet.

Der Phasenbestand der zugesetzten Metaphosphate und ihre spezifische Oberfläche sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Spezifische Oberfläche und Phasenbestand der zugesetzten Metaphosphate

Metaphosphat	Spezifische Oberfläche (BET) [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]	Phasenbestand (XRD) [Ma.-%]	ICSD CODE
$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$	680	$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 98.9 ± 3.68	18139
$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	1289	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 86.3 ± 7.81	26759

Das bei der Charakterisierung des Natriumtrimetaphosphatpulvers indizierte Natriumtrimetaphosphat Monohydrat unterscheidet sich in seinem strukturellen Aufbau nur geringfügig von seiner wasserfreien Phase. Das Wasser wird molekular in die Kristallstruktur eingebaut. Die trizyklische Form des Metaphosphatringes bleibt erhalten [64].

Im zugesetzten Aluminiumphosphatpulver wurde nur Aluminiumtetrametaphosphat ( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 = \text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ) indiziert [80,81]. Der relative geringe Anteil an kristallinem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  und die hohe Standardabweichung der Rietfeldverfeinerung sind eine Folge der

schlechten Anpassung des Diffraktogrammes an den verwendeten Strukturfile aufgrund von Texturen in Folge der stark anisotropen Kristallitformen. Eine Ursache hierfür kann das angewendete Herstellungsverfahren sein.

Die Untersuchungen zur Charakterisierung der kristallinen Phasen der Rohmaterialien und der gesteinskörnungsfreien Binderproben erfolgten durch Röntgenbeugung (XRD) an Pulverproben mit einem Röntgendiffraktometer TT 3003 der Fa. Seifert GmbH & Co. KG, Ahrensburg. Für eine spätere Quantifizierung des Bestandes kristalliner Phasen wurden die unterschiedlich modifizierten gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbindern 10 Ma.-% eines internen ZnO Standards zugesetzt und die zu untersuchenden Proben vor der Messung gemeinsam mit dem Standard 1 Minute nach Zugabe von Isopropanol in einer Stabmühle (McCrone-Micronizer, McCrone Ltd. GB) aufbereitet [82]. Die Identifizierung der kristallinen Phasen erfolgte unter Zuhilfenahme der Softwareanwendung: Analyze, Version 2.293 anhand von Referenzdaten der ICSD Datenbank, Version 2000 innerhalb mehrerer Suchabläufe.

In Abbildung 6 sind die Diffraktogramme der mit unterschiedlichem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Anteil modifizierten gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder dargestellt.

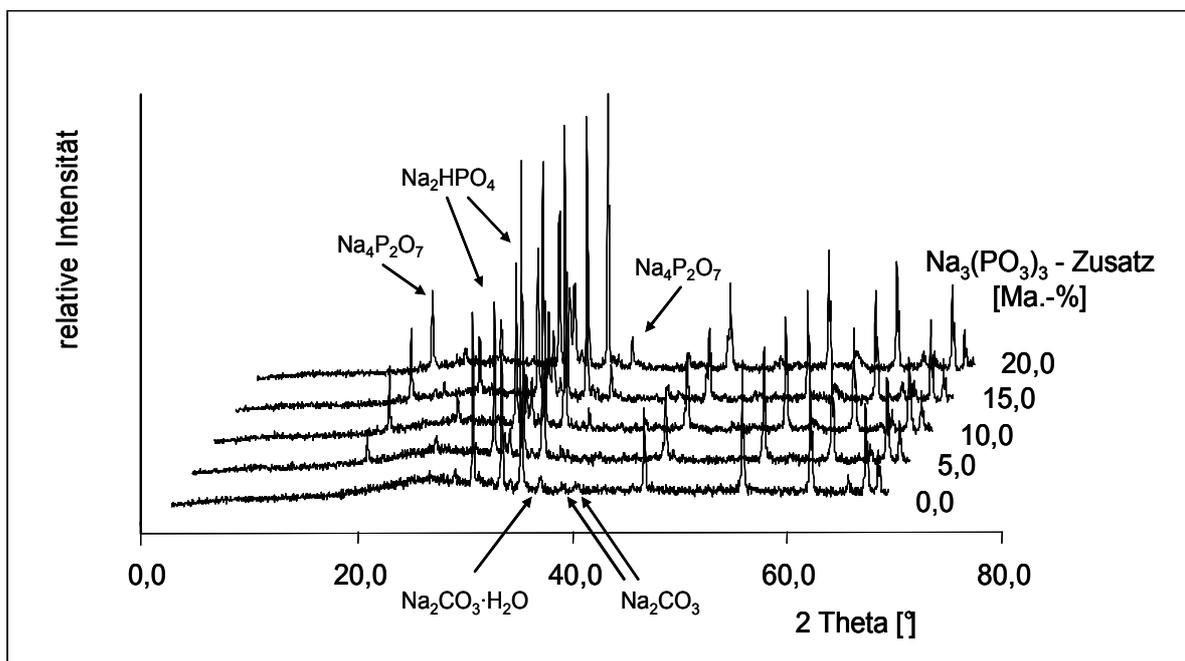


Abbildung 6: Diffraktogramme der mit unterschiedlichem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Anteil modifizierten gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder

Der unmodifizierte Wasserglasbinder ist weitestgehend röntgenamorph. Neben den deutlich ausgeprägten Reflexen des ZnO - Standards sind nur kleinere Reflexe für verschiedene hydratisierte Natriumkarbonate indizierbar. Bereits ab einer Zusatzmenge von

5 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  werden mit steigendem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz zunehmende Intensitäten der Reflexlagen für  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  sichtbar; Reflexlagen für das zugesetzte  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  konnten nicht identifiziert werden.

Die Quantifizierung des Anteiles kristalliner Phasen erfolgte mit einer Rietveld Verfeinerung: AutoQuan® Version 2.6.3.0. Ausgehend von der bekannten ZnO - Standardzugabemenge können unter Verwendung der jeweiligen gesicherten Strukturdaten (ICSD-Datenbank) die identifizierten kristallinen Bestandteile quantifiziert werden. Hierzu wird aus den Kristallstrukturparametern der zugeordneten kristallinen Phasen, deren Gewichtsanteilen, den Geräteparametern und den eingestellten Messbedingungen ein Diffraktogramm simuliert und an das gemessene Röntgendiffraktogramm angepasst. Die automatische Anpassung basiert auf der Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen simulierten und gemessenen Diffraktogramm, wobei freie Parameter (wie Gewichtsanteile, Gitterkonstanten, Vorzugorientierung, Kristallitgröße u.a.) innerhalb sinnvoller Grenzen automatisch bis zum Erreichen des Optimums variiert werden können. Die angegebenen Toleranzen der verfeinerten Parameter repräsentieren deren dreifache Standardabweichung.

Nicht zuordenbare Reflexlagen werden automatisch dem röntgenamorphen Untergrund zugeordnet und ähnlich wie Störungen in der Probe zum Beispiel durch auftretende Texturen im Differenzgraph als nicht indizierte Reflexe deutlich gemacht. Neben einem möglichst nahe Null verlaufenden Graphen als Differenzgraph werden eine Reihe mathematisch gewonnener Qualitätsfaktoren unter anderem für die Anpassung der Messung und für die mathematische Anpassung an die jeweiligen kristalline Phase berechnet und können als Qualitätsmerkmal der Untersuchungen angegeben werden.

Der Untergrund der Messungen wurde automatisch angepasst. Zur Anpassung der kristallinen Phasen wurde lediglich deren Kristallitgröße verfeinert. Eine Anpassung der Berechnung unter Berücksichtigung einer möglichen Anisotropie der Kristallitgröße und möglicher Verspannungen im Kristallgitter erfolgte aufgrund der Art der durchgeführten Probenpräparation nicht.

In Abbildung 7 ist das Ergebnis der Quantifizierung des Phasenbestandes, das dazugehörige Diffraktogramm und der Differenzgraph am Beispiel eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinder dargestellt.

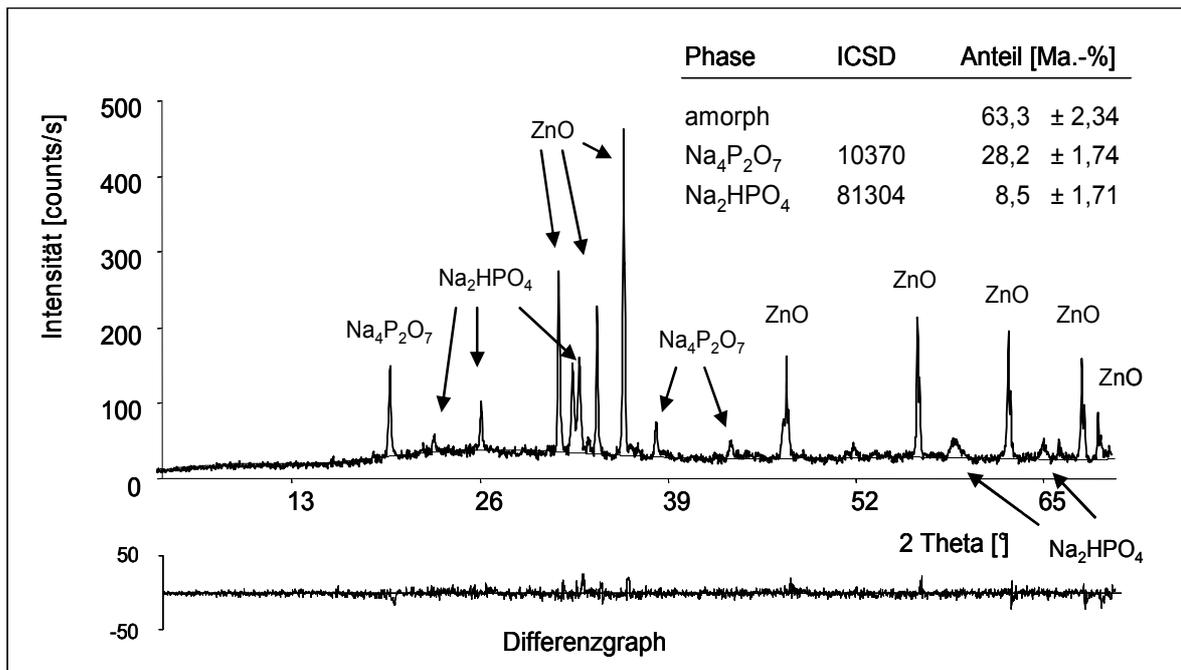


Abbildung 7: Quantifizierung des Phasenbestandes  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatbinder (Berechnungsbeispiel; 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz)

Neben den Reflexen des ZnO Standards sind die deutlichen Reflexe für  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als gut kristallisierte Abbauprodukte des Natriumtrimetaphosphates identifizierbar. Reflexlagen für andere Natriumphosphate und Natriumkarbonate konnten nicht identifiziert werden. Anhand des Differenzgraphs können weitere nicht identifizierte Phasen ausgeschlossen werden; die geringen Intensitäten der im Differenzgraph noch auftretenden Reflexlagen verdeutlichen die Qualität der berechneten Anpassung.

Der quantifizierte Anteil an  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  entspricht dem bilanziell nach Zusatz von 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  zu erwartenden Phosphatanteil, so dass keine bedeutenden Anteile an Phosphat im amorphen Anteil der Probe zu erwarten sind. Bei den angegebenen Fehlern der Phasenquantifizierung handelt es sich um die dreifache Standardabweichung der jeweiligen Phase.

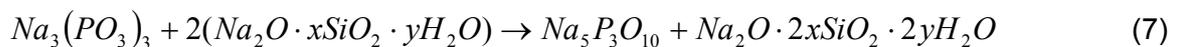
In Tabelle 4 sind die quantifizierten Phasenbestände der gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz zusammengefasst.

Tabelle 4: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz

Zusatz an $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ [Ma.-%]	Phasenbestand der ausgehärteten Binderproben [Ma.-%]				
	röntgen-amorph	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$
0	93,4 ± 1,53	3,5 ± 1,11	3,1 ± 1,11	-	-
5	89,6 ± 1,50	3,9 ± 1,11	0,8 ± 0,72	5,5 ± 0,78	-
10	83,2 ± 1,77	2,9 ± 1,11	-	13,0 ± 1,14	0,7 ± 0,60
15	72,8 ± 2,00	-	-	23,1 ± 1,44	4,0 ± 1,56
20	63,3 ± 2,34	-	-	28,2 ± 1,74	8,5 ± 1,71
ICSD CODE	-	60311	6293	10370	81304

Natriumsilikatbinder ohne  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz zeigen einen erhöhten Anteil verschieden hydratisierter Natriumkarbonate. Im Verlauf der Lagerung der Binderproben wurden das Gleichgewicht der Natriumsilikatlösung zunehmend durch die Einwirkung von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft gestört, so dass die Alkalien der Wasserglaslösung karbonatisierten und die kolloidale Kieselsäure durch Polykondensation verfestigte.

Mit steigendem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz steigt der Gehalt der Abbauprodukte des Natriumtrimetaphosphates, welches mit den Alkali-Ionen der Natriumsilikatlösung ohne Wasserverbrauch in mehreren Zwischenschritten zu niedriger kondensierten Natriumphosphaten reagiert. Zunächst kommt es dabei zum Abbau des Metaphosphates durch Ringöffnung zum Tripolyphosphat:

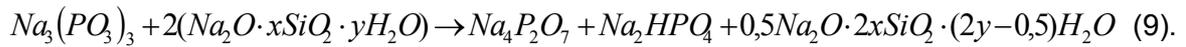


und dann deutlich langsamer zum Abbau zu den niedriger kondensierten Natriumdiphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat [83]:



Im Gegensatz zu an andere Stelle [34] durchgeführten Untersuchungen, konnte anhand der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie kein quantifizierbarer Anteil kristallines  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  als Reaktionsprodukt der Gleichung (7) nachgewiesen werden. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die leicht erhöhte Lagerungstemperatur der Proben bei 40°C während der ersten 24 Stunden. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in Folge der höheren Lagerungstemperatur führt offenbar zum vollständigeren Ablauf beider Reaktionen (7 und 8).

Die Gesamtreaktion spiegelt sich wie in Gleichung (9) wieder:



In Abbildung 8 ist der Anteil kristalliner Phasen der Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $Na_3(PO_3)_3$  - Zusatz dargestellt.

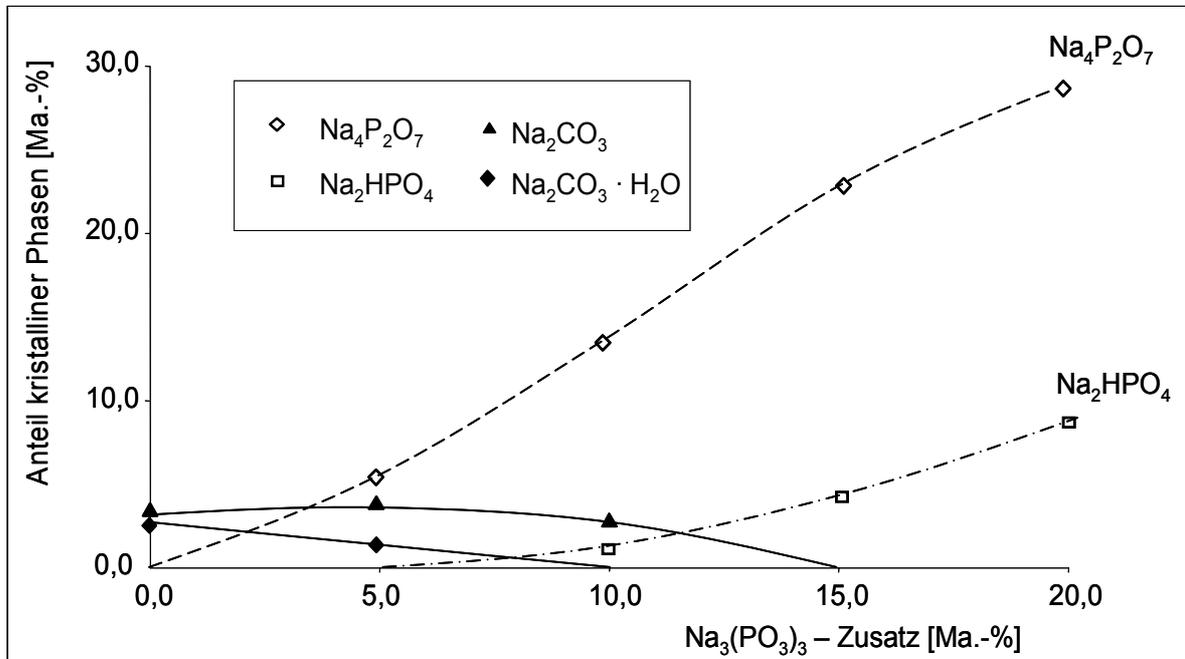
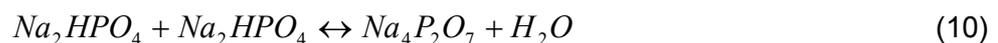


Abbildung 8: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $Na_3(PO_3)_3$  - Zusatz

Während Natriumsilikatbinder mit einem Zusatz bis zu 10 Ma.-%  $Na_3(PO_3)_3$  noch quantifizierbare Anteile an Natriumkarbonat aufwiesen, konnten bei höheren  $Na_3(PO_3)_3$  - Zusatz nur noch Abbauprodukte des  $Na_3(PO_3)_3$  indiziert werden. Bei geringeren  $Na_3(PO_3)_3$  - Zusatzmengen kommt es dabei zunächst nur zur Bildung von  $Na_4P_2O_7$ ; mit steigendem  $Na_3(PO_3)_3$  - Zusatz dann aber auch zur verstärkten Bildung von  $Na_2HPO_4$ .

Die Menge der beiden Abbauprodukte des Natriumtrimetaphosphates muss dabei nicht stöchiometrisch mit 1:1 gemäß Reaktionsgleichung (9) bilanzierbar sein, da in einer Nebenreaktion:



Dinatriumhydrogenphosphat zu Natriumdiphosphat kondensieren kann.

Einfluss auf eine Verschiebung dieses Gleichgewichtes hat neben der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck [68] insbesondere der pH-Wert der Porenlösung des umgebenden Binders. Mit steigendem  $Na_3(PO_3)_3$  - Anteil sinkt der pH-Wert der Porenlösung

und es kommt verstärkt zur Bildung des weniger alkalischen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Parallel zu den XRD - Untersuchungen zum kristallinen Phasenbestand erfolgten Analysen der gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder mit  $^{31}\text{P}$  und  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance) - Spektroskopie. Ziel der Untersuchungen waren insbesondere Aussagen zur Zusammensetzung und Struktur der röntgenamorphen Binderphasen. Die NMR-Spektroskopie stellt eine Möglichkeit zur Aufklärung röntgenamorpher, aber auch sehr feinkristalliner chemischer Strukturen dar. Während für die Bestimmung einer kristallinen Phase mittels Röntgenbeugung eine notwendige Mindestanzahl an systematischen Atomabfolgen, eine gewisse Fernordnung notwendig ist, genügt der NMR-Spektroskopie die unmittelbare Nahordnung des Atoms. Durch eine Beurteilung der Breite (Schärfe) der jeweiligen Resonanzbande lässt sich im gewissen Sinne auf die „Qualität“ der Fernordnung - den Grad der Kristallinität schließen.

Die NMR-Spektroskopie beruht auf der gezielten Ausrichtung paramagnetischer Atomkerne. Die Probe wird hierzu einem äußerem Magnetfeld ausgesetzt und mit einem kurzen elektromagnetischen Impuls angeregt. Nach Abklingen des Impulses relaxieren die Atomkerne und geben die aufgenommene Energie in Form einer abklingenden Radiowelle wieder ab. Nach mathematischer Auswertung mit Hilfe der Fourier-Transformation wird daraus das NMR-Spektrum errechnet [84,85].

Die den Kern umgebenden Elektronen schirmen diesen mehr oder weniger gegen das von außen einwirkende Magnetfeld ab, so dass es in Abhängigkeit der direkten Nahordnung in der Umgebung des Atomkernes zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz kommt. Diese wird als chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] der Resonanzfrequenz in Bezug zu einer Standardfrequenz ( $^{29}\text{Si}$  z.B.: Tetramethylsilan  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) erfasst. Die hochfrequente Rotation der Probe im „magischen Winkel“ - MAS (magic angle spinning) eliminiert Wechselwirkungen im Festkörper, so dass der Grad der Auflösung verbessert wird und auch einzelne Strukturbaugruppen unterscheidbar werden.

Weitere Informationen über den Aufbau der Festkörperstrukturen wurden durch parallele CP (cross polarisation) MAS NMR - Messungen zu  $^1\text{H}$  - Kernen gewonnen. Prinzipiell ist die Kreuzpolarisation eine experimentelle Technik zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit (z.B.  $^{29}\text{Si}$ ) durch Ausnutzung der Wechselwirkung mit Kernen hoher natürlicher Häufigkeit ( $^1\text{H}$ ). Zusätzlich erlaubt die Betrachtung des CP - Spektrums Aussagen zur Art des Einbaus von Protonen in der Binderstruktur [84,86].

In Abbildung 9 ist das  $^{31}\text{P}$  MAS NMR - Spektrum und das  $^{31}\text{P}$  -  $^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders dargestellt.

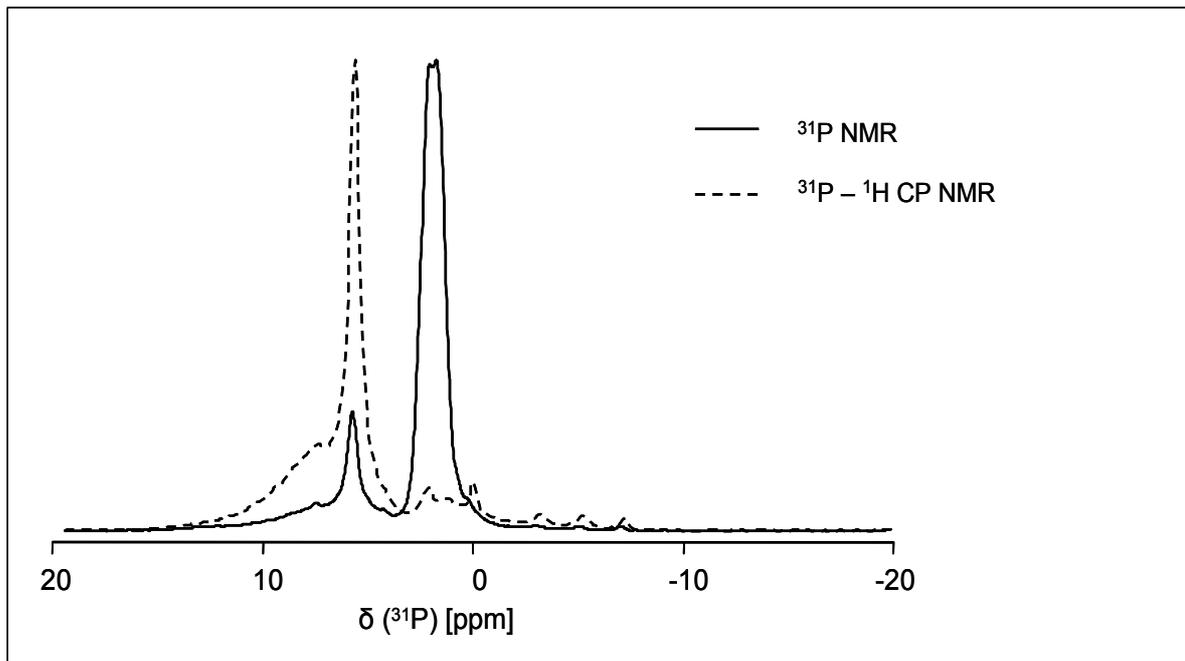


Abbildung 9:  $^{31}\text{P}$  MAS NMR - Spektrum und  $^{31}\text{P}$  -  $^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders

Das  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Spektrum des mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders zeigt zwei deutliche Linien. Die schmale Linie bei einer chemischen Verschiebung von 2 ppm ist für das kristalline  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  repräsentativ [87], so dass die zweite schmale Linie bei ca. 6 ppm dem bereits mit XRD identifizierten  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zugeordnet werden kann. Dies wird ebenfalls durch die sehr starke Betonung dieser Bande im  $^{31}\text{P}$  -  $^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum unterstrichen. Typische Linienlagen für  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  bei einer chemischen Verschiebung von -15 ppm und -20 ppm [64,88] konnten nicht identifiziert werden. Die von ihrer Intensität deutlich kleineren Linien bei einer chemischen Verschiebung zwischen 5 ppm und -7,5 ppm deuten auf sehr geringe Anteile verschiedener Natriumtripolyphosphate hin, deren Linien durch den Anteil an OH - Gruppen in der Struktur in der  $^1\text{H}$  - Kreuzpolarisation stärker betont werden [89]. Als Hinweis auf amorphe Strukturanteile können die ausgeprägten Bandenfußbreiten gewertet werden.

Zur Untersuchung der Struktur der röntgenamorphen Silikatbinderphase erfolgte die Charakterisierung des mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders im Vergleich zu einer gleichbehandelten unmodifizierten Natriumsilikatbinderprobe mittels  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR.

Die chemische Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$  NMR - Spektrum für mögliche Koordinationsformen der Baugruppen des Silikatanions sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Chemische Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$  NMR - Spektrum für mögliche Koordinationsformen der Baugruppen des Silikatanions [83,90,91]

Gruppe	Gruppenbezeichnung	Baugruppe	Chemische Verschiebung $\delta$ [ppm]
Monosilicat	Q <sup>0</sup>	$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\   \\ \text{O}^\ominus - \text{Si} - \text{O}^\ominus \\   \\ \text{O}^\ominus \end{array}$	- 70,0 bis - 72,0
Endgruppe	Q <sup>1</sup>	$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\   \\ \text{O}^\ominus - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{O}^\ominus \end{array}$	- 77,5 bis - 80,7
mittlere Gruppe	Q <sup>2</sup>	$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\   \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{O}^\ominus \end{array}$	- 80,0 bis - 90,5
verzeigte Gruppe	Q <sup>3</sup>	$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{O}^\ominus \end{array}$	- 92,6 bis - 98,5
vernetzte Gruppe	Q <sup>4</sup>	$\begin{array}{c}   \\ \text{O} \\   \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\   \\ \text{O} \\   \end{array}$	-104,0 bis -118,0

In Abbildung 10 sind die  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren und die  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektren eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten und eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders im direkten Vergleich zueinander dargestellt.

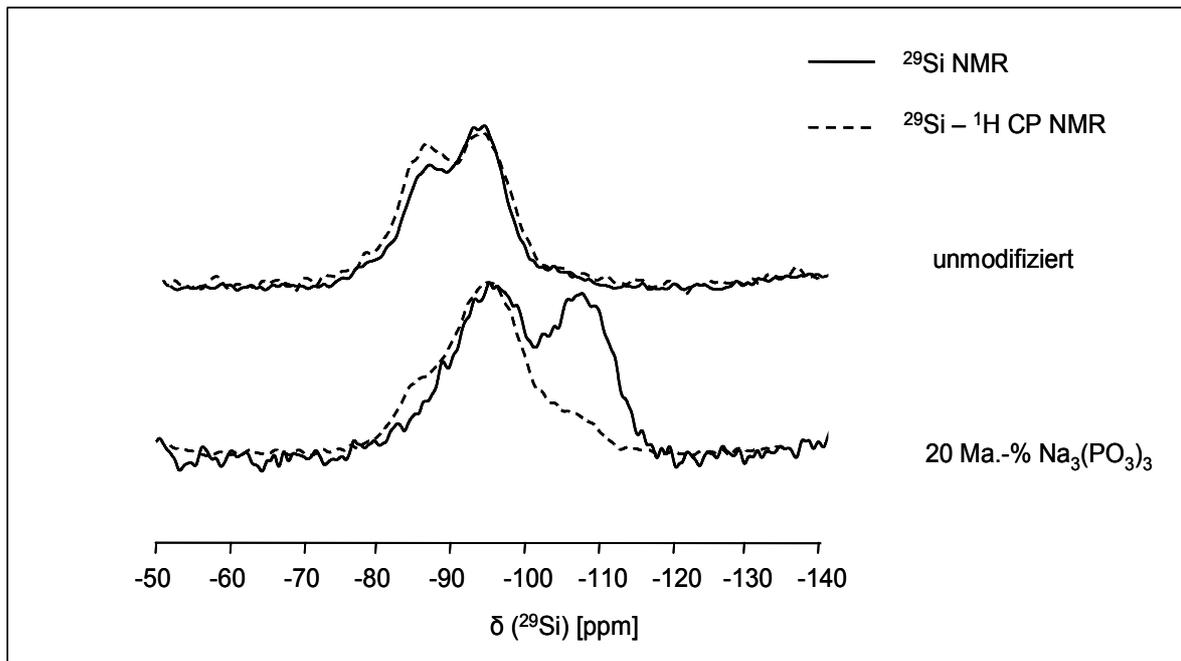


Abbildung 10:  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren und die  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektren eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten und eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders

Die breiten Linien der  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren, sowohl des unmodifizierten als auch des  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatbinders, deuten auf weitestgehend amorphe silikatische Binderstrukturen hin. Das  $^{29}\text{Si}$  - Spektrum des unmodifizierten Natriumsilikatbinders zeigt zwei besonders ausgeprägte Linien mit Schwerpunkt bei -85 ppm für  $\text{Q}^2$  - Gruppen und bei -95 ppm für  $\text{Q}^3$  - Gruppen. Die nahezu gleiche Linienlage des  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP - Spektrums weist dabei darauf hin, dass die freien Koordinationsmöglichkeiten größtenteils mit OH - Gruppen belegt sind. Des Weiteren sind zwei etwas weniger ausgeprägte Linien mit Schwerpunkt bei ca. -75 ppm für  $\text{Q}^1$  - Gruppen und mit Schwerpunkt bei ca. -110 ppm für einige wenige  $\text{Q}^4$  - Gruppen im Spektrum vorhanden.

Das  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektrum des  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatbinders zeigt zwei besonders ausgeprägte Linien mit Schwerpunkt bei -95 ppm für  $\text{Q}^3$  - Gruppen und mit Schwerpunkt bei -110 ppm für  $\text{Q}^4$  - Gruppen. Im Vergleich mit dem  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum wird dabei deutlich, dass die freien Koordinationsmöglichkeiten der  $\text{Q}^3$  - Gruppen zum Großteil ebenfalls durch OH - Gruppen belegt sind. Zusätzlich zeigt insbesondere das  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum etwas ausgeprägter, dass noch geringfügig  $\text{Q}^2$  - Gruppen mit Schwerpunkt -85 ppm existieren.

Der Vergleich beider  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren zeigt einen deutlich erhöhten Anteil an  $\text{Q}^4$  - Gruppen im  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatbinder. Ursache hierfür ist die Reaktion der Natrium-Ionen der Natriumsilikatlösung mit dem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  zu niedriger kondensierten Natriumphosphaten. Der „Verbrauch“ der Natrium-Ionen und die damit

einhergehende Neutralisation führen zu einer Verminderung des pH-Wertes der Natrium-silikatlösung und zur Veränderung der kolloidchemischen Eigenschaften. Der pH-Wert der kolloidalen Lösung nähert sich dem isoelektrischen Punkt und das Zetapotential in der elektrochemischen Doppelschicht an der Teilchenoberfläche nimmt ab. Die Folge ist eine beschleunigte Koagulation und eine intensivere Kondensation der kolloidalen Kieselsäurepartikel zu wesentlich stärker vernetzten Silikatnetzwerken [34,63,92].

### 5.1.2. Phasenbestand und Struktur $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatbinder

Analog den Proben zur Bestimmung des kristallinen Phasenbestandes  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Binder, wurden gesteinskörnungsfreie  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierte Natriumsilikatbinder präpariert. Dazu wurden 0, 5, 10, 15, und 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (Sigma Aldrich Chemie) zu 200 ml Natriumsilikatlösung (Dichte:  $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$  und GVZ:  $m=3,3$ , Sigma Aldrich Chemie) gegeben. Diese Gemische wurden über einen Zeitraum von 24 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  in geschlossenen Polyethylenflaschen in einem Überkopfmischer homogenisiert. Die gesteinskörnungsfreien Binder wurden danach in den geöffneten Flaschen über 27 Tage bei  $25^\circ\text{C}$  und 60% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und später bei  $80^\circ\text{C}$  eingetrocknet.

In Abbildung 12 sind die Diffraktogramme der mit unterschiedlichem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz modifizierten gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder dargestellt.

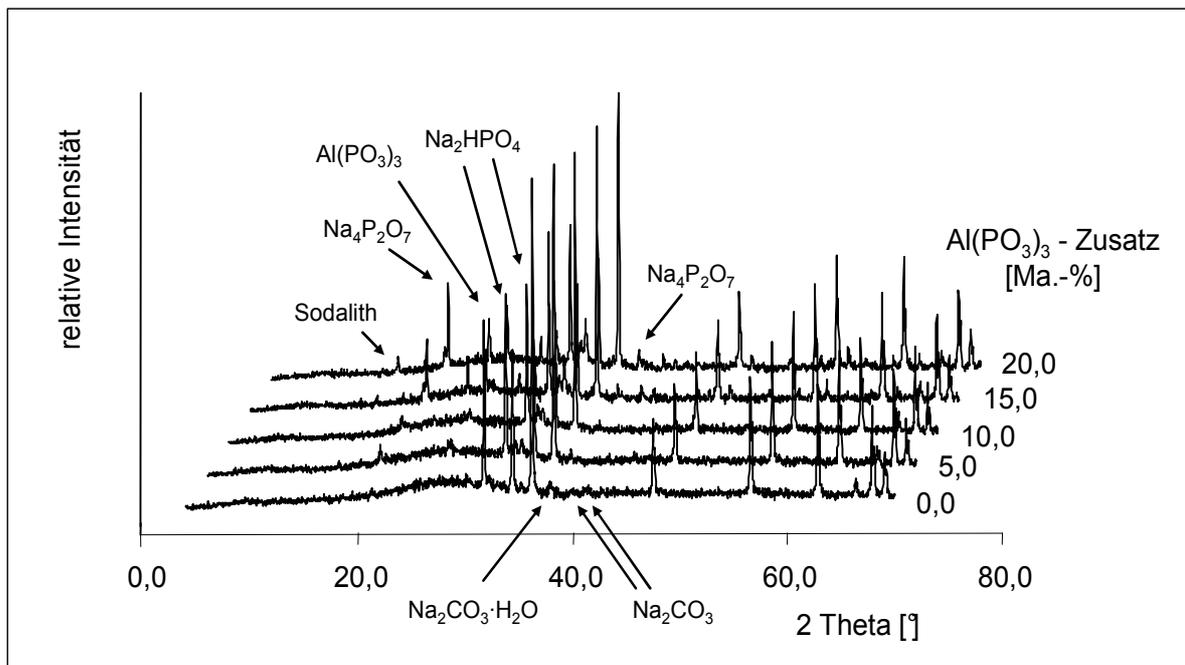


Abbildung 11: Diffraktogramme gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz

Die unmodifizierte Wasserglasbinderprobe ist ebenfalls wie die vergleichbare Probe der vorhergegangenen Untersuchungsreihe weitgehend röntgenamorph. Neben den deutlich ausgeprägten Reflexen des ZnO - Standards sind nur kleinere Reflexe verschieden hydratisierter Natriumkarbonate sichtbar. Ab einer Zusatzmenge von 5 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  konnten mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz zunächst nur zunehmend Intensitäten der Reflexlagen für  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  indiziert werden. Ab einer Zugabemenge von

15 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  sind aber neben Röntgenreflexen für das zugesetzte  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  zusätzlich auch Reflexe mit sehr geringer Intensität für einen Sodalith ( $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ) indizierbar.

Die Quantifizierung der kristallinen Phasen im Autoquant<sup>®</sup> erfolgte analog der vorausgehenden Reihe mit einer automatischen Untergrundberechnung. Zur Anpassung der kristallinen Phasen wurde lediglich deren Kristallitgröße verfeinert. Eine Anpassung der Berechnung unter Berücksichtigung einer möglichen Anisotropie der Kristallitgröße und möglicher Verspannungen im Kristallgitter erfolgte aufgrund der Art der durchgeführten Probenpräparation nicht.

In Abbildung 12 ist das Ergebnis der Bestimmung des Phasenbestandes am Beispiel eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinder dargestellt.

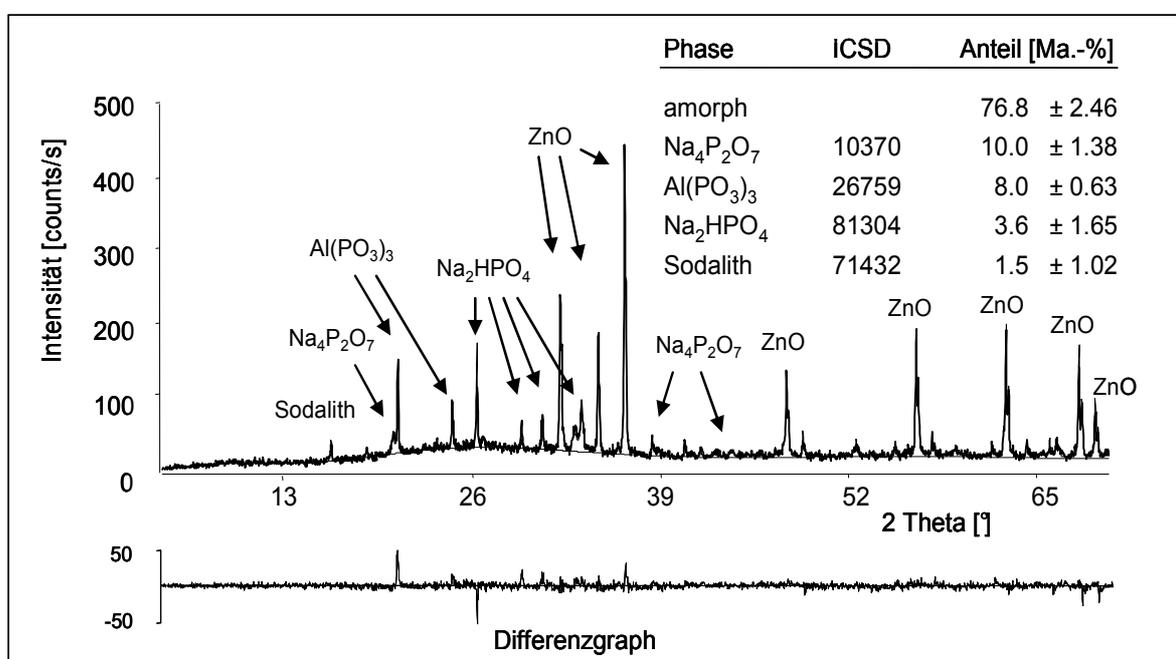


Abbildung 12: Quantifizierung des Phasenbestandes  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatbinder (Berechnungsbeispiel; 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz)

Im dargestellten Röntgendiffraktogramm eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders sind neben den Reflexen des ZnO - Standards deutliche Reflexe für  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  identifizierbar. Reflexlagen für andere Natriumphosphate und Natriumkarbonate konnten nicht identifiziert werden. Bei Betrachtung des Differenzgraphs können keine weiteren nicht identifizierten Phasen ausgemacht werden. Die deutlichen Abweichungen in der Intensität der Reflexe wie bei ca. 20° oder ca. 26° haben starke Abweichungen der Qualität der kristallinen Struktur des Aluminiummetaphosphates vom verwendete ICSD - Strukturfile zur Ursache.

Der im Autoquant<sup>®</sup> quantifizierte Anteil an Aluminiummetaphosphat, Natriumdiphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat entspricht dem bilanziell nach Zusatz von 20 Ma.-% Aluminiummetaphosphat zu erwartenden Phosphatanteil, so dass keine bedeutenden Anteile an Phosphat im amorphen Anteil der Probe zu erwarten sind.

Der Anteil an quantifizierbaren Sodalith ist deutlich geringer als der des durch Abbau des  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzes zur Verfügung gestellten Aluminatanteiles möglichen Alumosilikatmenge. Ursache für den vergleichsweise geringen Anteil an auskristallisierendem Sodalith ist der geringe Anteil silikatischer Monomere in einer Wasserglaslösung mit einer GVZ von  $m=3,3$ .

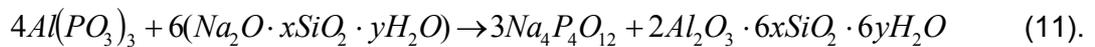
In Tabelle 6 sind die quantifizierten Phasenbestände der gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  Zusatz zusammengefasst.

Tabelle 6: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz

Zusatz an $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [Ma.-%]	Phasenbestand der ausgehärteten Binderproben [Ma.-%]						
	röntgen - amorph	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	Sodalith
0	94,7 ± 1,53	3,0 ± 1,20	2,3 ± 0,99	-	-	-	-
5	91,7 ± 1,56	3,5 ± 1,23	-	4,7 ± 1,17	-	-	-
10	87,7 ± 2,82	-	-	6,3 ± 1,47	4,3 ± 1,77	0,8 ± 0,39	0,9 ± 0,69
15	82,7 ± 2,55	-	-	7,1 ± 1,65	2,6 ± 1,53	6,5 ± 0,75	1,2 ± 0,99
20	76,9 ± 2,34	-	-	10,1 ± 1,38	3,6 ± 1,38	8,0 ± 0,63	1,4 ± 0,84
ICSD CODE	-	60311	6293	10370	81304	26759	71432

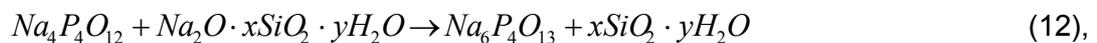
Mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  – Zusatz steigt der Gehalt der Abbauprodukte des Aluminiummetaphosphates, welches mit den Alkali-Ionen der Natriumsilikatlösung bei geringem Wasserverbrauch in mehreren Zwischenschritten zu niedriger kondensierten Natriumphosphaten reagiert. Der ab einem Zusatz von 10 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  quantifizierbare Sodalith deutet dabei auf sich vermehrt ausbildende alumosilikatische Phasen hin.

Ähnlich dem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  reagiert das Aluminiummetaphosphat mit der alkalischen Natriumsilikatlösung. Dabei werden zunächst die Aluminat-Ionen aus der Aluminiummetaphosphatstruktur herausgelöst, welche mit den in der Lösung vorhandenen kolloidalen Silikaten alumosilikatische Phasen ausbilden:



Aufgrund des sehr geringen Anteiles an monomeren Silikatbausteinen bedingt durch die geringe MVZ und die Konzentration der verwendeten Natriumsilikatlösung kristallisiert nur ein sehr geringer Anteil dieser Alumosilikate als Sodalith [44,93].

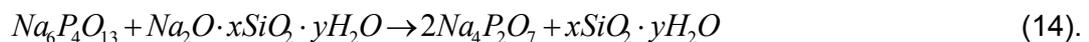
Im Verlauf der Reaktion wird der Tetraphosphatring durch weiteres Reagieren mit der alkalischen Wasserglaslösung zunächst zu Tetrapolyphosphat aufgebrochen:



und dieses im weiteren Reaktionsverlauf zu noch niedriger kondensierten  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  abgebaut [94,95]:



oder



Das sich beim Abbau der Tetrametaphosphatstruktur einstellende Verhältnis von  $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird, wie bereits beim Abbau der  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  in Natriumsilikatlösung beschrieben, neben der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck maßgeblich vom pH-Wert beeinflusst und stellt sich auch hier nicht stöchiometrisch bilanzierbar gemäß der Reaktionsgleichungen dar. Während bei geringeren  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzmengen zunächst das Tetrametaphosphat zu  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  abgebaut wird, kommt es mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz und sinkendem pH-Wert der Porenlösung verstärkt zur Bildung des weniger alkalischen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Abbildung 13 zeigt den Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  Zusatz.

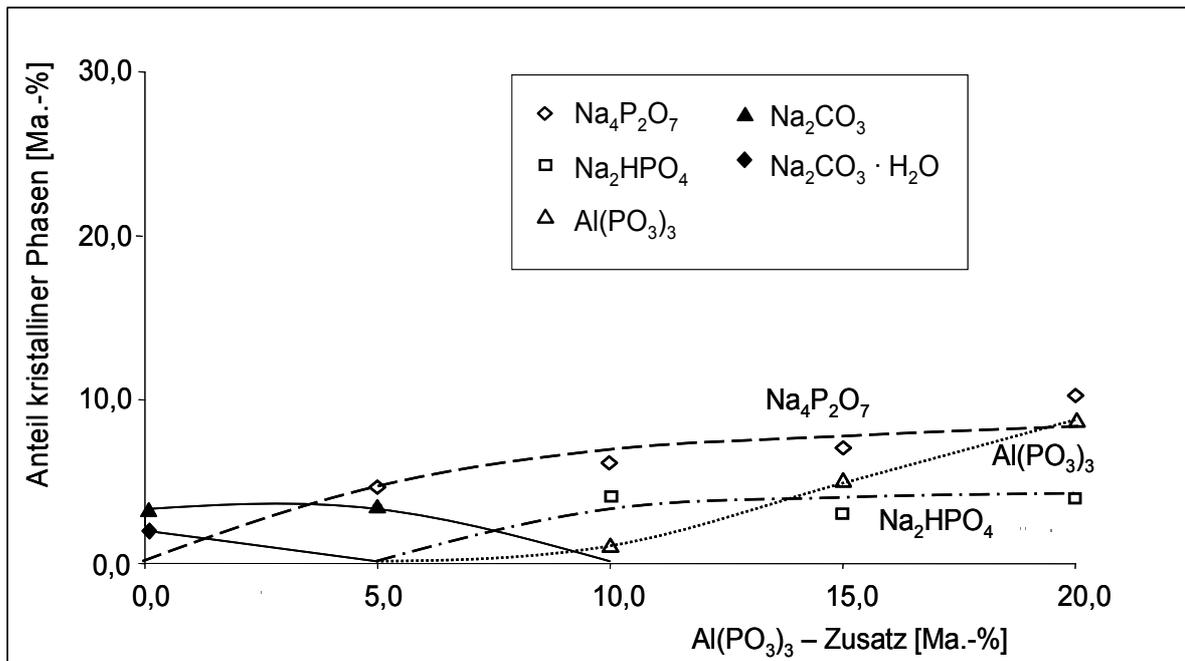


Abbildung 13: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz

Während Natriumsilikatbinder mit einem Zusatz bis zu 10 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  noch quantifizierbare Anteile an Natriumkarbonat aufwiesen, konnten bei höherem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz nur noch die Abbauprodukte des  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  und nicht reagiertes  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  indiziert werden. Bei geringeren  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzmengen kommt es dabei zunächst nur zur Bildung von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz, dann aber auch zur Reaktion zu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Der qualitative Phasenbestand der mit XRD identifizierten Phosphate konnte durch  $^{31}\text{P}$  CP MAS NMR - Untersuchungen weitestgehend bestätigt werden. In Abbildung 14 ist das  $^{31}\text{P}$  MAS NMR - Spektrum und  $^{31}\text{P}$  -  $^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders dargestellt.

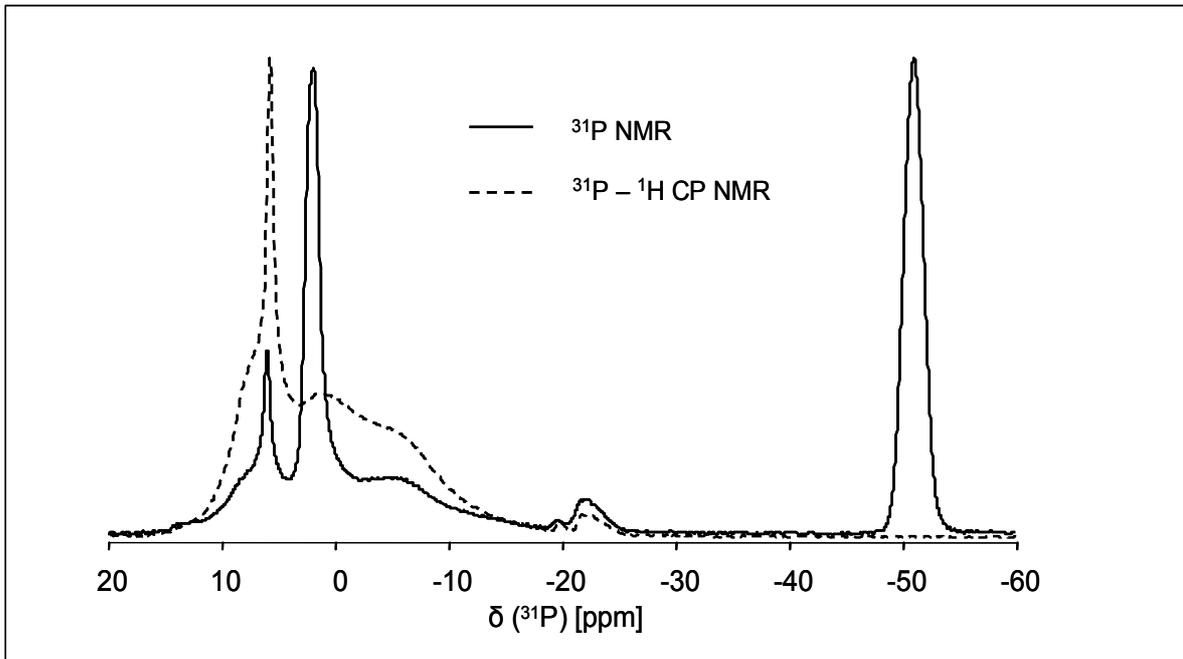


Abbildung 14:  $^{31}\text{P}$  MAS NMR - Spektrum und  $^{31}\text{P}$  -  $^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders

Das  $^{31}\text{P}$  MAS NMR - Spektrum des mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders zeigt drei markante, schmale Linien. Die schmale Linie bei einer chemischen Verschiebung von ca. 2 ppm ist für das kristalline  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  repräsentativ [87]; die zweite schmale Linie bei ca. 6 ppm wurde bereits dem mit XRD identifizierten  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zugeordnet. Die dritte markante Linie bei ca. -50 ppm repräsentiert das nicht reagierte kristalline  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ . Die kleine breite Linie bei einer chemischen Verschiebung von -22 ppm ist typisch für amorphe Aluminiumphosphatstrukturen [96].

Die von ihrer Intensität kleineren, breiteren Linien bei einer chemischen Verschiebung zwischen 5 ppm und -7,5 ppm deuten auf sehr geringe Anteile verschieden hydratisierter Natriumtripolyphosphate hin, deren Linien durch den OH - Gruppen - Anteil in der Kristallstruktur in der  $^1\text{H}$  - Kreuzpolarisation noch stärker betont werden [89]. Der breite Untergrund im Bereich von +10 ppm bis -10 ppm belegt im Vergleich zu dem mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinder ausgeprägte amorphe Strukturen (vgl. Abbildung 9).

In Abbildung 15 ist das  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Spektrum eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders dargestellt.

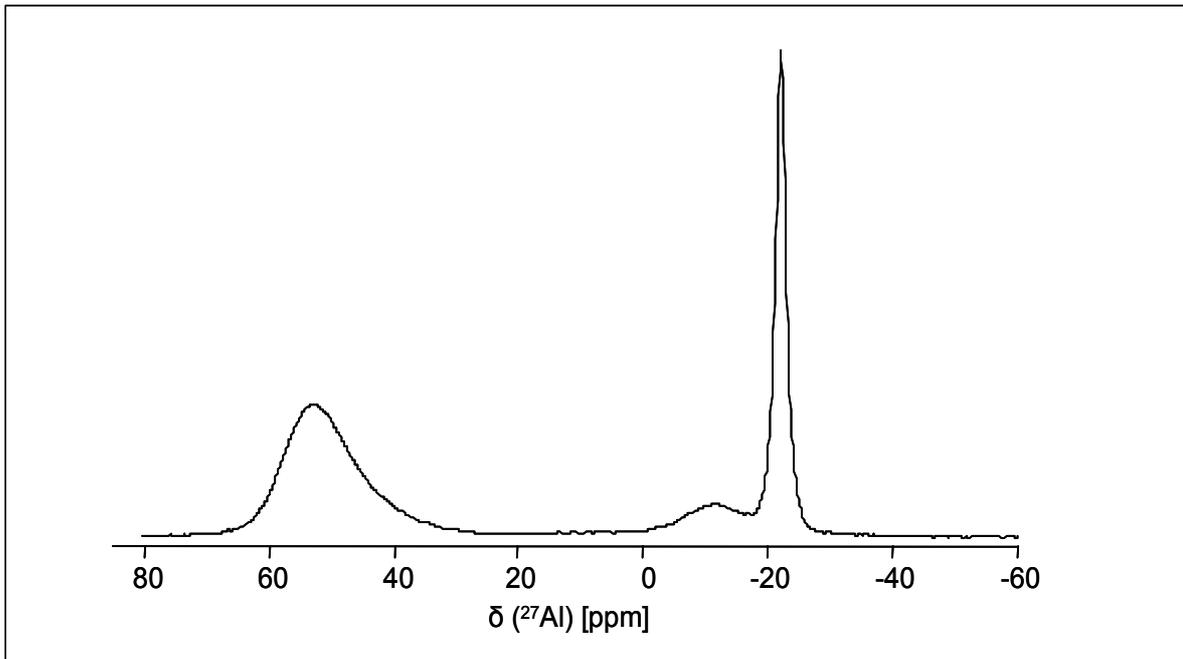


Abbildung 15:  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders

Das  $^{27}\text{Al}$  Spektrum des mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders zeigt drei unterschiedliche Maxima bei einer chemischen Verschiebung von 50 ppm, von -15 ppm und von -22 ppm. Der schmale Peak bei einer chemischen Verschiebung von ca. -22 ppm kann dabei dem nicht reagiertem noch kristallinen  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  zugeordnet werden. Das kleiner Maximum bei einer chemischen Verschiebung von ca. -10 ppm sind amorphe Aluminiummetaphosphat-Strukturbaugruppen [97]. Die breite Bande bei einer chemischen Verschiebung von ca. 55 ppm im  $^{27}\text{Al}$  Spektrum ist typisch für amorphe aluminosilikatische Strukturen mit vierfach koordiniertem Aluminium in Gerüstsilikatstrukturen [91,98,99]. Die erwartete schmale Bande für die Sodalithstruktur ist Bestandteil dieses breiten Maximums.

Unter Beachtung der Löwenstein'schen Regel gibt es für ein vierfach koordiniertes Aluminium in einer silikatischen Struktur nur die Möglichkeit sich mit vier Silizium in der zweiten Sphäre zu umgeben. Der breite Auslauf des Maximums hin zu einer geringeren chemischen Verschiebung weist auf eine oder weitere Phasen mit vierfach koordiniertem Aluminium hin. Eine Möglichkeit zu einer differenzierteren Beschreibung dieser Strukturen wären Untersuchungen der Proben unter Einsatz der Kreuzpolarisation der verschiedenen Netzwerkbildner.

In Abbildung 16 sind die  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren und die  $^{29}\text{Si}$  -  $^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektren eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten, eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten und eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders im direkten Vergleich zueinander

dargestellt.

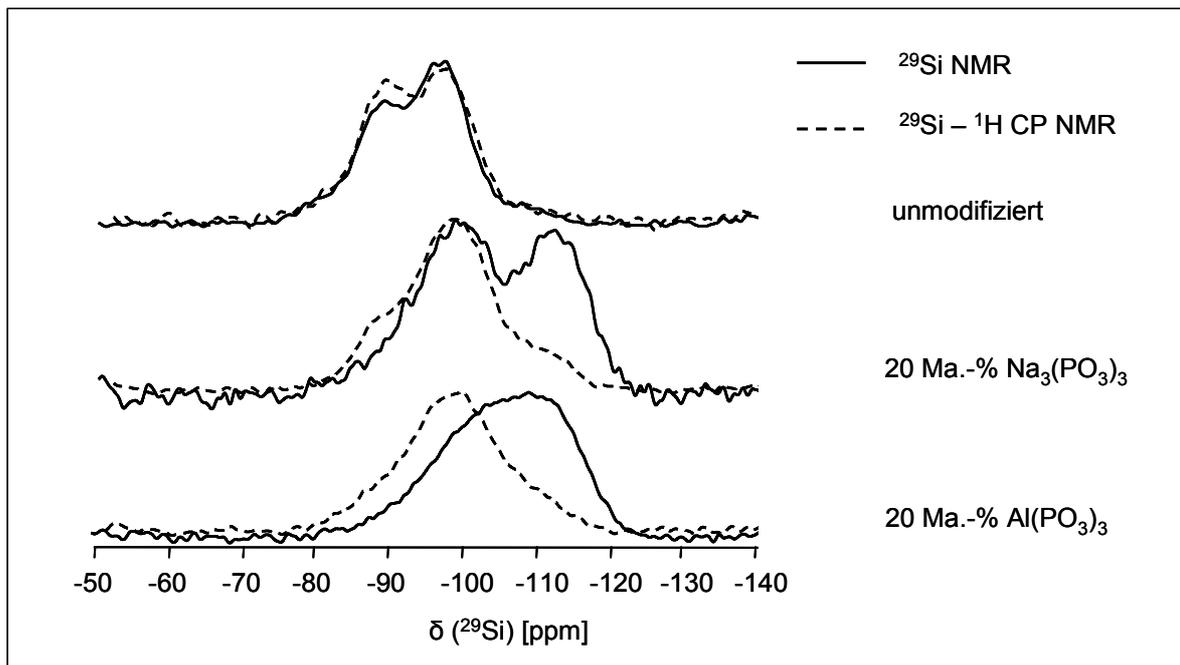


Abbildung 16:  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren und die  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP MAS NMR - Spektren eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten, eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten und eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders

Das  $^{29}\text{Si}$  - Spektrum des unmodifizierten Natriumsilikatbinders weist zwei ausgeprägte Linien mit Schwerpunkt bei -85 ppm für  $Q^2$  - Gruppen und bei -95 ppm für  $Q^3$  - Gruppen und zwei weniger ausgeprägte Linien mit Schwerpunkt bei ca. -75 ppm für  $Q^1$  - Gruppen und mit Schwerpunkt bei ca. -110 ppm für einige wenige  $Q^4$  - Gruppen auf. Die ähnliche Linienlage des  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP - Spektrums zeigt dabei, dass die freien Koordinationsmöglichkeiten größtenteils mit OH - Gruppen belegt sind. Das  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR -Spektrum des mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders zeigt zwei besonders ausgeprägte Linien mit Schwerpunkt bei -95 ppm für  $Q^3$  - Gruppen und mit Schwerpunkt bei -110 ppm für  $Q^4$  - Gruppen. Der Verbrauch der Natrium-Ionen zum Abbau der Metaphosphatstruktur führt hier zu einer deutlichen Erhöhung des Kondensationsgrades des silikatischen Netzwerkes.

Das  $^{29}\text{Si}$  - Spektrum des mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders zeigt ein ausgesprochen breites Maximum für  $Q^4$  - Gruppen mit Schwerpunkt bei einer chemischen Verschiebung bei -110 ppm. Das in diesem weiten Maximum enthaltene Maximum für  $Q^3$  - Gruppen mit einem Schwerpunkt bei -95 ppm lässt sich erst unter Zuhilfenahme des  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP - Spektrums separieren.

Der Verlauf des  $^{29}\text{Si} - ^1\text{H}$  CP - Spektrums verdeutlicht, dass es sich auch bei einer chemi-

schen Verschiebung um ca. -105 ppm durchaus um  $Q^4$  - Gruppen handelt. Mit zunehmendem Aluminiumanteil in der zweiten Sphäre des Siliziums verlagert sich der Schwerpunkt des  $Q^4$  - Maximums hin zu kleineren chemischen Verschiebungen [90,100]. Ein Maximum um -105 ppm ist typisch für ein vierfach koordiniertes Silizium mit einem Aluminium in der zweiten Sphäre, d.h. charakteristisch für eine alumosilikatische Struktur.

Die Breite der Maxima aller  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR - Spektren deuten auf weitestgehend amorphe silikatische bzw. alumosilikatische Binderstrukturen hin. Die zu erwartende schmale Linie für Sodalith bei Modifikation der Natriumsilikatlösung mit  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  wird aufgrund des geringen Gehaltes von ca. 1 Ma.-% in der Probe durch die Linien der amorphen Silikatstrukturen überdeckt.

## 5.2. Untersuchungen zur Charakterisierung der Kondensationsgeschwindigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatlösungen

Einen maßgeblichen Einfluss auf verfahrenstechnische Eigenschaften, wie Verarbeitungsverhalten und Verfestigungsverlauf phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel, hat die Kondensationsgeschwindigkeit des metaphosphatmodifizierten Natriumsilikatbinders. In Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit mit der zugesetzten Phosphatkomponente kommt es zur Kondensation der kolloidalen Kieselsäure, zur Erhöhung der Viskosität der Natriumsilikatlösung und zur Verfestigung des Natriumsilikatbinders. Neben den verfahrenstechnischen Eigenschaften bestimmen Verlauf und Geschwindigkeit der Abbaureaktion des Metaphosphates auch die Zusammensetzung und die Struktur des Natriumsilikatbinders.

Die Abbaugeschwindigkeit des Metaphosphates wird wesentlich von dessen Zusammensetzung und Struktur bestimmt. In Untersuchungen zur Abbaugeschwindigkeit von Metaphosphatstrukturen in einer 0,1N NaOH –Lösung durch Quantifizierung des Verbrauchs an Hydroxid-Ionen der NaOH - Lösung durch Titration mit einer 0,1N HCl wurde festgestellt, dass die Abbaugeschwindigkeit der zyklischen Metaphosphatstruktur zu den entsprechenden Polyphosphaten in einer Natriumhydroxidlösung einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgt [68,95]. Mit zunehmender Ringgröße des Metaphosphates nimmt die Abbaugeschwindigkeit in alkalischen Lösungen dabei stark ab [67]. Zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden Halbwertszeiten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet.

In Reaktion mit einer Natriumsilikatlösung beeinflusst, neben der Temperatur, die Dichte der Natriumsilikatlösung die Abbaugeschwindigkeit des Metaphosphates. Erwartungsgemäß erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit dabei mit steigender Temperatur. Mit abnehmender Dichte der Natriumsilikatlösung nimmt die Abbaugeschwindigkeit des Metaphosphates zu. Ein Zusatz von Carboxymethylcellulose zum Einstellen einer konstanten Viskosität bei abnehmender Dichte der Natriumsilikatlösung zeigte keinen Einfluss auf Abbaugeschwindigkeit eines Natriumtrimetaphosphates, so dass von einer Verzögerung des Abbaus der Metaphosphatstruktur beeinflusst durch die Anwesenheit der Silikat-Ionen auszugehen ist [101,102].

Die Halbwertszeiten und die experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bereits untersuchter Metaphosphate in verschiedenen alkalischen Lösungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Kinetische Konstanten der Abbaureaktion des Phosphatringes der verschiedenen Metaphosphate in alkalischen Lösungen [67,103,101]

Phosphat	Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ [h] in 0,1 N NaOH bei 40°C	Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ [h] in einer Natriumsilikatlösung bei 44°C ( $c_{\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3} = 0,133 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , $c_{\text{NaOH}} = 2,56 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , $c_{\text{SiO}_2} = 3,98 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Reaktionsgeschwindig- keitskonstante $k$ [ $\text{h}^{-1}$ ] in einer Natriumsilikatlösung bei 80°C ( $c_{\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3} = 0,133 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , $c_{\text{NaOH}} = 2,56 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , $c_{\text{SiO}_2} = 3,98 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$	4,5	8,72	$3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Na}_4(\text{PO}_3)_4$	150	-	0,12
$\text{Na}_5(\text{PO}_3)_5$	~ 200	-	-
$\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$	~ 1000	-	-

### 5.2.1. Röntgenbeugung und Quantifizierung des nichtreagierten Metaphosphatanteils mittels Rietfeldverfeinerung

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für Natriumtrimetaphosphat und Aluminiumtetrametaphosphat in Natriumsilikatlösungen ist die Quantifizierung des nichtreagierten kristallinen Metaphosphatanteiles mittels Röntgendiffraktometrie in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Um Reaktionszeiten und insbesondere Reaktionsbedingungen in einem analytisch beherrschbaren Rahmen zu halten, erfolgte eine Untersuchung an gezielt gering konzentrierten Modellsuspensionen. Ein weiterer Grund für die geringe Siliziumkonzentration waren nicht erwünschte reaktionsbehindernde Reaktionsproduktschichten.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  in Natriumsilikatlösung wurden je 0,4 Mol des jeweiligen Phosphates pulverförmig zu einer wässrigen 1,2 Mol Natrium - 0,4 Mol Silizium - Stammlösung zugegeben. Nach Zugabe der pulverförmigen Phosphatkomponente an die Natriumsilikatlösung wurden die Suspensionen bei geringer Intensität und konstant 40°C in geschlossenen Polyethylenflaschen in einem Überkopfmischer bei  $10 \text{ min}^{-1}$  homogenisiert. Entsprechend der gewählten Reaktionszeiten wurden die Proben nach 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240 und 480 min bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  zentrifugiert und die Restlösung abdekantiert. Der zurückbleibende Feststoff bestehend aus nichtreagiertem Phosphat und dem gebildeten Niederschlag (Reaktionsprodukt aus rea-

giertem Phosphat und Natriumsilikatlösung) wurde bei 110°C im Trockenschrank bei Umluft eingetrocknet. Die relativ intensive Trocknung der Feststoffproben diente dabei dem Abbruch der Reaktion zwischen Phosphat und Natriumsilikatlösung. Nach erfolgter Trocknung wurden die Proben analog der Proben zur Quantifizierung des Phasenbestandes in Abhängigkeit der Menge des Phosphatzusatzes (Gliederungspunkt 5.1.1) mit einem internen Zinkoxidstandard aufbereitet, mit dem Röntgendiffraktometer analysiert und der Anteil an nichtreagiertem Phosphat mit Rietfeldverfeinerung quantifiziert.

In den mit Natriumtrimetaphosphat modifizierten Natriumsilikatproben war auch trotz sehr kurz gewählter Zeitintervalle keine Quantifizierung von verbliebenen ungelösten Natriumtrimetaphosphatanteilen möglich. Eine Ursache hierfür kann die Struktur des verwendeten Natriumtrimetaphosphates sein.

In Abbildung 17 sind die Strukturen des Natriumtrimetaphosphates ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ) und des Natriumtrimetaphosphatmonohydrat ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) nebeneinander schematisch dargestellt.

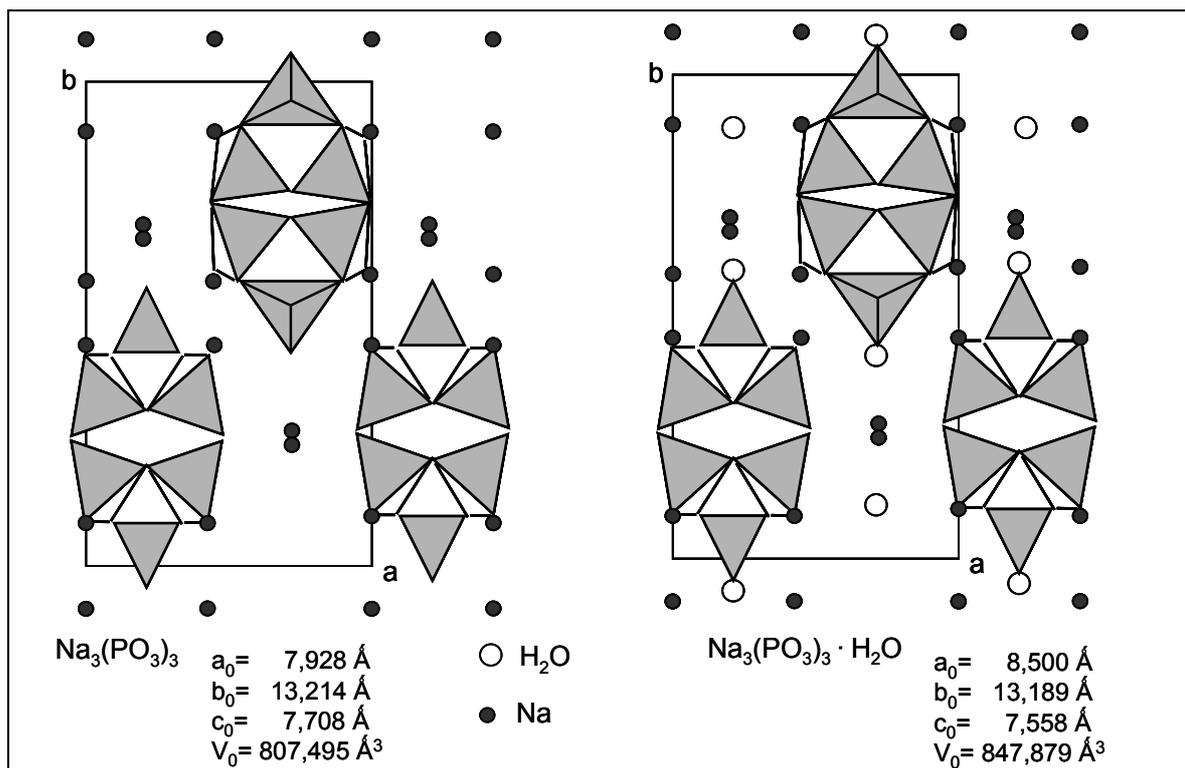


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Struktur des Natriumtrimetaphosphates ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ) und des Natriumtrimetaphosphatmonohydrat ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [80]

Das verwendete Natriumtrimetaphosphatmonohydrat ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) reagiert offenbar sofort nach dem Kontakt mit der vorgelegten Natriumsilikatlösung und es kommt unmittelbar zum Abbau der Kristallstruktur. Die durch den Einbau der Wassermoleküle erweiterte

Kristallstruktur wird dabei aufgelöst, so dass trotz offenbar noch existierender Metaphosphatringe in den Natriumsilikatlösungen keine kristallinen  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Partikel abgetrennt werden konnten.

Ein Zusatz von  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  unter den gewählten Bedingungen ermöglichte die Beobachtung der Reaktion des Phosphates mit der Natriumsilikatlösung mittels Röntgendiffraktometrie. Mit zunehmender Reaktionsdauer konnte der Abbau der Phosphatstruktur beobachtet werden. Keine Berücksichtigung bei der Quantifizierung des nichtreagierten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  fand der relativ große amorphe Anteil des zugesetzten Phosphates von ca. 10 Ma.-% (siehe Tabelle 3), da mit der Röntgenbeugung nur kristalline Strukturen detektiert und deren Abbau mit Rietfeldverfeinerung quantifiziert werden können.

In Abbildung 18 ist die Abnahme des mit Röntgendiffraktometrie und Rietfeldverfeinerung quantifizierten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Gehaltes in einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na; 0,4 Mol Si) nach Zusatz von 0,4 Mol  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit dargestellt.

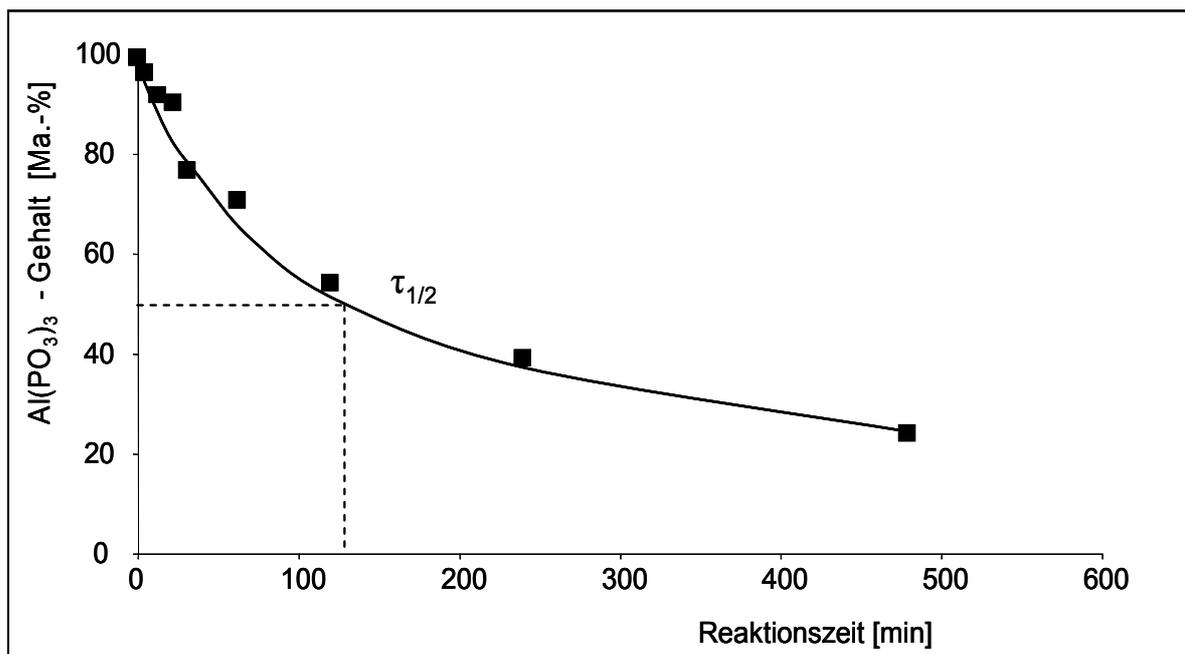


Abbildung 18: Abnahme des mit Röntgendiffraktometrie quantifizierten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Gehaltes einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na; 0,4 Mol Si) nach Zusatz von 0,4 Mol  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Für den Abbau der kristallinen Aluminiummetaphosphatstruktur in der vorgelegten stark alkalischen Natriumsilikatlösung lässt sich eine Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  von 2,2 h (130 min) abschätzen. Nicht indiziert werden konnten Bragg - Reflexe für die verschiedenen sehr gut kristallisierenden Natriumphosphate. Die Konzentration der Proben lag unterhalb der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Abbauprodukte des Metaphosphates.

### 5.2.2. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Restlösung

Eine weitere Möglichkeit der Untersuchung der Abbaureaktion des Metaphosphates unter den gewählten Bedingungen ist die Quantifizierung des Phosphorgehaltes in der Restlösung. Die bei der Präparation der Proben zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit mittel Röntgenbeugung abzentrifugierten Restlösungen wurden hierzu entsprechend verdünnt und mittels Ionen ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) analysiert. Die niedrige Konzentration der präparierten Proben war dabei Voraussetzung um ein das Messergebnis verfälschendes Auskristallisieren von Natriumphosphaten zu vermeiden. Parallel zur Bestimmung des Phosphorgehaltes war eine Bestimmung des Siliziumgehalte in den Restlösungen möglich. Der abnehmende Siliziumgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit erlaubt eine Beobachtung der Kondensation des Silikates in der Probe.

In Abbildung 19 ist der Gehalt an Phosphor und Silizium in der abzentrifugierten Restlösung in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer Natriumsilikatlösung mit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  dargestellt.

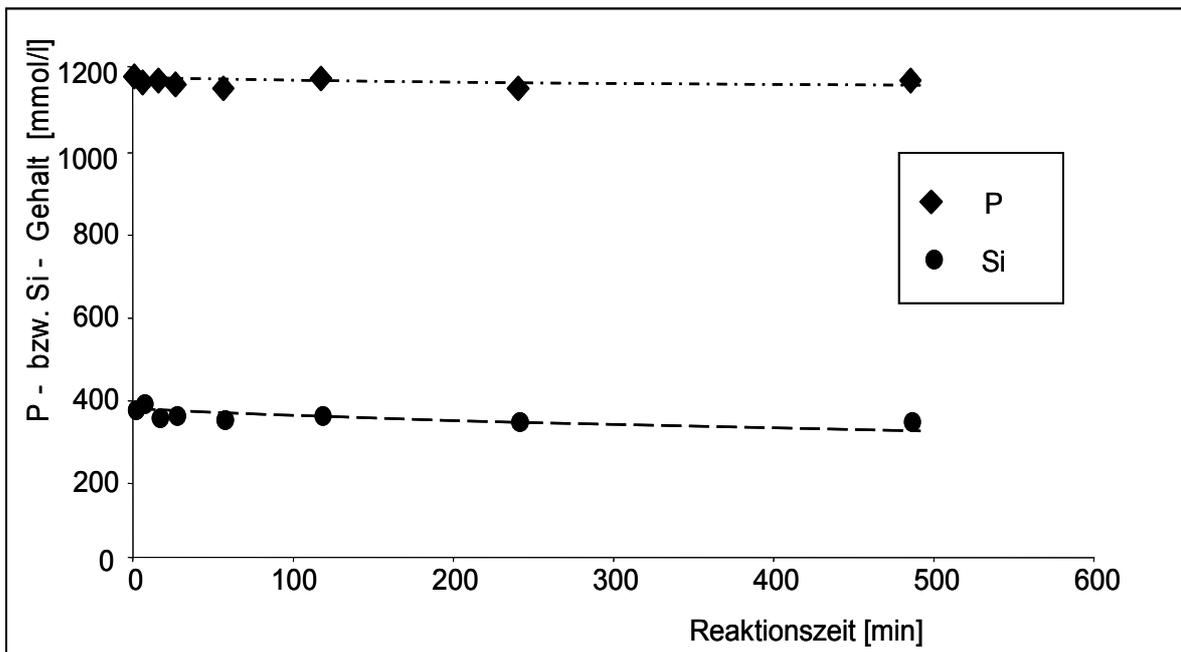


Abbildung 19: Gehalt an Phosphor und Silizium in der abzentrifugierten Restlösung in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) mit 0,4 Mol  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$

Die chemische Analyse der Restlösungen bestätigt die Ergebnisse der Untersuchungen zum Abbau der  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Struktur mittels Röntgenbeugung. Bereits nach einer Reaktionszeit von wenigen Minuten ist die zugegebene  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Menge vollständig aufgelöst. Die Lösungen sind klar und die gesamte zugegebene Phosphormenge kann in der Rest-

lösung analysiert werden. Im weiteren Verlauf der Reaktion kommt es zur Bildung von Schlieren in den Restlösungen und einem augenscheinlichen Auskondensieren des Silikates. Auch nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden lässt sich aber kein trennbarer Rückstand abzentrifugieren und der gesamte Siliziumgehalt der Probe ist in der Restlösung quantifizierbar. Ursache hierfür war der sehr hohe Natriumgehalt (MVZ: 3) der Proben. Trotz Verbrauch eines Teiles der NaOH der Natriumsilikatlösung für den Abbau des Natriumtrimetaphosphates ist die Restlösung ausreichend alkalisch um eine Kondensation der vorhandenen Silikat-Ionen zu vermeiden. Der Abbau der zyklischen Metaphosphatstruktur konnte so analytisch nicht beobachtet werden.

Ein Zusatz von  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  unter den gewählten Bedingungen ermöglichte die Beobachtung der Reaktion des Phosphates mit der Natriumsilikatlösung durch chemische Analyse des Gehalts an Phosphor und Silizium in der abzentrifugierten Restlösung. Der in der Restlösung bestimmte Phosphor- und Siliziumgehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist in Abbildung 20 dargestellt.

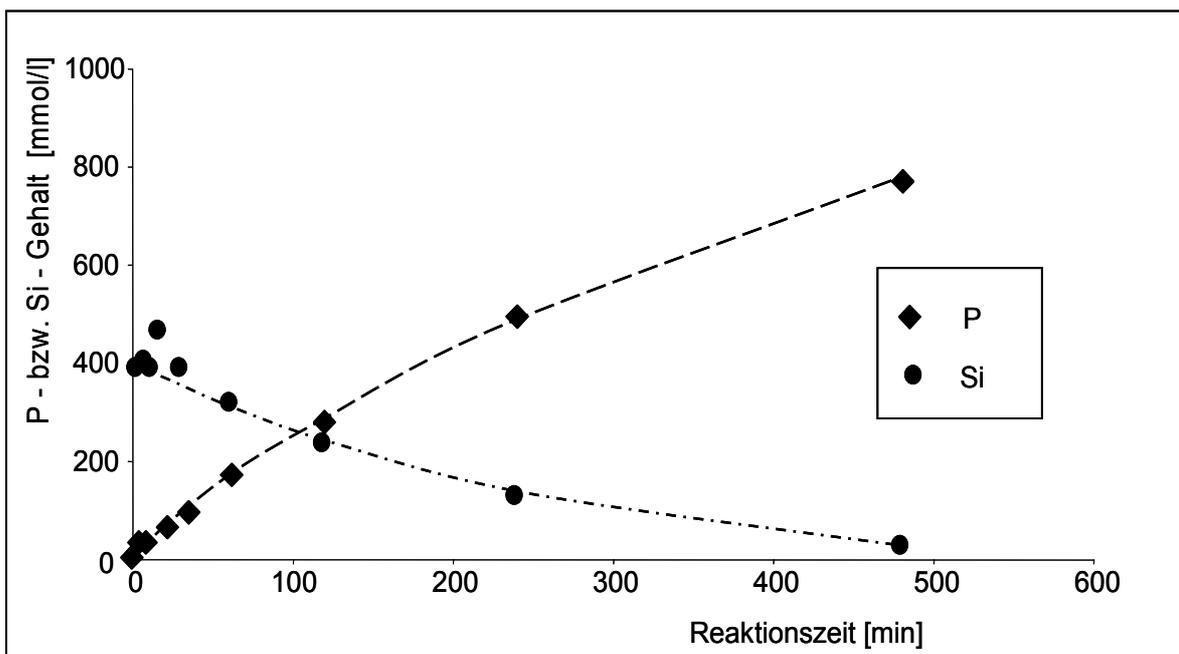


Abbildung 20: Gehalt an Phosphor und Silizium in der abzentrifugierten Restlösung in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) mit 0,4 Mol  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

Nach Zusatz von 0,4 Mol  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  an eine 1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si Natriumsilikatlösung konnte durch Analyse des Phosphorgehaltes in den Restlösung ein zunehmender Gehalt von gelösten Phosphatspezies mit zunehmender Reaktionsdauer beobachtet werden. Entsprechend sinkt der Gehalt an gelösten Silikatspezies innerhalb von 480 min. auf nahezu Null. Trotz der sehr hohen MVZ der vorgelegten Natriumsilikatlösung kommt es

unmittelbar mit dem Auflösen des  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  zu einer Verringerung des Siliziumgehaltes in der Restlösung. Die mit dem Abbau der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Struktur zunächst in Lösung gehenden Aluminat-Ionen führen zum Auskondensieren alumosilikatischer Phasen.

In Abbildung 21 ist der durch Analyse der Phosphatkonzentration in der Lösung bilanzierte  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Gehalt im Vergleich zu dem mit Röntgendiffraktometrie quantifizierten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Gehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit im direkten Vergleich zueinander dargestellt.

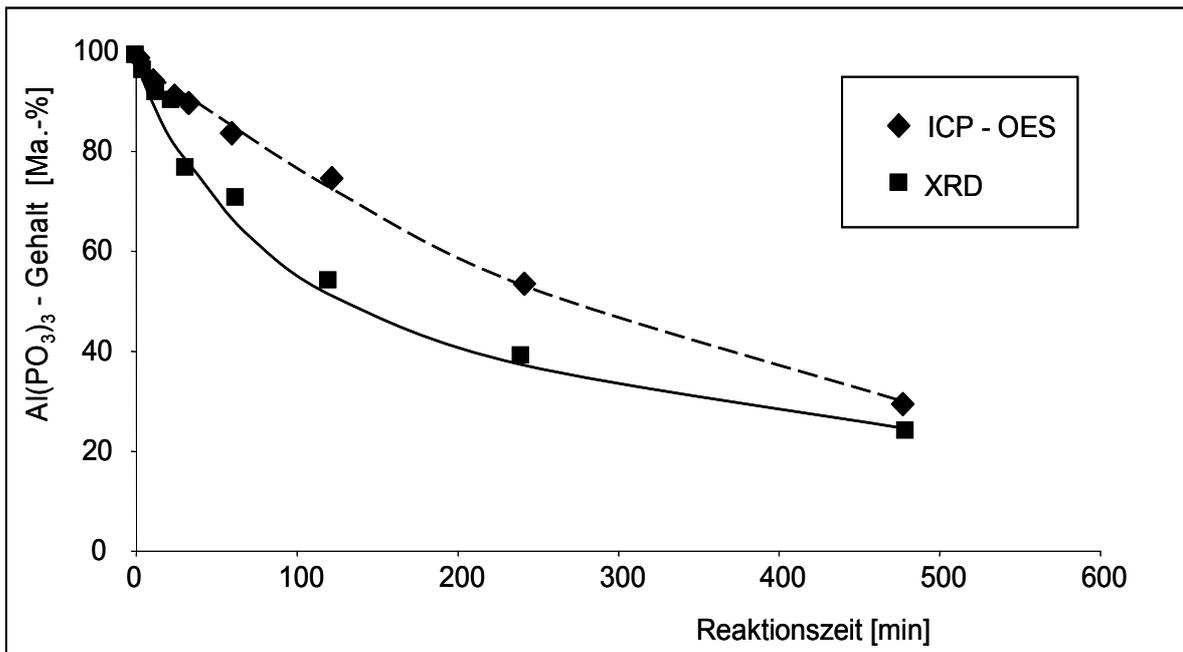


Abbildung 21: Abnahme des durch Analyse der Phosphatkonzentration mittels ICP-OES in der Lösung ermittelten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Gehaltes im Vergleich zur Abnahme des mit Röntgendiffraktometrie quantifizierten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Gehaltes in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Im direkten Vergleich zeigen beide Untersuchungsmethoden voneinander abweichende Ergebnisse. Der in der Natriumsilikatlösung mit Röntgendiffraktometrie quantifizierte nicht reagierte  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Gehalt nimmt mit zunehmender Reaktionszeit zunächst deutlich schneller ab. Ursache hierfür ist der zügige Abbau der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Struktur durch Herauslösen des Aluminates. Die geringe Löslichkeit des sich bildenden Aluminiumsilikates (Bindernetzwerk) unterstützt diesen Vorgang durch „Verbrauch“ von gelöstem Aluminat. Der weitere Abbau des Tetrametaphosphatringes erfolgt dann offensichtlich langsamer, so dass die Konzentration des Phosphates in Lösung langsamer ansteigt.

Die sehr geringe Löslichkeit der alumosilikatischen Phasen lässt keine analytische Bestimmung des in Lösung gegangenen Aluminates zu. Eine Quantifizierung ist nur über eine Berechnung des theoretisch in Lösung gegangenen Aluminatanteiles aus der bestimmten Phosphorkonzentration in der Lösung möglich. Aus dem Gehalt an Phosphor und dem Gehalt an Silizium in der Restlösung lässt sich die stöchiometrische Zusammensetzung des auskondensierten alumosilikatischen Binders berechnen.

In Abbildung 22 ist der mit ICP-OES bestimmte Gehalt an auskondensiertem Silizium und der aus der zunehmenden Phosphorkonzentration in der Lösung berechnete mit auskondensierte Aluminiumanteil in Abhängigkeit der Reaktionszeit dargestellt.

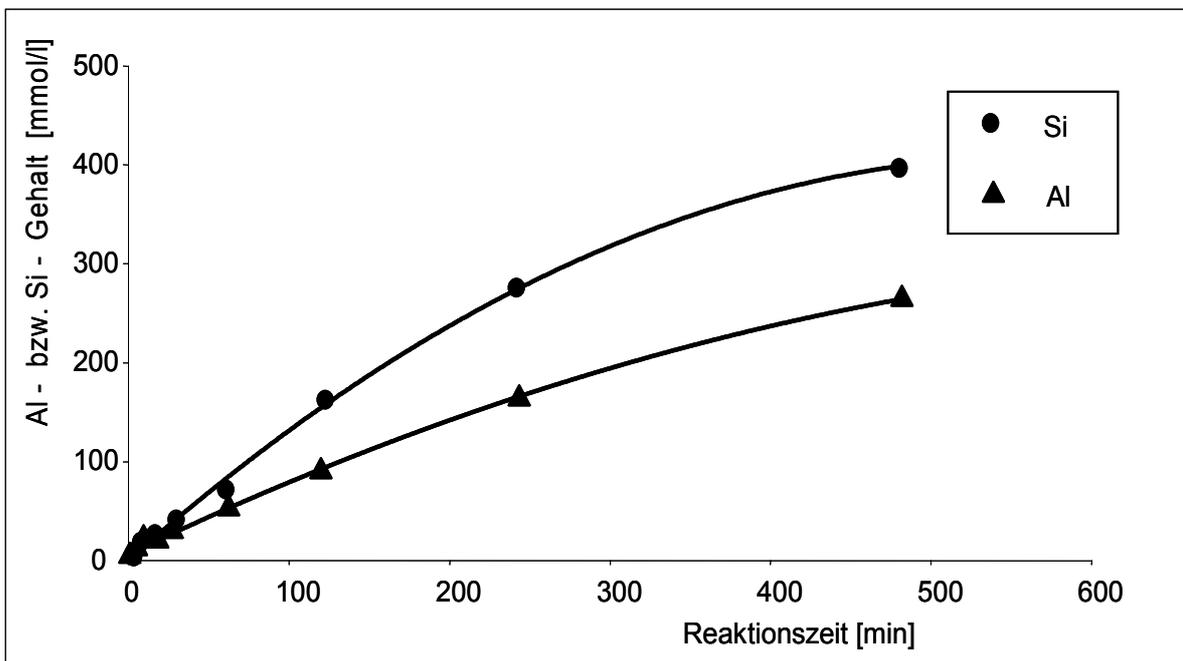


Abbildung 22: Gehalt an auskondensiertem Silizium und berechneter Gehalt an in Lösung gegangenem Aluminium in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) mit 0,4 Mol  $Al(PO_3)_3$

Betrachtet man den Verlauf der Konzentration an auskondensiertem Silizium und den berechneten Verlauf der Konzentration des in Lösung gegangenen Aluminiums, so wird deutlich, dass über den gesamten Reaktionsverlauf ein alumosilikatischer Binder mit einer nahezu gleichmäßigen chemischen Zusammensetzung sich ausbildet. Die Zusammensetzung des sich ausbildenden Binders liegt nahe bei einem Verhältnis von Aluminat zu Silikat von 1:1,5.

### 5.3. Mechanische Beständigkeit und physikalische Eigenschaften metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder

Für Untersuchungen zur mechanischen und chemischen Beständigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel wurden, basierend auf einer bereits optimierten Gesteinskörnung [104] von 50 Ma.-% Quarzsand (Quarzwerke Frechen: H33) und 50 Ma.-% Quarzmehl (Quarzwerke Frechen: W3), durch Zugabe einer Natriumsilikatlösung mit einer Dichte von  $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$  und einer Gewichtsverhältniszahl von  $m=3,3$  (Sigma Aldrich Chemie) Mörtelkleinstprismen  $10 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$  präpariert. Das Verhältnis Natriumsilikatlösung zu Gesteinskörnung betrug bei allen Mörtelzusammensetzungen konstant 2,0. Zur chemischen Modifizierung wurden den Natriumsilikatbindern  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  und  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  mit 0, 2, 5, 10, 20 und 30 Ma.-% bezogen auf den Anteil an Natriumsilikatlösung zugesetzt.

Die zuzusetzende Phosphatmenge wurde zunächst der Gesteinskörnung untergemischt; das gesamte Gemenge nach Zusatz der Natriumsilikatlösung 3 Minuten homogenisiert und dann in Kleinstprismenformen eingefüllt. Die befüllten Formen wurden in Folienbeutel verpackt und 24 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  gelagert. Danach folgte ein Trocknen bei  $40^\circ\text{C}$  bis zum Ausformen der Probekörper. Insbesondere Proben ohne oder mit einem Phosphatzusatz von nur wenigen Prozent benötigten bis zu 5 Tage, um die für ein Ausformen notwendige Formbeständigkeit zu erreichen. Nach dem Ausformen der Probekörper erfolgte die Lagerung der Proben bis zum Prüfzeitpunkt nach 28 Tagen bei  $25^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60%.

Die Charakterisierung der mechanischen Beständigkeit erfolgte durch Bestimmung der Biegezugfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 196-1 (1994) an Kleinstprismen  $10 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$  an je 3 Prüfkörpern. Der Auflageabstand betrug dabei 40 mm. In einem weiteren Schritt wurde die Druckfestigkeit an den durch die Bestimmung der Biegezugfestigkeit halbierten Kleinstprismen mit einer Druckfläche von  $10 \times 20 \text{ mm}^2$  an je 5 Prüfkörpern bestimmt.

Zusätzlich erfolgten eine Charakterisierung der unterschiedlichen Dichten und eine Berechnung der verschiedenen Porositäten. Zur Bestimmung der Rohdichte der Kleinstprismen wurde deren Volumen zunächst mit einem Geo-Pyknometer (Geo Pykc 1360, Firma Micromeritics) bestimmt. Durch eine zusätzliche Bestimmung des Volumens der Probekörper im Helium-Vergleichspyknometer konnte die offene Porosität zu berechnet werden [105,104]. Für die Berechnung der Reindichte wurden Teile der Mörtelprismen bis zur Massekonstanz getrocknet, in einer Scheibenschwingmühle auf eine Korngröße  $< 63 \mu\text{m}$  aufgemahlen und anschließend das Volumen der Pulverprobe mit einem Helium-

Vergleichspyknometer (Accupyc 1330, Firma Micromeritics) bestimmt.

In Abbildung 24 ist die Biegezugfestigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge dargestellt.

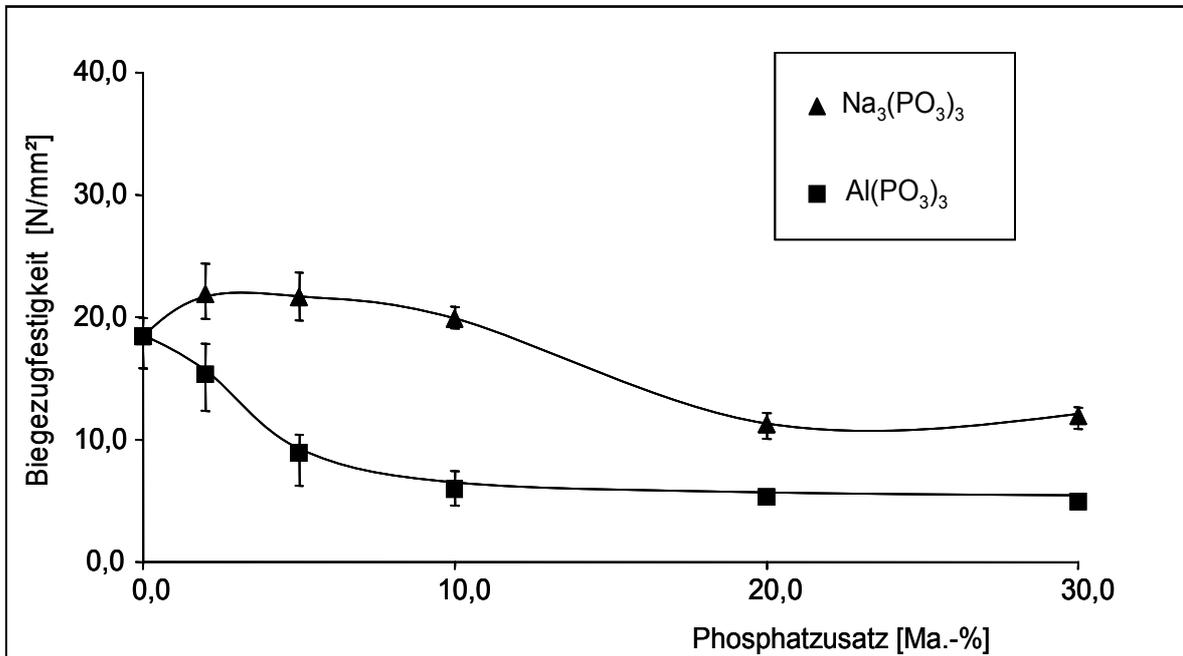


Abbildung 23: Biegezugfestigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge

Unmodifiziert konnten unter den beschriebenen Bedingungen Natriumsilikatmörtel mit einer Biegezugfestigkeit von ca. 20 N/mm<sup>2</sup> präpariert werden. Mit steigendem Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Zusatz bis zu 5 Ma.-% nimmt zunächst die Biegezugfestigkeit der Mörtelprismen um ca. 10% auf ca. 22 N/mm<sup>2</sup> leicht zu. Ab Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Zusätzen größer 20 Ma.-% werden nur noch Biegezugfestigkeiten von ca. 10 - 15 N/mm<sup>2</sup> erreicht.

Die Biegezugfestigkeit Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> modifizierte Natriumsilikatmörtel nimmt im Gegensatz dazu bereits ab einem Zusatz von wenigen Ma.-% Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sofort ab. Bis zu einer Zusatzmenge von 10 Ma.-% Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sinkt die Biegezugfestigkeit auf 50% der Biegezugfestigkeit unmodifizierter Natriumsilikatmörtel, auf ca. 8 N/mm<sup>2</sup> ab und bleibt dann bis zu einer Zugabemenge von 30 Ma.-% Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nahezu konstant. Die aus 3 Messwerten bestimmte geringe Schwankungsbreite der Biegezugfestigkeitswerte verdeutlicht die ausgesprochen homogenen Verarbeitungseigenschaften der Natriumsilikatmörtelprismen.

In Abbildung 24 ist die Druckfestigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge dargestellt.

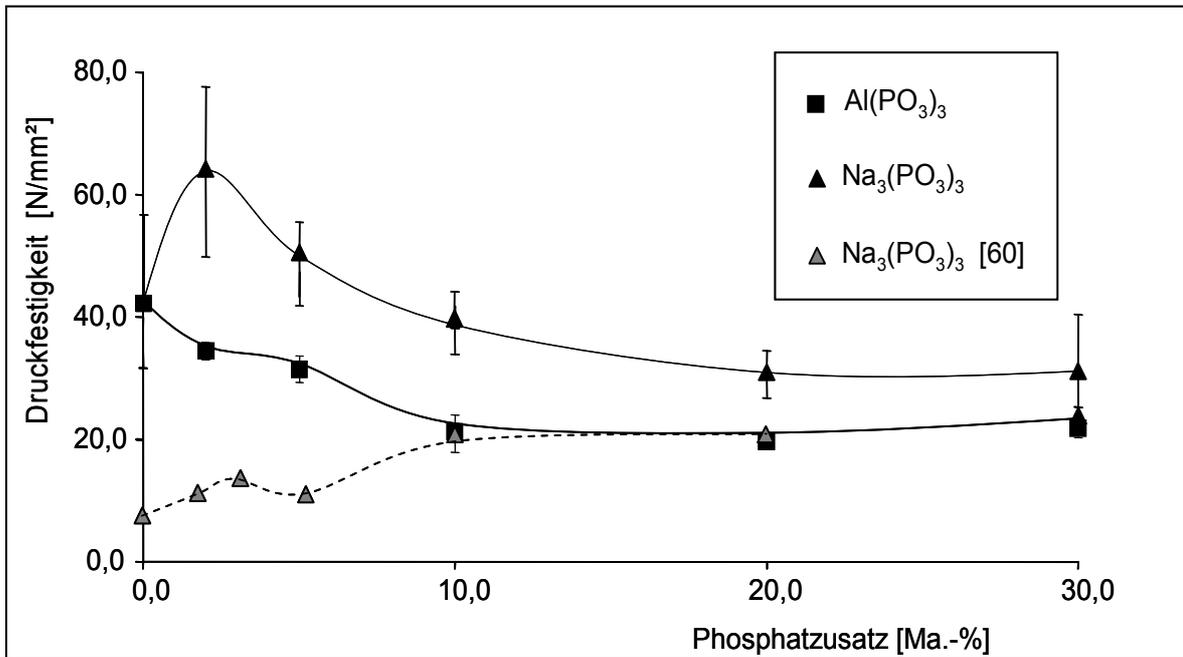


Abbildung 24: Druckfestigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge

Die Druckfestigkeiten zeigen einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit des  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - bzw.  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzes wie die Werte der Biegezugfestigkeitsbestimmung. Im Einklang mit früheren Untersuchungen [34,83] kommt es bei kleineren Zugabemengen von bis zu 5 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  zunächst zu einer deutlichen Erhöhung der Druckfestigkeit um ca. 30% auf bis zu über 60 N/mm<sup>2</sup>; ab Zugabemengen größer 5 Ma.-% sinkt die Druckfestigkeit mit weiter steigendem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz.

Ähnlich deutliche Druckfestigkeitssteigerungen durch Zusatz von ca. 1 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  wurden im Zusammenhang mit der Verfestigung wasserglasgebundener phosphatmodifizierter Formsande beobachtet. Die Autoren begründeten die so bereits deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften mit einer Erhöhung des Kondensationsgrades des silikatischen Bindernetzwerkes [34,83].

Ein etwas anderes Bild präsentierte sich in Untersuchungen zur mechanischen und chemischen Beständigkeit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel mit einer weniger optimierten Gesteinskörnung [60]. Hier gibt es nach einer ersten Druckfestigkeitssteigerung auf das Doppelte bei einem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von 2 Ma.-%, eine weitere deutliche Erhöhung auf bis das Dreifache des Ausgangswertes bei 10 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz. Diese deutlichen Festigkeitssteigerungen bei einem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von mehr als 10 Ma.-% können anhand der Ergebnisse der <sup>29</sup>Si - NMR einer Erhöhung des Kondensationsgrades des Natriumsilikatbinders zugeordnet werden [34,107]. Die erhöhten Druckfestigkeiten bei einem Zusatz von 2 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  sind eine Folge der verbesserten

Verarbeitbarkeit des Frischmörtels [60,69].

Betrachtet man den Verlauf der Rohdichten und Porositäten in Tabelle 8, so spiegelt sich die verbesserte Verarbeitbarkeit des Frischmörtels bei einem Zusatz von 2 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  auch in einer erhöhten Rohdichte der ausgehärteten Mörtelprismen wieder.

*Tabelle 8: Rohdichte, Reindichte, Gesamtporosität und offene Porosität  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel*

Zusatz an $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ [Ma.-%]	$\rho_{\text{roh (Geo)}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{\text{roh (Gas)}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{\text{rein (Gas)}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	offene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
0	2,19	2,58	2,59	15,0	15,1
2	2,22	2,56	2,60	13,0	14,4
5	2,19	2,55	2,59	14,1	15,2
10	2,17	2,57	2,57	15,6	15,7
20	2,06	2,54	2,56	19,1	19,6
30	2,02	2,52	2,54	19,8	20,4

Ursache hierfür ist die verflüssigende Wirkung des Alkaliphosphates. Ein Zusatz im Bereich von bereits weniger als 1 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  führt zu einer deutlich verbesserten Verarbeitbarkeit der Natriumsilikatmörtel. Die sterische Stabilisierung der Partikel der Gesteinskörnung durch die Abbauprodukte des Natriumtrimetaphosphates in der Natriumsilikatlösung führt zu einer Verringerung der Viskosität der Mörtel und zur Ausbildung eines dichteren Gefüges [42,32,106]. Die dichtere und homogenere Verteilung der Gesteinskörnung führt dabei zu einer um 30 % erhöhten Druckfestigkeit.

Die durch Reaktion des  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  mit der Natriumsilikatlösung gebildeten Natriumoligophosphate führen zu keiner Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften. Ursache hierfür ist der aufgrund der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit [68] des Tetrametaphosphatanions spätere Bildungszeitraum der Reaktionsprodukte. Die niedrigeren Rohdichtewerte mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz (siehe Tabelle 9) sind eine Folge der durch Zugabe des pulverförmigen Modifikators verschlechterten Verarbeitbarkeit der Natriumsilikatmörtel.

Tabelle 9: Rohdichte, Reindichte, Gesamtporosität und offene Porosität  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel

Zusatz an $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ [Ma.-%]	$\rho_{\text{roh (Geo)}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$\rho_{\text{roh (Gas)}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$\rho_{\text{rein (Gas)}}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	offene Porosität [%]	Gesamtporosität [%]
0	2,19	2,58	2,59	15,0	15,1
2	2,05	2,60	2,61	21,2	21,5
5	2,03	2,59	2,60	21,8	22,0
10	2,00	2,58	2,61	22,5	23,5
20	1,94	2,58	2,61	25,1	25,8
30	1,90	2,40	2,58	25,3	26,5

Eine weiterführende Betrachtung des Verlaufes der mechanischen Beständigkeit mit steigendem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - bzw.  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusätzen erfordert eine Einbeziehung der Wechselwirkungen zwischen Gesteinskörnung und Natriumsilikatbinder.

Die Binderwirkung eines Natriumsilikatbinders erklärt sich in der Ausbildung von Silikatbrückenbindungen im Bereich der Grenzfläche Gesteinskörnung/Binder (Adhäsionskräfte), einer im Verlaufe der Aushärtung des Natriumsilikatbinders zunehmenden Vernetzung der Silikatanionen und der Ausbildung fester Gelstrukturen innerhalb der Binderhüllen bzw. Binderbrücken (Kohäsionskräfte). Ein einfaches Modell einer solchen Wasserglasbinderbrücke ist in Abbildung 25 dargestellt.

Im Kontakt mit der stark alkalischen Natriumsilikatlösung kommt es zu einem Anreagieren der Gesteinskörnungsoberfläche. Die dabei in zusätzlich in Lösung gehenden Silikationen erhöhen die MVZ der Natriumsilikatlösung an der Grenzfläche zwischen Gesteinskörnung und Wasserglaslösung und führen im ausgehärteten Binder zu Binderstrukturen mit erhöhten Kondensationsgrad. Der im Bereich der Binderbrücke geringere Kondensationsgrad des Natriumsilikatbinders führt mit zunehmender mechanischer Belastung zu einem Versagen in der Binderbrücke, zu einem so genannten Kohäsivbruch [34].

Eine physikalische Modifikation der Natriumsilikatbinder in Form einer beschleunigten Trocknung durch erhöhte Umgebungstemperatur oder Mikrowellenstrahlung führt neben einer Akzeleration der Natriumsilikatbinder gleichzeitig zu einer intensiveren Reaktion an der Kontaktfläche Gesteinskörnung-Wasserglaslösung und erhöht die mechanische Beständigkeit des Verbundes [45].

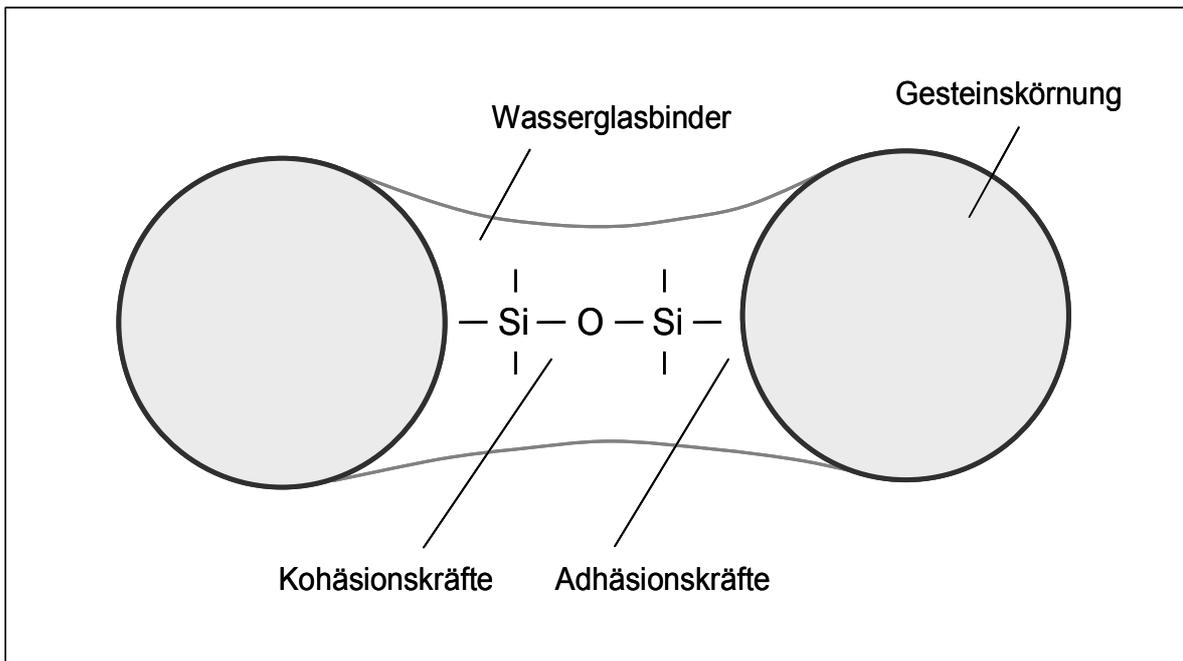


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Wasserglasbinderbrücke

Im Falle einer chemischen Modifikation, auch durch Zusatz von  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  oder  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ , kommt es zur Reaktion unter Verbrauch von Natriumhydroxid. Mit zunehmendem Phosphatzusatz werden für den reaktiven Abbau der Metaphosphatstruktur die Alkalien der Wasserglaslösung verbraucht und stehen so nicht für ein Anreagieren der Gesteinskörnung zur Verfügung. Beide Reaktionen sind gleichermaßen stark von Temperatur, Molverhältniszahl und Konzentration der Natriumsilikatlösung geprägt und stehen in direkter Konkurrenz zueinander. Mit zunehmendem Phosphatzusatz kommt es zu einer Erhöhung des Kondensationsgrades in der Binderbrücke, so dass parallel mit abnehmender Adhäsionskraft an der Gesteinskörnungsoberfläche die Kohäsionskräfte in der Natriumsilikatbinderbrücke selbst erhöht werden. Die Folge ist eine Verlagerung des Bruches an die Gesteinskörnungsoberfläche (Adhäsivbruch) mit zunehmendem Phosphatzusatz.

Eine Möglichkeit erste Aussagen zur Beurteilung des Haftverbundes: Wasserglasbinder-Gesteinskörnung und zur Eigenfestigkeit der chemisch modifizierten Natriumsilikatbinder zu ermöglichen, ist die Begutachtung der Bruchflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop.

In Abbildung 26 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Bruchflächen der Natriumsilikatmörtel mit unterschiedlichem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz im direkten Vergleich nebeneinander dargestellt. Die Aufnahmen der frischen kohlenstoffbedampften Bruchflächen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) HITACHI S 2700 am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar mit einer 50-fachen Vergrößerung.

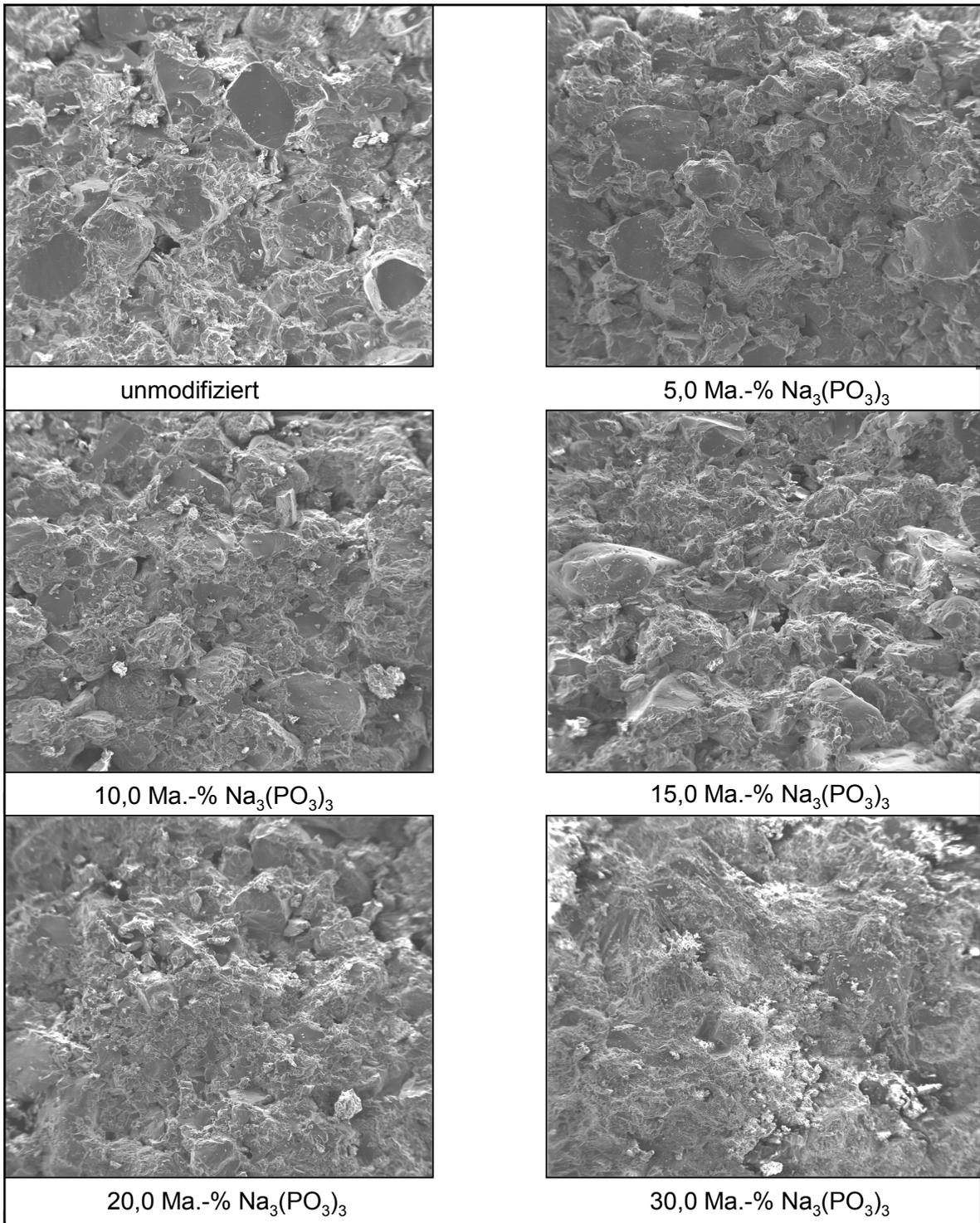


Abbildung 26: REM - Aufnahmen der Bruchflächen  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel (Vergrößerung 50 fach - 0,05 k)

In Abhängigkeit vom  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz zeigen die Bruchflächen der Natriumsilikatmörtel ein sich deutlich veränderndes Abbild. Betrachtet man in Abbildung 26 die REM - Aufnahme der Bruchfläche des unmodifizierten Natriumsilikatmörtels, so ist eine relativ glatte Bruchfläche und eine dicht gepackte Gesteinskörnung über den gesamten Bildausschnitt zu erkennen. Die Festigkeit der adhäsiven Bindung zwischen Natriumsilikatbinder und

Gesteinskörnungsoberfläche übertrifft dabei die Festigkeit der kohäsiven Bindung des Natriumsilikatbinders in sich und die Eigenfestigkeit der Gesteinskörnung, so dass es zu glatten Bruchflächen durch den Natriumsilikatbinder, aber auch zu Bruchflächen durch die Gesteinskörnung selbst kommt.

Mit einem Zusatz von 2,0 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  kommt es in Folge der verbesserten Verarbeitbarkeit durch die verflüssigende Wirkung der Abbauprodukte des  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  zu einer weiteren, noch besseren Verdichtung der Gesteinskörnung. Die Folge ist eine deutlich höhere Druckfestigkeit der Mörtelprismen. Die Festigkeit in der Kontaktfläche Natriumsilikatbinder/Gesteinskörnung übersteigt dabei nach wie vor die Festigkeit des Natriumsilikatbinders in sich, so dass es zu einem Versagen in der Binderstruktur selbst kommt. Die Eigenfestigkeit der Binderstruktur scheint sich aber bereits zu erhöhen, was verstärkt zu Bruchflächen durch die Gesteinskörnung selbst führt.

Bei einem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von 5 Ma.-% sind keine Bruchflächen innerhalb der Gesteinskörnung mehr zu beobachten. Das an der Bruchfläche sichtbare Bindergefüge sieht zwar deutlich homogener aus, der Binder selbst scheint jedoch durch die im REM Mikroskop erstmals sichtbare Einlagerung erster  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - Kristalle in sich selbst geschwächt. Die Bruchflächen verlaufen nach wie vor verstärkt durch die Bindermatrix.

Ab einem Zusatz von mehr als 10 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  konnten keine zusätzlichen Festigkeitssteigerungen im Bezug auf einen unmodifizierten Natriumsilikatmörtel erreicht werden. Die Bruchflächen werden zwar aufgrund des höheren Feinstkornanteiles in Folge der zusätzlichen sich ausbildenden Natriumoligophosphate deutlich dichter; diese schwächen aber gleichzeitig die Bindermatrix. In den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Bruchfläche sind erstmals auch glatte Gesteinskörnungsoberflächen zu erkennen, welche auf ein deutlich weniger intensives Anreagieren der Gesteinskörnung durch die Natriumsilikatlösung hinweisen.

Die REM - Abbildungen der Bruchflächen der Natriumsilikatbinder mit mehr als 10 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz lassen verstärkt glatte Gesteinskörnungsoberflächen und Abdrücke der Gesteinskörnungsoberflächen der gegenüberliegenden Bruchfläche erkennen. Ursache hierfür ist die mit steigendem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz veränderte Reaktivität der Natriumsilikatlösung an der Kontaktfläche der Gesteinskörnung. Durch Zusatz von mehr als 10 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  kommt es zum Verbrauch der Alkalien der Natriumsilikatlösung für den Abbau der Trimetaphosphatstruktur, so dass dies zwar zu einer Erhöhung des Kondensationsgrades im Binder selbst führt, die Oberfläche der Gesteinskörnung aber nicht anreagiert wird und es so nicht nennenswert zur Ausbildung von chemischen Bindungen

zwischen der Gesteinskörnung und dem Natriumsilikatbinder im Mörtel kommt. Die Folge ist ein häufiger auftretender Bruchflächenverlauf entlang der Gesteinskörnungsoberflächen. Die Bindermatrix selbst wird durch die Vielzahl der in sie selbst eingelagerten  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - Kristalle in sich geschwächt und es kommt zu niedrigeren Druckfestigkeiten der Mörtelprismen.

Abbildung 27 zeigt deutlich sich ausbildende Natriumphosphatkristalle, eingebettet in die Natriumsilikatbindermatrix.

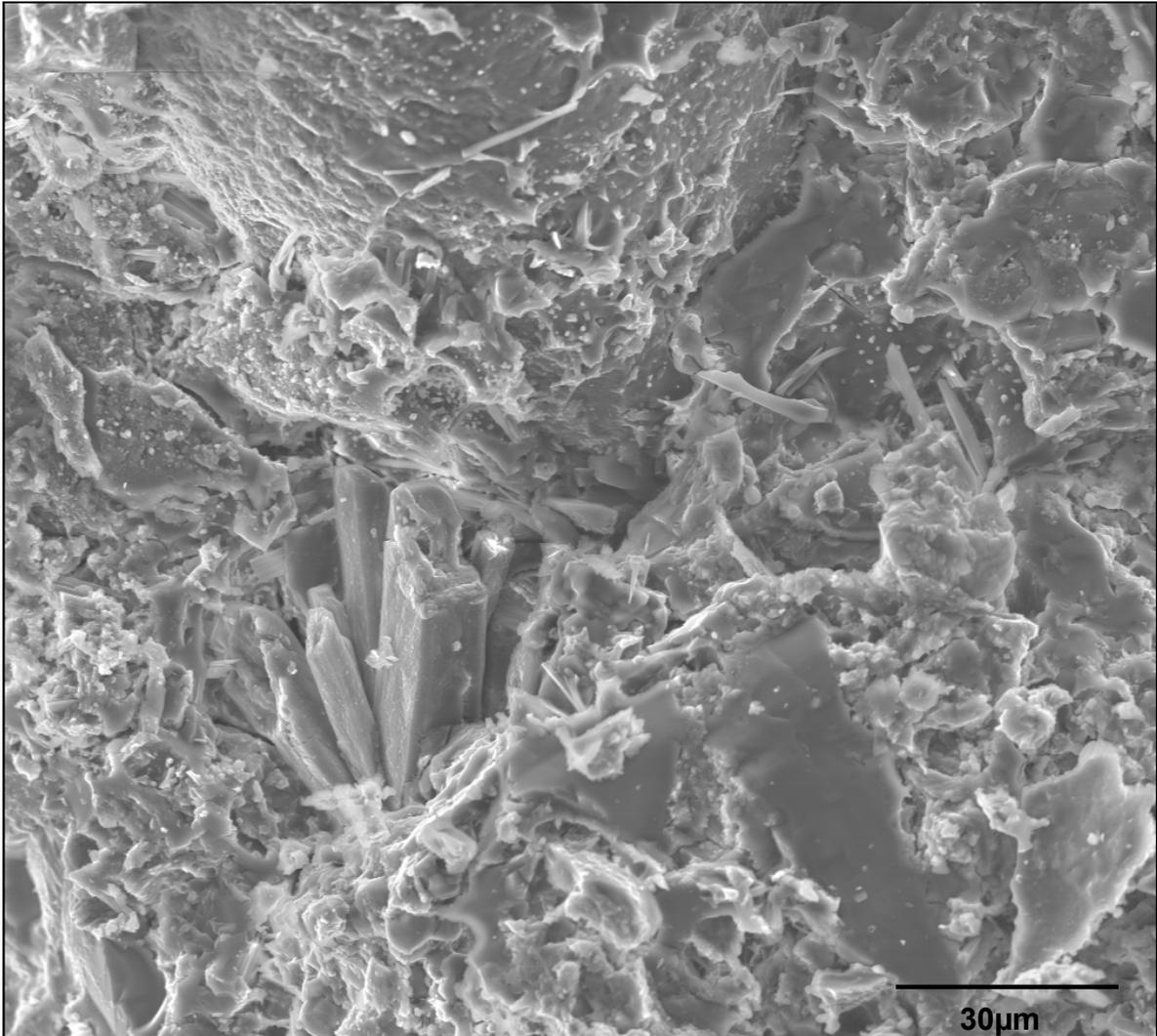


Abbildung 27: Natriumphosphatkristalle auf der Bruchfläche eines mit 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatmörtels (Vergrößerung 500 fach - 0,5 k)

In Abbildung 28 sind die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Bruchflächen der Natriumsilikatmörtel mit unterschiedlichem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz im direkten Vergleich nebeneinander dargestellt.

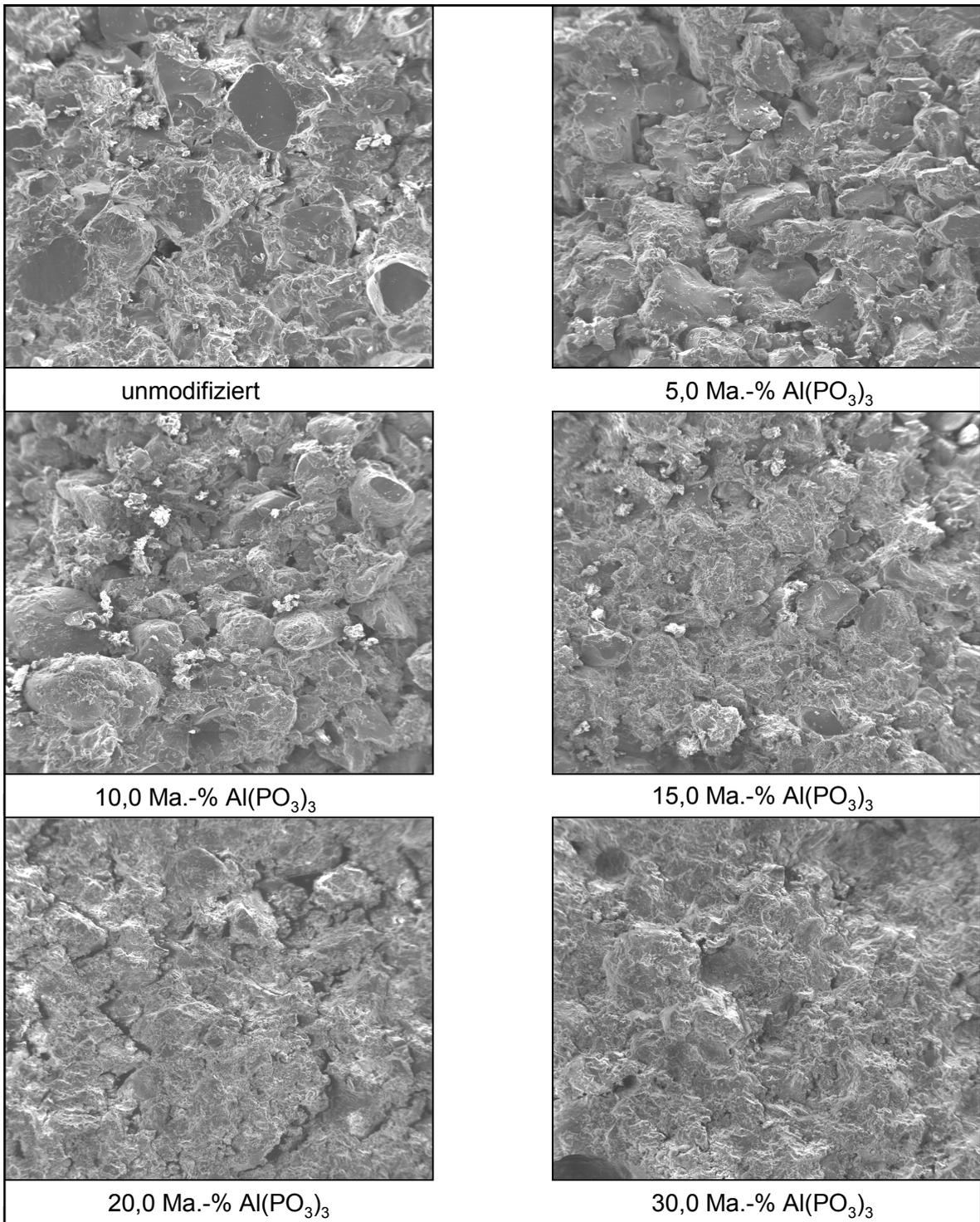


Abbildung 28: REM - Aufnahmen der Bruchflächen  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel (Vergrößerung 50 fach - 0,05 k)

Betrachtet man die REM - Aufnahmen der Bruchflächen der Natriumsilikatbinderprismen in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz, so zeigen diese eine ähnliche Gefügestruktur. Die in Abbildung 28 dargestellte REM - Aufnahme der Bruchfläche des unmodifizierten Natriumsilikatbinders zeigt eine relativ glatte Bruchfläche und eine dicht gepackte Gesteinskörnung über den gesamten Bildausschnitt. Die Festigkeit der adhäsiven Bindung zwischen Natriumsilikatbinder und Gesteinskörnungsoberfläche übertrifft dabei die Festigkeit der kohäsiven Bindung des Natriumsilikatbinders in sich und die Eigenfestigkeit der Gesteinskörnung, so dass es zu glatten Bruchflächen durch den Natriumsilikatbinder, aber auch zu Bruchflächen durch die Gesteinskörnung selbst kommt.

Mit zunehmenden  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz verschlechtert sich die Verarbeitbarkeit der Natriumsilikatmörtel durch den aus der Benetzung der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Oberfläche resultierenden Wasserverbrauch. Durch Entzug des Konstitutionswassers kommt es zu einer Erhöhung der Viskosität der Natriumsilikatlösung und einer daraus resultierenden Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften. Eine verflüssigende Wirkung durch die Abbauprodukte der Metaphosphatstruktur, wie durch Zusatz von  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  erreicht wurde, konnte nicht beobachtet werden. Die bereits zu einem frühen Zeitpunkt der Abbaureaktion des Aluminiummetaphosphates zur Verfügung stehenden Aluminat-Ionen führen zur Bildung alumosilikatischer Strukturen und einer zügigen Kondensation der kolloidalen Kieselsäure. Die Bildung des  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und des  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  durch Abbau der Tetrametaphosphatstruktur erfolgt im Gegensatz zum Abbau der Trimetaphosphatstruktur zu einem deutlich späteren Zeitpunkt, so dass ihre verflüssigende Wirkung in dem bereits verfestigten Mörtelgefüge nicht mehr zum Tragen kommen kann.

Ab einem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von 10 Ma.-% sind sehr glatte Bruchflächen durch die Bindermatrix zu beobachten. Das an der Bruchfläche sichtbare Bindergefüge wirkt zwar deutlich homogener, der Binder selbst scheint jedoch durch die im REM - Mikroskop erstmals sichtbare Einlagerung von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  - Kristalle in sich selbst geschwächt.

In Abbildung 29 ist die Bruchfläche eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders detaillierter bei höheren Vergrößerungen dargestellt.

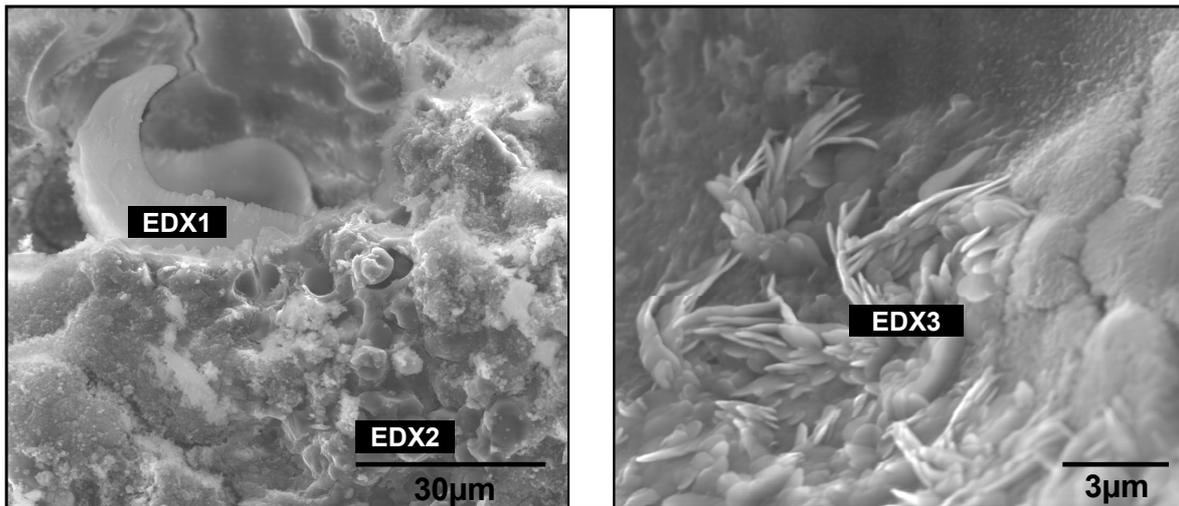


Abbildung 29: Detailaufnahmen der Bruchfläche eines mit 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierten Natriumsilikatbinders (Vergrößerungen 500 fach – 0,5 k bzw. 4000 fach – 4 k)

Eine Möglichkeit chemische Zusammensetzungen von Gefügebereichen im REM zu erkennen, besteht in der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA). Die Quantifizierung der beim Elektronenbeschuss im REM entstehenden elementcharakteristischen Röntgenstrahlung lässt dabei Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des anfokusierten Gefügeausschnittes zu. Betrachtet man Abbildung 29, so sind neben alumosilikatischen Phasen (EDX1) auch Reste des Aluminiumphosphates (EDX2) und kristalline Natriumphosphatstrukturen (EDX 3) identifizierbar.

Ab einem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von 20 Ma.-% - bei einem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von 30 Ma.-% deutlich häufiger - sind in den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen verstärkt auch die Abdrücke der Gesteinskörnungsflächen der gegenüberliegenden Bruchfläche zu erkennen. Die für den Abbau der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Struktur verbrauchten Alkalien steht nicht mehr zur Reaktion mit der Gesteinskörnungsfläche zur Verfügung und führen im Falle einer mechanischen Überlastung zu einem Versagen des Verbundes Natriumsilikatbinder – Gesteinskörnung.

Die Reaktion der Metaphosphate mit der Natriumsilikatlösung steht in direkter Konkurrenz zur Reaktion mit der silikatischen Gesteinskörnungsfläche. Alkalien die zum Abbau der Metaphosphatstruktur verbraucht werden, stehen nicht mehr für ein Anlösen der Gesteinskörnungsfläche zur Verfügung. Mit steigendem Metaphosphatzusatz verringert sich der Anteil zur Reaktion mit der Gesteinskörnungsfläche zur Verfügung stehenden freien Alkalien. Dies führt zu einem erhöhten Kondensationsgrad im Binder selbst, ermöglicht aber gleichzeitig keine weitere Erhöhung des Kondensationsgrades im Bereich der Grenzfläche Natriumsilikatbinder/Gesteinskörnung.

Das Ziel einer optimierten Gesteinskörnung ist eine Verminderung des Binderanteiles durch geschicktes Ausfüllen der Freiräume der Gesteinskörnungspackung. Die Folge ist eine deutliche Vergrößerung der Kontaktfläche Gesteinskörnung/Natriumsilikatbinder. Der Kondensationsgrad wird dadurch auch ohne Zusatz der Metaphosphate erhöht, so dass deren Zusatz keinen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Natriumsilikatbinders haben. Lediglich die verflüssigende Wirkung der Abbauprodukte des  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  verbessert bei einer Zugabemenge von ca. 2 Ma.-% die mechanischen Eigenschaften deutlich.

Im Falle [107] einer nicht optimierten Gesteinskörnung wie einem Normsand nach DIN EN 196-1, führt der Zusatz von  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  als Akzelerator zur Natriumsilikatlösung zu anderen Ergebnissen. Die vergleichsweise geringe Kontaktfläche zwischen der Gesteinskörnung und dem Natriumsilikatbinder führt in Binderzusammensetzungen ohne Phosphatzusatz zwischen den Gesteinskörnungsoberflächen zu Bereichen mit niedriger kondensierten Silikatstrukturen und geringerer mechanischer Beständigkeit. Eine Modifikation mit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  hat neben der Festigkeitsverbesserung durch die verflüssigende Wirkung der Abbauprodukte des Metaphosphates zusätzlich eine deutliche Erhöhung der mechanischen Beständigkeit durch eine Kondensationsgraderhöhung der Silikatstruktur ab einem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von mehr als 10 Ma.-% zur Folge.

## **5.4. Chemische Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder**

### **5.4.1. Chemische Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder in aggressiven Medien und Wasser bei 100°C**

Eine nahezu exklusive Eigenschaft wasserglasgebundener Mörtel und Massen ist eine ausgezeichnete Beständigkeit im Kontakt mit sowohl hochkonzentrierten als auch verdünnten Säuren. Ursache hierfür ist die Bindung der säurebeständigen Zuschlagsstoffe durch die gegen saure Einwirkungen sehr beständige Kieselsäure [27]. Abstriche hinsichtlich der chemischen Beständigkeit werden beim Einsatz von Natriumwasserglasbindern bei chemischer Belastung durch Schwefel-, Phosphor- und Essigsäure gemacht, da die Natriumsalze dieser Säuren unter Volumenzunahme hydratisieren können und es so zur Zerstörung des Werkstoffgefüges kommen kann. Die Kaliumsalze dieser Säuren kristallisieren ohne den Einbau von Wasser in die Kristallstruktur, so dass es nicht zur treibenden Wirkung dieser Salze kommt [28].

Als Gesteinskörnung oder auch Füllstoff können alle Materialien verwendet werden, welche über genügende Eigenfestigkeit und eine ausreichende chemische Beständigkeit verfügen. Durch die Reaktion der Quarzoberfläche mit der Natriumsilikatlösung und die bereits beschriebene Erhöhung der Silikat-Ionenkonzentration in der Grenzfläche Gesteinskörnung/Natriumsilikatbinder können zudem die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

Die Bestimmung der chemischen Beständigkeit im Kontakt sauren Medien erfolgte in Anlehnung an DIN 51102: „Bestimmung der Säurebeständigkeit – Verfahren mit stückigem Prüfgut für Kanalisationssteinzeug“. Laut DIN sind dabei 3 Probekörper mit 200 ml 70 Ma.-%  $H_2SO_4$  zu übergießen und bei 100°C 6 Stunden zu eluieren. Danach werden Veränderungen im Aussehen und die eingetretene relative Gewichtsänderung (Gewichtsverlust) ermittelt und dokumentiert. Gemäß DIN 51206 sind nach erfolgter Exposition in Schwefelsäure die Probekörper durch mehrfaches Abspülen und Kochen in destilliertem Wasser gründlich von der Schwefelsäure zu befreien. Aufgrund der nur unzureichenden Wasserbeständigkeit nicht oder nur wenig modifizierter Wasserglasmörtel wurde dieses Verfahren modifiziert und eine Reinigung der Probekörper nicht durchgeführt, um die Ergebnisse der Untersuchungen nicht durch eine zu geringe Wasserbeständigkeit der Probekörper zu verfälschen.

In Abbildung 30 sind die Mörtelkleinstprismen modifiziert mit unterschiedlichen Anteilen an

$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  bzw.  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  nach erfolgter Belastung in Schwefelsäure abgebildet.

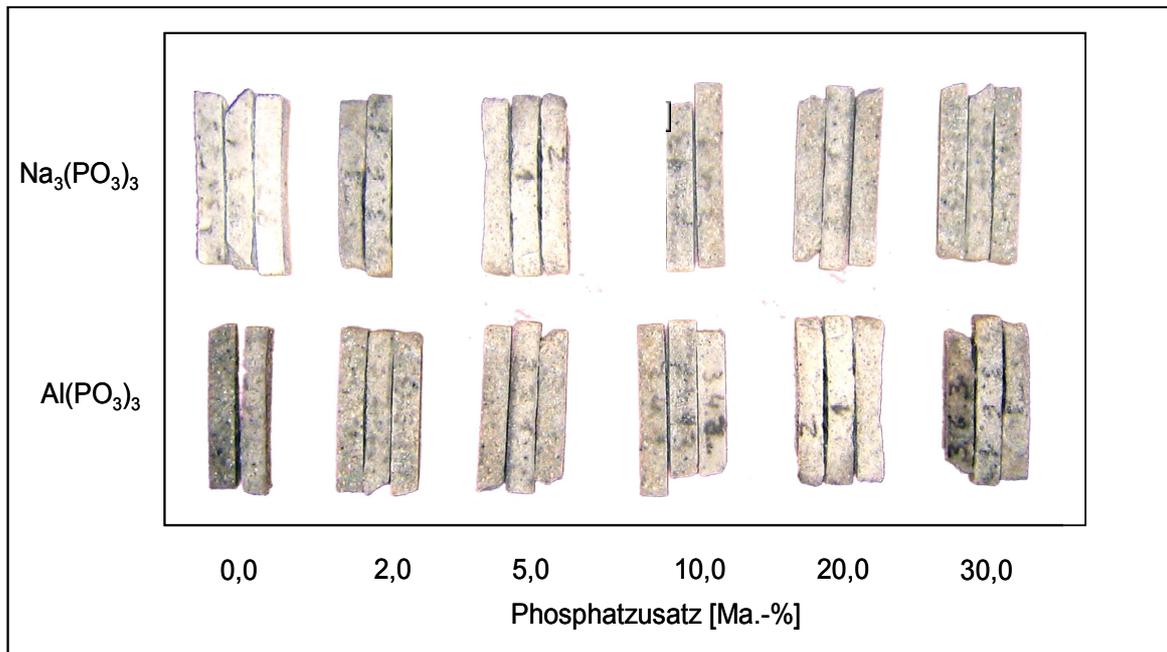


Abbildung 30: Optischer Zustand phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel nach Belastung in 70 Ma.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (6 Stunden,  $100^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der Art der Phosphatkomponente und von der Phosphatzusatzmenge

Nach Belastung in Schwefelsäure zeigten alle Natriumsilikatmörtel, unabhängig von Art und Menge des Phosphatzusatzes, kaum optische Veränderungen und eine für die weitere Handhabung ausreichende mechanische Beständigkeit.

Eine Abhängigkeit des Masseverlustes der Natriumsilikatmörtelprismen nach erfolgter Exposition in Schwefelsäure vom Phosphatzusatz konnte nicht bestimmt werden. Alle Probekörper zeigten einen Masseverlust zwischen 10 und 12 Ma.-%, unabhängig von der Phosphatart und der zugesetzten Menge. Die sich mit steigendem Phosphatzusatz vermehrt gebildeten Natriumphosphate sind auch im Kontakt mit der Schwefelsäure beständig, so dass es nicht zur Bildung hydratisierender Natriumsulfate kommen kann.

Die Schwefelsäure der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatmörtelprismen zeigte mit zunehmenden  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Anteil der Probekörper eine leichte Violettäufärbung. Ursache hierfür könnten Verbindungen des Aluminiums sein. Die sich mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Anteil vermehrt ausbildenden unbeständigeren alumosilikatischen Phasen werden durch Herauslösen des Aluminiums schrittweise durch die attackierende Schwefelsäure abgebaut [21,108].

In alkalischen Medien und in Wasser sind unmodifizierte Natriumsilikatbinder im Allgemeinen nicht beständig. Im Kontakt mit Wasser kommt es zur Auflösung der im Verlauf der Verfestigung des Natriumsilikatbinders gebildeten Natriumkarbonate und Natriumhydroxide, was zunächst den pH-Wert des angreifenden Mediums erhöht. Ab einem pH-Wert >12,5 des angreifenden Mediums ist dieses in der Lage die amorphen vernetzten Silikatstrukturen abzubauen. Entgegen dem Prozess der Verfestigung von Natriumsilikatlösungen kommt es zum Abbau der Natriumsilikatbinderstruktur zu einer mehr oder weniger kolloidalen Lösung. Der Abbaugrad der Silikatstruktur wird dabei von der Konzentration und dem pH-Wert des angreifenden Mediums bestimmt.

Der sich ausbildende pH-Wert des angreifenden Mediums eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders ist dabei vom Karbonatisierungsgrad des Binders beeinflusst. Stärker karbonatisierte Wasserglasbinder zeigen aufgrund des sich ausbildenden niedrigeren pH-Wertes des angreifenden Mediums eine verbesserte Wasser/Feuchtebeständigkeit [49,50].

Die Löslichkeiten und die pH-Werte der gesättigten Lösungen des Natriumkarbonates, des Natriumhydrogenkarbonates und des Natriumhydroxides sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

*Tabelle 10: Löslichkeit und pH-Wert der gesättigten Lösungen des Natriumkarbonates, des Natriumhydrogenkarbonates und des Natriumhydroxides [\*109,#110,+111]*

Chemische Formel	Löslichkeit [g/100g H <sub>2</sub> O]			pH-Wert der gesättigten Lösung
	20°C	25°C	40°C	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	* 17,9	# 18,6	* 32,8	# 11,7
NaHCO <sub>3</sub>	* 8,6	# ~ 10	* 11,2	+ 8,3
NaOH	* 52,0	# ~ 52	* 56,3	+ 14,0

Sowohl der pH-Wert der gesättigten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Lösung als auch der gesättigten NaHCO<sub>3</sub> - Lösung zeigen, dass ein vollständig durchkarbonatisierter Natriumsilikatbinder eine gewisse Wasserbeständigkeit aufweisen sollte. Die ausgezeichnete Dichte der Binder verhindert aber das hinreichend tiefe Eindiffundieren des Kohlendioxides aus der umgebenden Atmosphäre, so dass es bei Verfestigung der Wasserglaslösung vielmehr zu einem Dehydratisieren kommt. Das so in die Silikatstruktur des Natriumsilikatbinders eingebaute Natriumhydroxid erhöht im Kontakt mit Wasser den pH-Wert der angreifenden Lösung bis auf pH-Wert 14, was zur Auflösung der Silikatstrukturen führt.

Vergleichbar zu den Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit in Schwefelsäure nach DIN 51102 erfolgte die Bestimmung der chemischen Beständigkeit im Kontakt mit neutralen und alkalischen Medien in deionisiertem Wasser bzw. in einer 10 Ma.-% NaOH - Lösung (3 Probekörper in 200 ml Medium, bei 100°C und 6 Stunden). Nach erfolgter Belastung wurde analog den Untersuchungen zur Beständigkeit in Schwefelsäure, das Aussehen beurteilt und hier auch der Masseverlust bestimmt.

In Abbildung 31 ist der Masseverlust phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel nach Belastung in H<sub>2</sub>O und 10 Ma.-% NaOH Lösung (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge dargestellt.

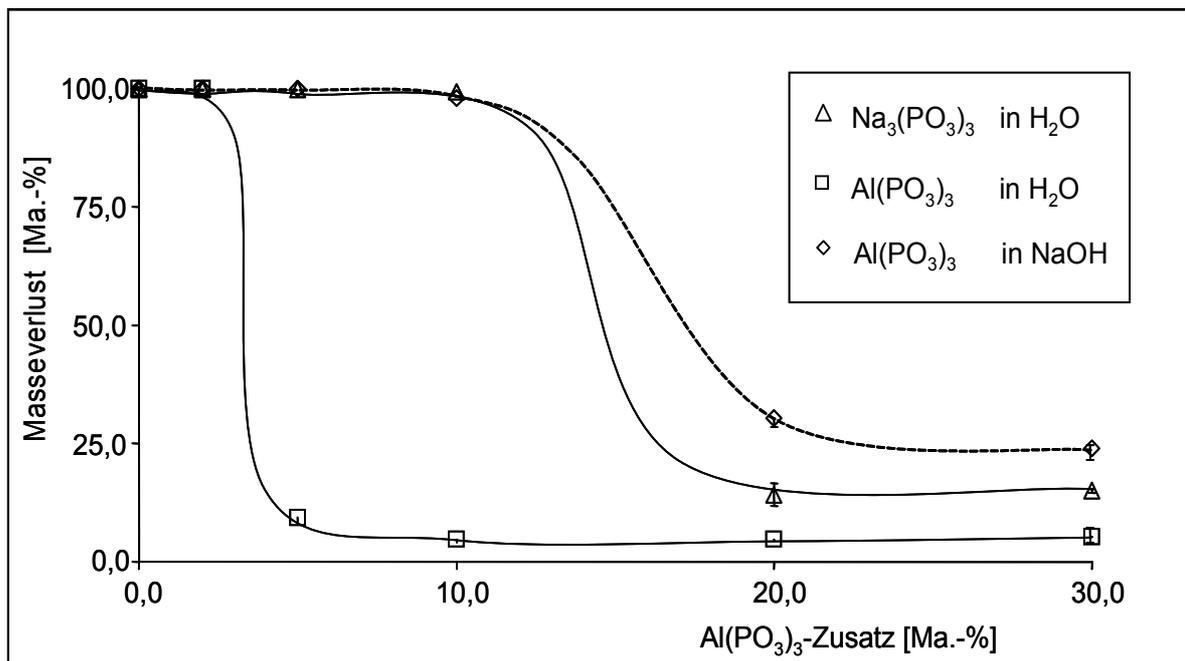


Abbildung 31: Masseverlust phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel nach Belastung in H<sub>2</sub>O und 10 Ma.-% NaOH Lösung (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge

Unmodifizierte Natriumsilikatmörtelprismen verloren bereits nach wenigen Minuten Exposition bei 100°C in Wasser ihre strukturelle Integrität. Der Binder löste sich dabei vollständig auf und im Eluat blieb als sichtbarer Rückstand nur die lose Gesteinskörnung zurück, so dass eine Bestimmung des Masseverlustes der Mörtelprismen nicht möglich bzw. ein Masseverlust von 100% festgestellt werden musste (siehe Abbildung 31).

Ab einer Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Zusatzmenge von 20 Ma.-% behielten die Silikatmörtelprismen auch nach Exposition in destilliertem Wasser teilweise ihre Form und ermöglichten die Bestimmung des Masseverlustes. Ursache hierfür ist der veränderte Phasenbestand (Abbildung 8) und die veränderte Struktur der amorphen Phase (Abbildung 10) der Natriumsilikatmörtel. Mit zunehmender Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Zusatzmenge kommt es durch den Abbau der

$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Struktur zum Verbrauch der Alkalien der Natriumsilikatlösung. Die entstehenden Natriumoligophosphate erhöhen nach dem in Lösung gehen in Folge der Exposition in destilliertem Wasser den pH-Wert nur gering, so dass das angreifende Medium nicht in der Lage ist die zusätzlich intensiver vernetzten Silikatstrukturen aufzubrechen. Die chemisch stabilere Silikatstruktur, der sich nicht so stark erhöhende pH-Werte der angreifenden Lösung und die geringere Löslichkeit der gebildeten Natriumphosphate sind die Ursache für die verbesserte Wasserbeständigkeit der mit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatbinder.

Tabelle 11: Löslichkeit und pH-Wert der gesättigten Lösungen verschiedener Natriumphosphate, Natriumkarbonate und des Natriumhydroxides [<sup>\*</sup>111, <sup>#</sup>110, <sup>\*</sup>112]

Chemische Formel	Löslichkeit [g/100g H <sub>2</sub> O]			pH-Wert der gesättigten Lösung
	10°C	20°C	25°C	
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	* 64	77	* 85	3,2
$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$		9	* 20	5,0
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$		16		8,3
$\text{NaHCO}_3$		# ~ 10		+ 8,3
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	* 4	2	* 12	8,7
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	* 5	7	* 7	9,8
$\text{Na}_2\text{CO}_3$		# 18,6		# 11,7
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	* 3	2	* 8	11,8
$\text{NaOH}$		# ~ 52		+ 14,0

Gemäß ihrer Zusammensetzung, ihrer Struktur und ihrer Löslichkeit stellt sich für alle in Tabelle 11 dargestellten Verbindungen in ihrer gesättigten wässrigen Lösung einen charakteristischer pH-Wert ein. Entsprechend der Zusammensetzung und des pH-Wertes der Porenlösung kommt es zur Ausbildung eines jeweils bindertypischen Phasenbestandes aus Natriumkarbonaten und Natriumphosphaten beim Verfestigung und Abbinden des Natriumsilikatbinders.

In der verwendeten Natriumhydroxidlösung zeigen mit  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  modifizierte Natriumsilikatmörtelprismen keine Beständigkeit. Nach Kontakt mit der alkalischen Lösung kommt es zum Abbau der polymeren Natriumphosphatstrukturen bis hin zum Natriumorthophosphat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Das mit steigendem  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Anteil deutlich stärker kondensierte, aber ausschließlich silikatische Netzwerk des Binders, kann dem stark alkalischen Angriff (pH-Wert 14) nicht widerstehen. Die von Außen angreifende alkalische Natriumhydroxid-

lösung führt zur vollständigen Auflösung des Silikatbinders.

Mit  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierte Natriumsilikatmörtel zeigen dagegen bereits ab einem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz von 5 Ma.-% eine deutlich verbesserte Wasserbeständigkeit. Betrachtet man den Phasenbestand der gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz (Abbildung 13), so wird deutlich das es deutlich weniger Natriumphosphaten gebildet werden.

Insgesamt können nur ca. 10 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  reaktiv von der Natriumsilikatlösung abgebaut werden. Weiteres zugesetztes  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  bleibt im Binder nicht reagiert (kristallin) zurück. Der Abbaugrad der Metaphosphatstruktur des  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  ist gegenüber vergleichbaren  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusätzen wesentlich höher. Das Massenverhältnis von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei einer Zusatzmenge von 10 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  von 50:50 lässt dabei auf eine weniger alkalische Porenlösung des Binders wie bei einem vergleichbaren  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz schließen. Im Kontakt mit Wasser führt dies bereits bei geringeren  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzmenge zu keiner für den Binder signifikanten Erhöhung des pH-Wertes der angreifenden Lösung. Der Natriumsilikatbinder wird bei geringeren  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusätzen bereits wasserbeständig.

Ab einer Zusatzmenge von 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  sind die Natriumsilikatmörtelprismen auch in einer stark alkalischen Lösung beständig. Nach 6 - stündiger Lagerung in einer 10 Ma.-% NaOH - Lösung bei einer Temperatur von 100°C behielten die Probekörper ihre Form und ermöglichten die Bestimmung des Masseverlustes. Ursache für die chemische Beständigkeit  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  modifizierter Natriumsilikatmörtel ist die Reaktion des zugesetzten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  mit der Natriumsilikatlösung.

Ähnlich wie bei Zusatz von Natriumtrimetaphosphat charakterisieren die Art und das sich einstellende Mengenverhältnis der kristallisierenden Abbauprodukte des Metaphosphates den pH-Wert der Porenlösung des Natriumsilikatbinders. Nach Reaktion der alkalischen Natriumsilikatlösung mit der Tetrametaphosphatstruktur entstehen so die unterschiedlichen Abbauprodukte. Im Kontakt mit der NaOH - Lösung kommt es zum weiteren Abbaureaktionen und einem Auflösen dieser Abbauprodukte, so dass der Masseverlust von ca. 25 Ma.-% bei einem Zusatz von 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  maßgeblich vom Auflösen der Natriumphosphate geprägt sein sollte. Die sich bildenden alumosilikatischen Binderstrukturen sind auch im Kontakt mit alkalischen Lösungen beständig.

#### 5.4.2. Mechanische Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder nach chemischer Belastung in sauren, neutralen und alkalischen Medien

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der chemischen Beständigkeit metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel ist eine Bestimmung mechanischer Eigenschaften nach den unterschiedlichen chemischen Belastungen. Aufgrund der Komplexibilität der verschiedenen Einflussgrößen auf die Verfestigung, den strukturellen Aufbau und die chemische Beständigkeit wurde als charakteristische Größe die Druckfestigkeit ohne bzw. nach erfolgter chemischer Belastung bestimmt. Die Bestimmung der Druckfestigkeiten erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 (1994) an je 5 Prüfkörpern, die mit einer Druckfläche von 10 x 20 mm<sup>2</sup> belastet wurden.

In Abbildung 32 sind die Druckfestigkeit Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - modifizierter Natriumsilikatmörtel ohne und nach Belastung in 70 Ma.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in H<sub>2</sub>O (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Zusatzmenge und die Schwankungsbreite der Messwerte dargestellt.

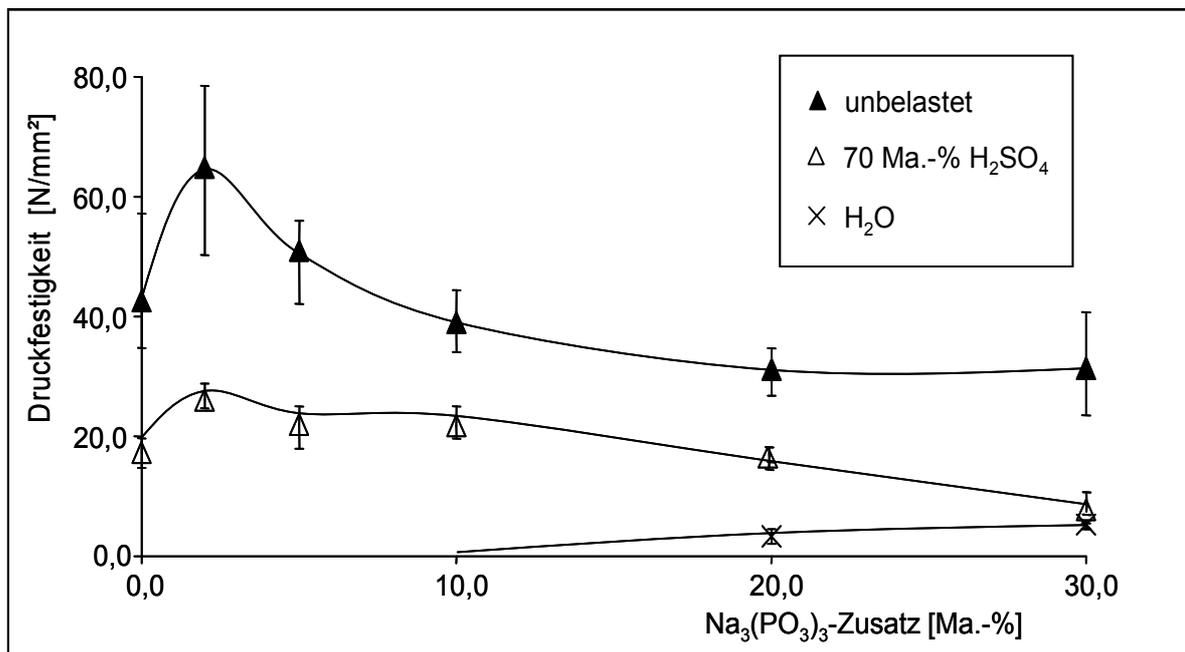


Abbildung 32: Druckfestigkeit Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - modifizierter Natriumsilikatmörtel ohne und nach Belastung in 70 Ma.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in H<sub>2</sub>O (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Zusatzmenge

Die Druckfestigkeit der chemisch unbelasteten Prüfkörper nimmt zunächst aufgrund der verflüssigenden Wirkung des Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei einer Zusatzmenge von 3 Ma.-% Na<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erheblich zu. Bei Zugabemengen größer 5 Ma.-% kommt es aufgrund der optimierten

Gesteinskörnung zu keiner Verbesserung der mechanischen Beständigkeit durch eine zusätzliche Vernetzung der Silikatstruktur.

Nach einer 6-stündigen Exposition bei 100°C in Schwefelsäure verringert sich die Druckfestigkeit der Probekörper des unmodifizierten Natriumsilikatmörtels um ca. 50%. Das nach Verfestigung des Binders gebildete fein verteilte Natriumhydroxid und die an der Binderoberfläche durch Karbonatisierung gebildeten Natriumkarbonate sind im Kontakt mit der Schwefelsäure chemisch nicht beständig. Durch Reaktion mit der Schwefelsäure kommt es zur Bildung von Natriumsulfaten. Die chemischen Reaktionen, dabei ablaufende Transportvorgänge und die Bildung verschieden hydratisierbarer Natriumsulfate schwächen das Werkstoffgefüge. Die Silikatstruktur ist in der Schwefelsäure beständig. Die durch Zusatz von 3 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  verbesserte mechanische Beständigkeit chemisch unbelasteter Natriumsilikatmörtel spiegelt sich auch nach Exposition in Schwefelsäure wieder. Die verbesserte Dichte des Mörtelgefüges verzögert die fortschreitende Schädigung des Probekörpers, so dass die Druckfestigkeit nach chemischer Belastung in Schwefelsäure auch durch Zusatz von 3 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  verbessert werden kann. Ab Zugabemengen von mehr als 10 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  sinkt die mechanische Beständigkeit nach Exposition in Schwefelsäure.

Ab einer Zugabemenge von 20 Ma.-%  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  behalten die Probekörper auch nach 6-stündigem Kochen in destilliertem Wasser ihre strukturelle Integrität und ermöglichen eine Bestimmung der Druckfestigkeit. Die Reaktion der Natriumsilikatlösung mit dem zugesetzten  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  und die damit verringerte Basizität der Porenlösung erhöhen die chemische Beständigkeit in Wasser. Die aus 3 Messwerten bestimmte geringe Schwankungsbreite der Druckfestigkeitswerte verdeutlichen die ausgesprochen homogenen Verarbeitungseigenschaften der  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatmörtelprismen.

Die Druckfestigkeiten  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel ohne und nach Belastung in 70 Ma.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{H}_2\text{O}$  und in 10 Ma.-%  $\text{NaOH}$  - Lösung (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzmenge sind Abbildung 33 dargestellt.

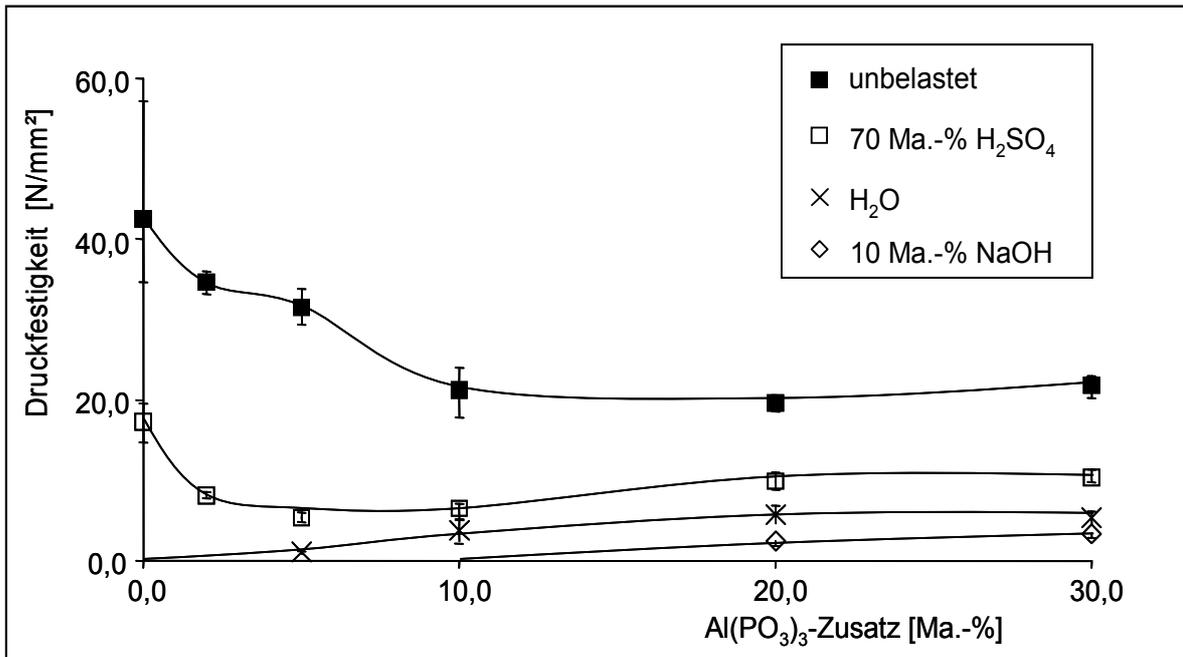


Abbildung 33: Druckfestigkeit  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel ohne und nach Belastung in 70 Ma.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{H}_2\text{O}$  und in 10 Ma.-%  $\text{NaOH}$  - Lösung (6 Stunden,  $100^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatzmenge

Ähnlich den  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$  - modifizierten Natriumsilikatmörteln nimmt die Druckfestigkeit  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - modifizierter Natriumsilikatmörtel nach 6-stündiger Exposition bei  $100^\circ\text{C}$  in 70 Ma.-% Schwefelsäure um ca. 50% ab. Trotz des äußerst aggressiven Angriffs bleibt die mechanische Beständigkeit mit größer 10 MPa in einer für Mörtel interessanten Größenordnung. Auch der mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz entstehende, zunehmend alumosilikatische Binder zeigt eine unverändert hohe mechanische Beständigkeit nach Exposition in Schwefelsäure.

Der Zusatz von  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  führt bereits ab geringeren Zusatzmengen zu niedrigeren pH-Werten der Porenlösung, angezeigt durch die Bildung deutlich weniger alkalischer Natriumphosphate. Die Folge sind messbare Druckfestigkeiten der Natriumsilikatmörtelprismen nach 6-stündigem Kochen in Wasser bereits ab einer Zugabemenge von 5 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ .

Der mit steigendem  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  - Zusatz durch Reaktion der Natriumsilikatlösung gebildete verstärkt alumosilikatische Binder ist auch nach 6-stündiger Exposition bei  $100^\circ\text{C}$  in einer 10 Ma.-%  $\text{NaOH}$  Lösung beständig. Ab einem Zusatz von 20 Ma.-%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  haben die Probekörper nach chemischer Belastung eine Druckfestigkeit von immerhin 5 MPa.

### **5.4.3. Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit unter anwendungsnahen Bedingungen am Beispiel der biogenen Schwefelsäurekorrosion**

Eine extreme chemische Belastung, insbesondere in Rohrleitungen und an Bauwerken der Abwasserbehandlung, ist die biogene Schwefelsäurekorrosion. Bedingt durch eine erhöhte Schwefelkonzentration infolge erhöhter Eiweißlasten und kleineren Abfließgeschwindigkeiten durch einen rückgängigen Wasserverbrauch kommt es in Bereichen der Kanalisation verstärkt zu Ablagerungen und zur anaeroben Zersetzung schwefelhaltiger Verbindungen durch Mikroorganismen. Die dabei freiwerdenden flüchtigen Sulfide führen zur Ansiedlung schwefelsäurebildender Bakterien im Scheitelbereich der Abwassersammler und zu einem Schwefelsäureangriff mit pH-Werten  $< 1$  an den Bauteiloberflächen [3,4].

Eine Charakterisierung der chemischen Beständigkeit auch mit Blick auf eine Untersuchung der Beständigkeit gegen biogene Schwefelsäurekorrosion kann unter verschiedensten Bedingungen erfolgen. Eine einfache, aber eine den Realbedingungen nur wenig nahe kommende Untersuchung ist die „Lagerung“ der Probekörper in unterschiedlich sauren Lösungen [6,11,15]. Dabei sollte zumindest die Konzentration oder der pH-Wert des attackierenden Mediums konstant gehalten werden. Durch höhere Konzentrationen oder durch Erhöhung der Temperatur der angreifenden Lösung lassen sich derartige Tests verkürzen. Zusätzlich ist es möglich vor Ort auftretende chemische Wechselbelastungen durch eine Bespülung (starker Regen) und eine mechanischen Belastungen (Sand in der Kanalisation) auf die Werkstoffoberfläche mit zu simulieren.

Eine weitere einfache Möglichkeit der Untersuchung ist die Auslagerung von Probekörpern im Scheitelbereich stark exponierter Rohrleitungen und Abwasserbauwerke. Diese Untersuchungen sind nur schwer untereinander vergleichbar, da sich die Belastung der Probekörper je nach Auslagerungsort, aber auch beeinflusst von Umgebungsbedingungen wie Temperatur oder Bespülungshäufigkeit (Jahreszeit), stark voneinander unterscheiden. Mit dem Ziel einer Vergleichbarkeit der einzelnen Versuchsreihen wurden große Anstrengungen zum Nachstellen der vor Ort existierenden biochemischen Bedingungen unternommen. Dazu werden die Probekörper in speziellen Reaktoren realen, aber auch extrem erhöhten chemischen und biologischen Belastungen ausgesetzt, welche auch Vorhersagen in vergleichbar kurzen Zeiträumen ermöglichen sollen [4,8].

Allen Untersuchungsmethoden ist gemeinsam, dass sie nur einen Vergleich der untersuchten Probekörper untereinander oder im Vergleich zu einer definierten Standardprobe erlauben. Neben dem optischen Erscheinungsbild können der Masseverlust oder die

geometrischen Abmessungen der Probekörper untereinander verglichen werden.

Für eine Beurteilung der Beständigkeit phosphatmodifizierter Wasserglasmörtel gegen biogene Schwefelsäurekorrosion wurden in einem Dauerversuch Normprismen (4 x 4 x 16 cm<sup>3</sup>) im Vergleich zu unterschiedlich zusammengesetzten, am Markt befindlichen, säurebeständigen Mörtelproben präpariert. Neben einem kunststoffmodifiziertem Portlandzementmörtel und einem säurebeständigeren Tonerdeschmelzzementmörteln wurden auch zwei chemisch modifizierte Kaliumwasserglasmörtel mit ausgelagert.

Die Bezeichnungen und Informationen zur Zusammensetzung der Auslagerungsproben sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

*Tabelle 12: Bezeichnung und Zusammensetzung der ausgelagerten Vergleichsproben*

Probenbezeichnung	Zusammensetzung
PZ 1	Kunststoffmodifizierter Portlandzementmörtel
TZ 1	Kanalsaniermörtel basierend auf Tonerdeschmelzzement
WG 1	Industriebodenbeschichtung basierend auf einem Kaliumwasserglasbinder modifiziert mit Steinkohlenflugasche
WG 2	Kanalsaniermörtel basierend auf einem Kaliumwasserglasbinder modifiziert mit Steinkohlenflugasche
WG 3	Phosphatmodifizierter Natriumwasserglasbinder

Die Auslagerung der Mörtelprismen erfolgte im Verteilerbauwerk der Kläranlage Nohra Thüringen. Aufgrund der hohen Eiweißlasten im anstehenden Abwasser aus dem nahe liegendem Gewerbegebiet gibt es bereits deutlich erkennbare Schäden an dem Abwasserbauwerk. Zur Charakterisierung der chemischen Beständigkeit gegen biogene Schwefelsäurekorrosion erfolgte eine optische Begutachtung der Probekörper.

In Abbildung 34 sind die Auslagerungsproben der Mörtel nach einer Auslagerungsdauer von 28 Wochen im Verteilerbauwerk der Kläranlage Nohra/Thüringen im direkten Vergleich nebeneinander dargestellt. Betrachtet man Abbildung 34, so fallen zunächst die am stärksten beschädigten Mörtelprismen des kunststoffmodifizierten Portlandzementmörtel (PZ 1) auf. Deutlich ist die intensive Besiedlung Mörtelprismenoberflächen zu erkennen. In Folge der biologisch induzierten Korrosion des Werkstoffes kommt es zu ersten Ablöseerscheinungen insbesondere an den Kanten der Probekörper. Bereits ab pH-Werten < 6,5 kommt es zu einer regelrechten Auflösung des Zementsteines durch Zersetzung der

Kalziumsilikathydrate [19]. Im Falle dieses Angriffes durch die biogene Schwefelsäure kommt es zusätzlich zur Bildung treibender Mineralphasen, wie Gips oder, so Kalziumaluminathydratphasen vorhanden sind, zur Ettringitbildung, welche durch ihren Volumenbedarf zu einer zusätzlichen Schädigung des Bauteils in Form von Rissen und Absprengungen ganzer Gefügebereiche führen und ein beschleunigtes Voranschreiten der Schädigungsfront zur Folge haben sollten. Trotz optimierter Werkstoffeigenschaften zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit, wie der Einsatz von Hochleistungsbetonen, die Einhaltung eines niedrigen Wasserzementwertes oder die Zugabe eigenschaftsverbessernder Zusatzstoffe wie Schlacken, Steinkohlenflugasche oder Microsilica und der Zusatz von Kunststoffdispersionen kommt es nur zu geringfügigen verbesserten Korrosionsbeständigkeit.



Abbildung 34: Normprismen der Auslagerungsproben nach einer Lagerungsdauer von 28 Wochen in einem Verteilerbauwerk der Kläranlage Nohra (Thüringen)

Die Probekörper aus Tonerdeschmelzzementmörtel (TZ 1) zeigen augenscheinlich aufgrund der Freisetzung von Aluminat in Folge des sauren Angriffes eine geringere Besiedlungsdichte der schwefelsäurebildenden Bakterien. Die mangelnde Säurebeständigkeit der Kalziumaluminathydrate des Binders selbst ( $9,5 < \text{pH-Wert} > 4,0$ ) kann aber nur zu einer geringfügig verbesserten Dauerhaftigkeit führen. Ähnlich dem Portlandzementgebundenen Mörtel ist eine Bildung zerstörungsbeschleunigender Treibminerale aus gebildeter Schwefelsäure, Aluminat des Binders und Silikat der Gesteinskörnung möglich.

Keine visuell veränderten Oberflächen zeigen die drei unterschiedlich modifizierten Wasserglasmörtel. Die im Falle der mit Steinkohlenflugasche modifizierten Kaliumwasserglasmörtel (WG1 und WG2) höhere Basizität des Binders verhindert offensichtlich eine

Besiedlung mit schwefelsäureerzeugenden Bakterien. Die dauerhaft hohe Konzentration an Alkalien in der Porenlösung könnte aber zu einer Beschädigung der Probekörper durch eine einsetzende Alkalikieselsäurereaktion mit der Gesteinskörnung führen. Typische Schadensbilder als Hinweis auf eine bereits einsetzende Alkalikieselsäurereaktion konnten bisher nicht beobachtet werden. Die Probekörper des phosphatmodifizierten Natriumsilikatmörtels (WG 3) zeigen ebenfalls keinerlei Veränderungen an der Prüfkörperoberfläche. Die dichte und glatte Oberfläche der Probekörper bietet scheinbar nur wenig Angriffsmöglichkeit für Mikroorganismen. Die sich nach Reaktion der Natriumsilikatlösung mit den zugesetzten Metaphosphaten ausbildenden niedrigeren pH-Werte der Porenlösungen metaphosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder verhindern eine Alkalikieselsäurereaktion der Porenlösung mit der eingesetzten Gesteinskörnung.

Betrachtet man die Probekörper nach einer Expositionszeit von 20 Monaten, wie in Abbildung 35 zu sehen, werden die Folgen der biogenen Schwefelsäurekorrosion insbesondere an den inzwischen stark beschädigten Mörtelprismen des kunststoffmodifizierten Portlandzementmörtel (PZ 1) und des Tonerdezementes sichtbar. Deutlich ist ein Abrunden der Probekörperkanten zu erkennen. Die unterschiedlich modifizierten Wasserglas-  
mörtel zeigen auch jetzt noch keine deutlich auftretenden Schäden.



Abbildung 35: Normprismen der Auslagerungsproben nach einer Lagerungsdauer von 20 Monaten in einem Verteilerbauwerk der Kläranlage Nohra (Thüringen)

## 6. Zusammenfassung

Ein schon traditionelles Bindemittel für Betone und Mörtel im Säureschutzbau ist Wasserglas. Wasserglasbinder zeigen insbesondere der Kontakt mit starken Säuren eine ausgezeichnete Beständigkeit. Unzureichend ist die Beständigkeit unmodifizierter Wasserglasbinder im Kontakt mit niedrigkonzentrierten Säuren oder Wasser. Der unmodifizierte und durch Dehydratation, d.h. durch Polykondensation unter Wasserfreisetzung verfestigende Binder bildet im Kontakt mit Wasser an seiner Oberfläche stark alkalische Lösungen, welche zum Auflösen der Silikatstrukturen und zu einer Zerstörung des Binders führen. Ein vollständig durchkarbonatisierter Natriumsilikatbinder sollte hingegen weitgehend wasserbeständig sein. Die Dichtheit des Binders verhindert aber in der Praxis ein ausreichend tiefes Eindringen des Kohlendioxides aus der umgebenden Atmosphäre.

Im Zusammenwirken mit einer silikatischen Gesteinskörnung bei der Verfestigung eines Mörtels kommt es zur Reaktion der Natriumsilikatlösung mit der Gesteinkörnungsoberfläche, zu einer Erhöhung der  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  - Molverhältniszahl der Natriumsilikatlösung und somit des Kondensationsgrades in diesem Bereich. Die Folge ist eine verbesserte mechanische und chemische Beständigkeit. Dehydratation, die Reaktion mit der Gesteinkörnungsoberfläche und die fortschreitende Karbonatisierung des Natriumsilikatbinders stehen bei Abbindereaktion in direkter Konkurrenz zueinander.

Eine Modifikation der Natriumsilikatlösung mit Natriumtrimetaphosphat hat eine Erhöhung des Kondensationsgrades des verfestigten Natriumsilikatbinders zur Folge. Natriumtrimetaphosphat und Gesteinskörnung stehen dabei in einer Konkurrenzsituation zueinander. Der Anteil, der durch Abbau der Trimetaphosphatstruktur entstehenden Ortho- und Oligophosphate, charakterisiert dabei den Abbaugrad der Metaphosphatstruktur und den pH-Wert der Porenlösung des Binders. Der Verbrauch der Alkalien der Natriumsilikatlösung für den Abbau der Metaphosphatstruktur erhöht die Wasserbeständigkeit mit Natriumtrimetaphosphat modifizierter Natriumsilikatmörtel. Der deutlich weniger alkalische Binder lässt keine Alkalikieselsäurereaktion erwarten.

Im Kontakt mit Natriumhydroxidlösung kommt es zur Zerstörung des Binders. Das rein silikatische Netzwerk des Binders ist in stark alkalischen Lösungen nicht beständig und wird durch diese gelöst. Die gute Beständigkeit im Kontakt mit hochkonzentrierten Säuren bleibt nahezu unverändert erhalten. Positiv auf die mechanische Beständigkeit der vollständig abgebundenen Probekörper wirken sich die verbessernden Verarbeitungseigenschaften des Frischmörtels in Folge der verflüssigenden Wirkung der Abbauprodukte des Natriumtrimetaphosphates aus.

Eine Modifikation der Natriumsilikatlösung mit Aluminiumtetrametaphosphat führt durch Reaktion beider Komponenten miteinander zur Bildung eines alumosilikatischen Netzwerkes. Die gleichmäßige Bereitstellung von Aluminat-Ionen über den Verlauf der gesamten Kondensationsreaktion des Binders führt dabei zur Ausbildung einer stöchiometrisch homogenen Binderzusammensetzung mit einem Verhältnis von Aluminat zu Silikat von nahe 1:1,5. Der Anteil der entstehenden Ortho- und Oligophosphate charakterisiert dabei einen deutlich niedrigeren pH-Wert der Porenlösung des Binders. Der Verbrauch der Alkalien der Natriumsilikatlösung für den Abbau der Tetrametaphosphatstruktur erhöht die Wasserbeständigkeit mit Aluminiumtetrametaphosphat modifizierter Natriumsilikatmörtel. Das alumosilikatische Netzwerk des aluminiumtetrametaphosphatmodifizierten Natriumsilikatbinders ist auch in stark alkalischen Lösungen weitgehend beständig. Die gute Widerstandsfähigkeit des Binders im Kontakt mit hochkonzentrierten Säuren bleibt trotz des Aluminates im Bindernetzwerk erhalten.

Die deutlich höhere Säurebeständigkeit wasserglasgebundener Mörtel im Vergleich zu traditionellen Bauwerkstoffen auf der Basis von Kalk und Zement ermöglicht eine Vielzahl sehr spezialisierter Anwendungsgebiete. Ein Optimierungsraum für eine anwendungsorientierte Zusammensetzung ergibt sich dabei im Zusammenwirken beider untersuchter Metaphosphate. Die Säurebeständigkeit des phosphatmodifizierten Natriumsilikatbinders limitiert den Zusatz von Aluminiumtetrametaphosphat nur geringfügig, so dass eine ausreichende Wasserbeständigkeit des Binders die Zugabemenge bestimmt. Durch Zusatz von Natriumtrimetaphosphat lassen sich Verarbeitbarkeit und mechanische Beständigkeit positiv beeinflussen.

Offen mit Blick auf eine technische Anwendung phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel bleibt die Beständigkeit des Binders in Dauertests zur chemischen Beständigkeit mit häufigen Belastungswechseln und im Verbund mit anderen Bauwerkstoffen. Von großer praktischer Bedeutung ist der niedrige pH-Wert der Porenlösung phosphatmodifizierter Natriumsilikatbinder und die daraus schlussfolgernde Beständigkeit einer beliebigen Gesteinskörnungen gegenüber schädigender Alkalikieselsäurereaktion.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ [43]	12
Abbildung 2: Polykondensationsverhalten der Kieselsäure (Gelformierung) nach [44]	14
Abbildung 3: Phasendiagramm im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ [43]	19
Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Trimetaphosphat- und des Tetrametaphosphatanions [67,65]	20
Abbildung 5: Chemische Zusammensetzung und Synthesebedingungen verschiedener Aluminiumphosphate [77,78]	22
Abbildung 6: Diffraktogramme der mit unterschiedlichem $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - Anteil modifizierten gesteinskörnungsfreien Natriumsilikatbinder	25
Abbildung 7: Quantifizierung des Phasenbestandes $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatbinder (Berechnungsbeispiel: 20 Ma.-% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - Zusatz)	27
Abbildung 8: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - Zusatz	29
Abbildung 9: $^{31}\text{P}$ MAS NMR - Spektrum und $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ CP MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ modifizierten Natriumsilikatbinders	31
Abbildung 10: $^{29}\text{Si}$ MAS NMR Spektren und die $^1\text{H} - ^{29}\text{Si}$ CP MAS - NMR Spektren eines mit 20 Ma.-% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ modifizierten und eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders	33
Abbildung 11: Diffraktogramme gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - Zusatz	35
Abbildung 12: Quantifizierung des Phasenbestandes $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatbinder (Berechnungsbeispiel: 20 Ma.-% $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ Zusatz)	36
Abbildung 13: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - Zusatz	39
Abbildung 14: $^{31}\text{P}$ MAS NMR - Spektrum und $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ CP MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-% $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ modifizierten Natriumsilikatbinders	40

Abbildung 15: $^{27}\text{Al}$ MAS NMR - Spektrum eines mit 20 Ma.-% $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ modifizierten Natriumsilikatbinders	41
Abbildung 16: $^{29}\text{Si}$ MAS NMR - Spektren und die $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR - Spektren eines mit 20 Ma.-% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ modifizierten, eines mit 20 Ma.-% $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ modifizierten und eines unmodifizierten Natriumsilikatbinders	42
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Struktur des Natriumtrimetaphosphates ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ ) und des Natriumtrimetaphosphatmonohydrates ( $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [80]	46
Abbildung 18: Abnahme des mit Röntgendiffraktometrie quantifizierten $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -Gehaltes in 200 ml einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) nach Zusatz von 0,4 Mol $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ in Abhängigkeit der Reaktionszeit	47
Abbildung 19: Gehalt an Phosphor und Silizium in der abzentrifugierten Restlösung in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) mit 0,4 Mol $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$	48
Abbildung 20: Gehalt an Phosphor und Silizium in der abzentrifugierten Restlösung in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) mit 0,4 Mol $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	49
Abbildung 21: Abnahme des durch Analyse der Phosphatkonzentration mittels ICP-OES in der Lösung ermittelten $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - Gehaltes im Vergleich zur Abnahme des mit Röntgendiffraktometrie quantifizierten $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - Gehaltes in Abhängigkeit der Reaktionszeit	50
Abbildung 22: Gehalt an auskondensiertem Silizium und berechneter Gehalt an in Lösung gegangenen Aluminium in Abhängigkeit der Reaktionszeit einer wässrigen Natriumsilikatlösung (1,2 Mol Na, 0,4 Mol Si) mit 0,4 Mol $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	51
Abbildung 23: Biegezugfestigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge	53
Abbildung 24: Druckfestigkeit phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge	54

Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Wasserglasbinderbrücke	57
Abbildung 26: REM - Aufnahmen der Bruchflächen $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatmörtel (Vergrößerung 0,05 k)	58
Abbildung 27: Natriumphosphatkristalle auf der Bruchfläche eines mit 20 Ma.-% $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ modifizierten Natriumsilikatmörtels	60
Abbildung 28: REM - Aufnahmen der Bruchflächen $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ modifizierter Natriumsilikatmörtel (Vergrößerung 0,05 k)	61
Abbildung 29: Detailaufnahmen der Bruchfläche eines mit 20 Ma.-% $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ modifizierten Natriumsilikatbinders (Vergrößerung 2 k)	63
Abbildung 30: Optischer Zustand phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel nach Belastung in 70 Ma.-% $\text{H}_2\text{SO}_4$ (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der Art der Phosphatkomponente und von der Phosphatzusatzmenge	66
Abbildung 31: Masseverlust phosphatmodifizierter Natriumsilikatmörtel nach Belastung in $\text{H}_2\text{O}$ und 10 Ma.-% $\text{NaOH}$ - Lösung (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der Phosphatzusatzmenge	68
Abbildung 32: Druckfestigkeit $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatmörtel ohne und nach Belastung in 70 Ma.-% $\text{H}_2\text{SO}_4$ und in $\text{H}_2\text{O}$ (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - Zusatzmenge	71
Abbildung 33: Druckfestigkeit $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatmörtel ohne und nach Belastung in 70 Ma.-% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in $\text{H}_2\text{O}$ und in 10 Ma.-% $\text{NaOH}$ - Lösung (6 Stunden, 100°C) in Abhängigkeit von der $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - Zusatzmenge	73
Abbildung 34: Normprismen der Auslagerungsproben nach einer Lagerungsdauer von 28 Wochen in einem Verteilerbauwerk der Kläranlage Nohra (Thüringen)	76
Abbildung 35: Normprismen der Auslagerungsproben nach einer Lagerungsdauer von 20 Monaten in einem Verteilerbauwerk der Kläranlage Nohra (Thüringen)	77

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Charakteristische Grenzwerte für die chemischen Expositionsklassen für Grundwasser nach DIN EN 206-1 .....	7
Tabelle 2: Empfohlene Grenzwerte für die Zusammensetzung und geforderte Mindesteigenschaften an Portlandzementbetone in chemischer belasteter Umgebung gemäß DIN EN 206-1 .....	7
Tabelle 3: Spezifische Oberfläche und Phasenbestand der zugesetzten Phosphate .....	24
Tabelle 4: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - Zusatz .....	28
Tabelle 5: Chemische Verschiebung im $^{29}\text{Si}$ NMR - Spektrum für mögliche Koordinationsformen der Baugruppen des Silikatanions [84,90,91] .....	32
Tabelle 6: Phasenbestand gesteinskörnungsfreier Natriumsilikatbinder in Abhängigkeit vom $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ – Zusatz .....	37
Tabelle 7: Kinetische Konstanten der Abbaureaktion des Phosphatringes der verschiedenen Metaphosphate in alkalischen Lösungen [67,113,101].....	45
Tabelle 8: Rohdichte, Reindichte, Gesamtporosität und offene Porosität $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatmörtel.....	55
Tabelle 9: Rohdichte, Reindichte, Gesamtporosität und offene Porosität $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ - modifizierter Natriumsilikatmörtel.....	56
Tabelle 10: Löslichkeit und pH-Wert der gesättigten Lösungen des Natriumkarbonates, des Natriumhydrogenkarbonates und des Natriumhydroxides [*109,#110,+111] .....	67
Tabelle 11: Löslichkeit und pH-Wert der gesättigten Lösungen verschiedener Natriumphosphate, Natriumkarbonate und des Natriumhydroxides [+111,#112,*113] .....	69
Tabelle 12: Bezeichnung und Zusammensetzung der ausgelagerten Vergleichsproben .....	75

## Quellenverzeichnis

---

- [1] N. Klose, Betonbauwerke in Abwasseranlagen, Tiefbau-Ingenieurbau-Straßenbau 27 (1985) 76-80
- [2] E. Bock, Biologische Korrosion, Tiefbau-Ingenieurbau-Straßenbau 26 (1984) 240-250
- [3] A. Attal et al., Biological mechanism of H<sub>2</sub>S formation in sewer pipes, Water Science and Technology 26 (1992) 907-914
- [4] S. Ehrich, Biogene Schwefelsäurekorrosion - Untersuchungen zur mikrobiellen Besiedlung und zur Beständigkeit zementgebundener Baustoffe, Dissertation Hamburg (1998)
- [5] J. Grabau, Untersuchungen zur Korrosion zementgebundener Materialien durch saure Wässer unter besonderer Berücksichtigung des Schwefelsäureangriffs, Dissertation Hamburg-Harburg (1994)
- [6] W. Kämpfer, M. Berndt, Estimation of service life of concrete pipes in sewer networks, Durability of Building Materials and Components 8, Vancouver (1999)
- [7] J. Hill et al., An experimental study of combined acid and sulphate attack of concrete, Cement & Concrete Composites 25 (2003) 997-1003
- [8] J. Monteny et al., Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete, Cement and Concrete Research 30 (2000) 623-634
- [9] K.Torii, M.Kawamura, Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack, Cement and Concrete Research 24 (2004) 361-370
- [10] E. Vincke et al., Influence of polymer addition on biogenic sulfuric acid attack of concrete, International Biodeterioration & Biodegradation 49 (2002) 283-292
- [11] W. Kämpfer u.a., Beständigkeit von Kanalauskleidungen und Beschichtungen gegenüber mechanisch-chemischen Belastungen, 11. Rohrbau Weimar (2002)

- 
- [12] G.J. Xiong et al, Sulphuric acid resistance of soluble soda glass-polyvinyl acetate latex-modified cement mortar, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 83-86
- [13] G.J. Xiong et al, Behaviour of water glass-polymer hybrid-modified mortars under flowing sulfuric acid solution environment, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 665-669
- [14] A. Beeldens et al., Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymer-modified mortars, *Cement & Concrete Composites* 23 (2001) 47-56
- [15] J. Monteny et al., Chemical and microbiological test to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1359-1365
- [16] N. De Belie et al., Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 2223-2236
- [17] H. Saricimen et al., Durability of proprietary cementitious materials for use in wastewater transport systems, *Cement & Concrete Composites* 25 (2003) 421-427
- [18] M. Schmidt u.a., Beton mit erhöhtem Widerstand gegen Säure und Biogene Schwefelsäurekorrosion, *Betonwerk + Fertigteil - Technik* 63 (1997) 64-70
- [19] A. Nadarajah, J. Richardson, Prevention and protection of sewerage systems against sulphide attack with references to experience in Singapore, *Progress in Water Technology* 9 (1977) 585-598
- [20] T. Bakharev, Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1607-1611
- [21] T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 658-670
- [22] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*, New York (1974)
- [23] T. Bakharev, Resistance of alkali activated slag concrete to alkali-aggregate reaction, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 331-334

- 
- [24] Z. Xie u.a., ASR Potentials of glass aggregates in water-glass activated fly ash and portland cement mortars, *Journal of materials in civil engineering* 15 (2003) 67-74
- [25] K. H. Cuny, *Silikat-, Wasserglas- und Keim'sche Farben*, Garmisch-Partenkirchen (1949)
- [26] H. Trillich, *Die Wasserglas- Anstrich- und Mal- Verfahren*, München (1929)
- [27] B. Butterling, *Wasserglas-Säurekitt: Untersuchungen über die Einwirkungen von organischen und anorganischen Acceleratoren auf die mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften eines aus quarzhaltigem Füllstoff und Natriumwasserglas bestehenden Säurekittes*, Dissertation Weimar (1962)
- [28] J. Hebst, *Möglichkeiten und Grenzen von Wasserglasbeton*, Dissertation Dresden (1969)
- [29] D. Junghans, *Säurebeständiger Wasserglasbeton*, Berlin (1964)
- [30] E.A. Klimanova, *Židkoe steklo v stroitel'stve*, Gosud. Izd. Literatry po Stroit. i Architektury USSR, Kiev (1959)
- [31] M.I. Babuškina, *Židkoe steklo v stroitel'stve*, Kartja moldovenjaské, Kišinev (1971)
- [32] A. Petzold, J. Ulbricht, *Feuerbeton und betonartige feuerfeste Massen und Materialien*, Leipzig/Stuttgart (1994)
- [33] S. Goberis et al., A refractory binder based on liquid glass and alumina cement, *Refractories and Industrial Ceramics* 43 (2002) 5-6 188-192
- [34] U. Hähnel, *Beitrag zur Beeinflussung des Festigkeitsverhaltens wasserglasgebundener Formstoffe durch eine physikalische und chemische Modifizierung der Natriumsilicatlösung*, Dissertation Freiberg (1982)
- [35] R. Döpp u.a., *Erweiterung des arbeitsplatz- und umweltfreundlichen Wasserglas-Formverfahrens zur Form- und Kernherstellung in Gießereien*, Abschlußbericht 01 VQ 934 A/1 Clausthal (1995)

- 
- [36] W. Tilch, H. Polzin, Entwicklung und Erprobung einer umweltverträglichen Formtechnologie mit Formstoffrückgewinnung zur Fertigung von hochwertigen Gussteilen aus Kupfer- und Gusseisenlegierungen, Abschlussbericht BMBF-Forschungsvorhaben Freiberg (2004)
- [37] P. Belouschek, J.U. Kügler, Wasserglasvergütete mineralische Dichtsysteme in der Deponietechnik, Wasser + Boden 45 (1993) 855-861
- [38] H.-J. Liao, R.H. Borden, R.J. Krizek, Microfine cement/sodium silicate grout, Geotechnical Special Publication Publication 30, Teil 1 (1992) 676-687
- [39] R. Kronabel, I. Schoenwald, Experience with an in-situ ground cementing using sodium aluminate water glass gel, 14. International conference on soil mechanics and foundation engineering, Hamburg, Vol. 3 (1997) 1697-1699
- [40] W. Hölzer, Die Bodenverfestigung feinkörniger, bindiger Böden durch Zusatz von Wasserglas-Soda-Gemischen = Untersuchungen an der Bodenfließgrenze, Dissertation Heidelberg (2000)
- [41] T. Rückwald, Grundlagenuntersuchungen an mit Wasserglas immobilisierten Rückständen aus der Müllverbrennung unter besonderer Berücksichtigung einer untertägigen Verbringung im Steinkohlenbergbau, Clausthal-Zellerfeld (1996)
- [42] W. Schultze u.a., Dispersions-Silikatsysteme, Renningen-Malmsheim, 1995
- [43] E.M. Levin et al., Phase diagrams for ceramists, The American Ceramic Society, Columbus/Ohio (1985)
- [44] R. K. Iler, The chemistry of silica, New York (1979)
- [45] E. Flemming, W. Tilch, Formstoffe und Formverfahren, Leipzig (1993)
- [46] H. Polzin, Untersuchungen zur Mikrowellenverfestigung von wasserglasgebundenen Gießereiformstoffen, Dissertation Freiberg (2000)
- [47] H. Schneider, Einige chemische und strukturelle Untersuchungen zum Wasserglas-CO<sub>2</sub>-Verfahren, Dissertation Clausthal (1990)

- 
- [48] K. E. L. Nicholas, The CO<sub>2</sub>-Silicate Process in foundries, Birmingham (1972)
- [49] Y. A. Owusu et al., Humidity resistance of sodium silicate-bonded sand cured with microwave energy, AFS Transactions (1980) 601-608
- [50] Y. A. Owusu, A.B. Draper, Inorganic additives improve the humidity resistance and shakeout properties of sodium silicate bonded sand, AFS Transactions (1981) 47-54
- [51] K. Dietz, K. Frank, Verfahren zur Herstellung säurefester Kittmassen, Patent DE 460 814 (1926)
- [52] K. Dietz, K. Frank, Verfahren zur Herstellung wasserfester säurebeständiger Wasserglaskitte, Patent DE 702739 (1938)
- [53] K. A. Poljakov, Nemetalličeskie chimičeski stojkie materialy, Gos. Nauč.-techn. Izd. Chim. Lit., Moskva (1952)
- [54] K. Dietz, K. Frank, Verfahren zur Herstellung von Säurebauten, Patent DE 460 814 (1933)
- [55] P. Jelinek, F. Mikšovský, Studium pojivové soustavy samovolné tuhoucích směsí s vodním sklem a cementy, Slevarenství 11 (1975) 3-4 90-94
- [56] M. Roberts, Self-hardening sodium silicate-bonded sands, The British Foundryman 66 (1973) 61-70
- [57] V. A. Denisov u.a., Issledovanie vzaimodejstvija ferrochromovogo šlaka i židkogo stekla v samotverdejuščich smesjach, Litejnoe proizvodstvo 12 (1976) 18-20
- [58] J. Ding et al., Study of hydration mechanism in the high alumina cement – sodium silicate system, Cement and Concrete Research 26 (1996) 799-804
- [59] S. Goberis, Influence of sodium silicate amount on the setting time and EXO temperature of a complex binder consisting of high-aluminate cement, liquid glass and metallurgical slag, Cement and Concrete Research 34 (2004) 1939-1941
- [60] F. Ellenrieder, Untersuchungen zur Erhöhung der Beständigkeit von Wasserglas-mörteln durch chemische Modifizierung, Diplomarbeit Weimar (2004)

- 
- [61] P. V. Krivenko, Role of alkalis in the formation of cement stone structure, Proceedings 15. Ibausil Bd.1, Weimar (2003) 0115-0126
- [62] BK Giuliani GmbH (BEKAPHOS), D-68520 Ladenburg, Dr.-Albert-Reimannstraße 2 (2004)
- [63] E. Rönsch u.a., Einfluss phosphatischer und oxidischer Zusätze auf die Viskosität von Wasserglaslösungen, Silikattechnik 26 (1975) 232-233
- [64] M. Zeyer et al.,  $^{17}\text{O}$  NMR of crystalline sodium trimetaphosphate, Phosphorus Research Bulletin 13 (2002) 275-278
- [65] U. Schülke, Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, Darstellung von Oktametaphosphaten,  $\text{M}_8^{\text{I}}[\text{P}_8\text{O}_{24}]$ , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 360 (1968) 231-246
- [66] E. Thilo, U. Schülke, Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, Über Metaphosphate die mehr als vier Phosphoratome im Ringanion enthalten, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 341 (1965) 293-307
- [67] E. Thilo, Zur Strukturchemie der kondensierten anorganischen Phosphate, Angewandte Chemie 77 (1965) 1056-1066
- [68] E. Thilo, R. Rätz, Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, Teil I, Die Konstitution des Natriumtrimetaphosphates  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 258 (1949) 33-57
- [69] Chemische Fabrik Budenheim Rudolf A. Oetker, D-55257 Budenheim, Rheinstraße 27, Datenblätter, Budenheim (2004)
- [70] P.C. Yates, Stable, homogeneous suspension of silicaphosphate composition and method of preparation, Patent US 3634286 (1972)
- [71] P.C. Yates, Composition comprising colloidal silica and a water-soluble phosphorus compound and articles prepared there from and process of preparing such articles, Patent US 3041205 (1972)

- 
- [72] S. Weber u.a., Verwendung von polymeren Aluminiumphosphaten in Putzformulierung, Patent DE 10113278 (2001)
- [73] H. Neises, Dry mixtures for producing acid-resistant cement and mortar compositions, Patent GB 1262162 (1984)
- [74] J. Ernst, H.-J. Semmler, Single-component alkali metal silicate cement composition, Patent DE 3327176 (1985)
- [75] V.A. Kopejkina, Technologija i svojstva fosfatnych materialov, Moskva (1974)
- [76] V.A. Kopejkina, Issledovanija ogneupornych i teploizoljacionnych fosfatnych materialov (technologija i swoistwa), Moskva (1987)
- [77] R. Giskow u.a., The variety of phosphates for refractory and technical applications by the example of aluminium phosphates, cfi/Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 81 (2004) E 27-31
- [78] T Kanazawa, Inorganic phosphate materials, Materials science monographs 52, Tokyo (1989)
- [79] Th. Staffel u.a., Polymere Aluminiumphosphate als Wasserglashärter, Farbe + Lack 108 (2002) 103-109
- [80] A. Durif, Crystal chemistry of condensed phosphates, New York (1995)
- [81] L. Pauling, J. Sherman, The crystal structure of aluminium metaphosphate,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ , Zeitschrift für Kristallographie 96 (1937) 481-487
- [82] R. Kriegel, A. Buchwald, Amorpher Anteil und Reaktivität von Flugaschen, Proceedings 15. Ibausil Bd.1, Weimar (2003) 977-987
- [83] E. Rönsch u.a., Chemische Modifizierung und Untersuchungsmöglichkeiten von Wasserglaslösungen als Bindemittel für Gießereiformstoffe, Gießereitechnik 27 (1988) 348-351
- [84] M. Feike, Zweidimensionale NMR-Spektroskopie an kristallinen und amorphen Phosphaten, Dissertation Mainz (1997)

- 
- [85] W.-D. Herzog, M. Messerschmidt, NMR-Spektroskopie für Anwender, Weinheim (1995)
- [86] M.F. Schulz, Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Strukturaufklärung mesostrukturierter Aluminiumphosphate, Dissertation Jena (2002)
- [87] M.J. Toplis, T. Schaller, A  $^{31}\text{P}$  MAS NMR study of glasses in the system  $x\text{Na}_2\text{O} - (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - y\text{P}_2\text{O}_5$ , Journal of Non-Crystalline Solids 224 (1998) 57-68
- [88] M. Zeyer et al.,  $^{17}\text{O}$  nuclear magnetic resonance study of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses, Journal of non-crystalline solids 311 (2002) 223-232
- [89] C.A. Fyfe et al., Characterization of  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  Polymorphs by  $^{23}\text{Na}$  MAS,  $^{23}\text{Na}$  MQMAS, and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Spectroscopy, Inorganic chemistry 38 (1999) 84-92
- [90] P.S. Singh et al. Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material, Cement and Concrete Research 34 (2004) 1943-1947
- [91] V.F.F. Barbosa et al., Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, International Journal of Inorganic Materials 2 (2000) 309-317
- [92] E. Rönsch u.a., Einfluss von Phosphaten auf das Kondensationsverhalten von Natronwasserglaslösungen, Silikattechnik 28 (1977) 274-275
- [93] E. M. Flanigen, H. Khatami, Infrared structural studies of zeolite frameworks, in Molecular sieve zeolites, American Chemical Society 101 (1971) 201-229
- [94] W. Wieker, Abbau des Tetraphosphates in wässrigen Lösungen mit und ohne Zusatz von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 355 (1967) 20-29
- [95] E. Thilo, R. Rätz, Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, Teil II, Über die Konstitution des Natriumtetrametaphosphates und Eigenschaften der Tetrphosphate, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 260 (1949) 255-266

- 
- [96] R. Dupree et al., Magic angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 112 (1989) 111-119
- [97] L. Zhang, H. Eckert, Multinuclear NMR studies on the sol-gel preparation of sodium aluminophosphate glasses, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 26 (2004) 132-146
- [98] M. Hunger, E. Brunner, *NMR Spectroscopy in Molecular sieves-Characterisation I*, Vol. 4, Berlin (2004)
- [99] H.G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular sieves – Structures and Structure Determination*, Vol.2, Berlin (1999)
- [100] P.S. Singh et al., Geopolymer formation processes at room temperature studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 392-402
- [101] A. Porzel u.a.,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopische Untersuchungen zum Verhalten von kondensierten Phosphaten in Wasserglaslösungen, *Zeitschrift Chemie* 18 (1978) 340-341
- [102] E. Rönsch, H. Scheller, Derivatographische und röntgenographische Untersuchungen von mit Natriumcyclophosphat modifizierten Natronwassergläsern, *Zeitschrift Chemie* 21 (1984) 129-130
- [103] U. Schülke, *Darstellung und Reaktionen des Pentameta- und Hexametaphosphates*, Dissertation Berlin (1965)
- [104] Th. Hagedorn, *Untersuchungen zur Beständigkeit silikatischer Beschichtungen auf der Basis von Wasserglasbindern*, Diplomarbeit Weimar (2005)
- [105] E. Ducke, Ch. Kaps, *Neue Entwicklungen bei der Herstellung von Blähgranulaten aus Altglas, Recycling '99*, Bauhaus-Universität Weimar (1999)
- [106] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Berlin (2002)
- [107] H.-D. Zellmann, Ch. Kaps, Chemically modified water glass binders for acid-resistance mortars, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 1369-1372

- 
- [108] R. Szostak, *Molecular sieves : principles of synthesis and identification*, London (1998)
- [109] J. D`Ans, E. Lax, R. Blachnik u.a., *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale Bd. 3*, Berlin u.a. (1998)
- [110] F. Ullmann, B. Elvers, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Bd. 12*, Weinheim u.a. (1993)
- [111] A. Willmes, *Taschenbuch der chemischen Substanzen: Elemente - Anorganika - Organika - Naturstoffe - Polymere*, Frankfurt a.M. (2001)
- [112] E. Pietzner, THERMPHOS International B.V. Wittenberg 2005 (persönliche Mitteilungen)
- [113] U. Schülke, *Darstellung und Reaktionen des Penta-, Meta- und Hexametaphosphates*, Dissertation Berlin (1965)