

Theoretische Modelle zur Beschreibung des Aggregationsprozesses von wässrigen Alkalisilikatsolen (Wasserglas) durch spezielle Gelinitiatoren zum Aufbau von stabilen silikatischen Schichtmaterialien

Dr.-Ing. Kai Schuch
aus Worms

Quelle: Kapitel 4.1.5, 4.5.2, 5.3.1, 5.3.2, 5.4.1, 7 aus:
Kai Schuch, „Steuerung des Aggregationsprozesses in wässrigen Alkalisilikatsolen durch spezielle Gelinitiatoren und moderate Wärmebehandlung zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung“, Bauhaus Universität Weimar, Dissertation, 2014.

1. Einleitung

Ziel der Arbeit war der Aufbau einer silikatischen Beschichtung auf Basis eines Wasserglasbinders, welche auf eine Faserzementplatte in Schichtdicken von größer zwei Millimetern aufgebracht wird. Eine solche Beschichtung mit hinreichender Säurebeständigkeit und der vorteilhaften Möglichkeit zu optischen Gestaltung ist eine Alternative zu organischen Beschichtungen und zur gebrannten Fliese.

Wasserglaslösungen bzw.- sole stellen eine Basiskomponente für eine derartige Beschichtung dar. Das Problem bei der anwendungssicheren und reproduzierbaren Ausführung einer silikatischen Beschichtung besteht darin, dass das Schichtmaterial mit den Komponenten Wasserglassol und mineralischer Füllstoff inhomogen und langzeitlich verfestigt, nicht wasserbeständig ist und dabei Spättrissbildungen und Ausschwitzeffekte zeigen kann. Durch saure Zusätze (Ester, Säuren, CO₂-Begasung) wird dabei gewöhnlich versucht eine Kieselsäurekondensation und somit eine schnellere Verfestigung zu erreichen, was wiederum zu Rissen in der Beschichtung führt. Um den Aufbau einer stabilen und dauerhaften Silikatbeschichtung auf Wasserglasbasis zu realisieren, wurde der Aggregationsprozess von zwei Kalium-Wassergläsern A und B anhand von modellhaften Theorien analysiert und durch Gelbildungsversuche, Eigenschafts- und Strukturuntersuchungen an Schichtmaterialien / -komponenten experimentell ein geeignetes Beschichtungsmaterial abgeleitet.

Dieser Artikel beschränkt sich auf die theoretischen Modelle, die Perkolations- und DLVO-Theorie, und die wesentlichen Ergebnisse.

2. Theoretische Aspekte

Die wässrigen Alkalisilikatlösungen sind Forschungsgegenstand bei feuerfesten Bindern für Wärmedämmmaterialien, Silikatfarben oder auch alumosilikatischen Bindern (Geopolymeren), wobei in dieser Arbeit Reaktionen mit nichtsilikatischen Komponenten zum Tragen kommen und dem Kalium-Wasserglas hinsichtlich verminderter Salzeffloreszenz verschiedentlich der Vorzug gegeben wird.

Das Kalium-Wasserglassystem ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$) zeigt mit wachsendem molarem Modul ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$: 1,0; 2,9; 3,9) fallende pH-Werte (pH: 13,0; 11,9; 11,4) und eine zunehmende Vorstrukturierung in Form von größeren Silikat-Clustern (Partikelgröße bis zum nm-Bereich) bzw. steigende Oligomer/Monomer-Verhältnisse ($n_{\text{O}}/n_{\text{M}}$: 13,8; 26,4; 27,2).

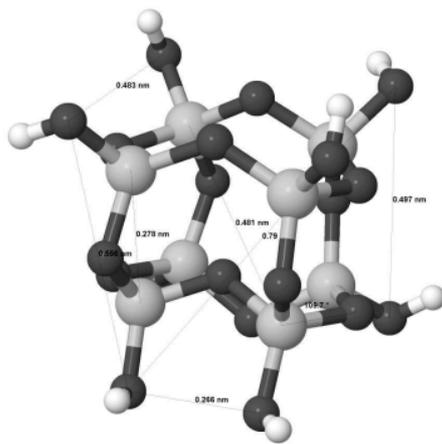


Abb. 1: kubisches Oktamer $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$

Zu den Grundbausteinen für den Aufbau oligomerer Silikatspezies mit Teilchen größer einem Nanometer gehört auch das kubische Oktamer, welches erstmals durch HOEBBEL und WIEKER [1] im Zusammenhang mit Übergangsmetallreaktionen beschrieben wird und in Abb. 1 entsprechend strukturellen Untersuchungen von SHOLIN et al. [2] dargestellt ist. An solchen Baustein bzw. Keimen kondensieren weitere Silikatspezies und bilden dann Kolloide.

Dabei sind in den Wasserglassolen die jeweiligen strukturellen Gleichgewichte durch Energiebarrieren um die Silikat-Cluster gegen spontane Zusammenlagerung elektrostatisch stabilisiert (Energiebarriere $\approx 0,075$ eV für $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}} = 2,9$). Die Aggregation der Silikatspezies unter Bindungsverknüpfung kann durch pH-Wert-Absenkung bzw. Modulerhöhung (saure Zusätze) oder auch durch Verminderung der Energiebarrieren (Salzzugaben) erreicht werden.

Wird die Energiebarriere soweit reduziert, dass anziehende Potentiale überwiegen können, dann führt jede Kollision von Silikationen zu einer Kondensationsreaktion bzw. Anlagerung.

Die Anlagerungswahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen liegt bei eins. Man spricht von einer diffusionskontrollierten oder schnellen Aggregation, der sogenannten diffusions-limitierten Aggregation (DLA). Die Geschwindigkeit dieser Aggregation wird nur von Diffusionsvorgängen bestimmt. Silikatteilchen, welche nun in Kontakt mit einem wachsenden

Aggregat kommen, lagern sich nach der DLA bevorzugt an der Peripherie an. Dadurch kommt es zu lockereren und aufgeweiteten Strukturen.

Werden sauer reagierende Verbindungen als Gelinitiator dem Wasserglas zugegeben und somit das stabilisierende Kaliumhydroxid verbraucht, so findet die Kondensation bevorzugt an einem weniger kondensierten Silikatspezies statt, wodurch solche feinverästelte Netzwerke zu erwarten sind. Dabei wird durch Säurezugabe das Zetapotential und somit die Stabilität des Alkalisilikatsols merklich abgebaut.

Anders verhält sich die Aggregation, wenn noch eine Energiebarriere im resultierenden Potentialverlauf, die nicht vollständig abgebaut wurde, vorhanden ist. Man spricht hier von reaktionslimitierter Aggregation (RLA). Muss eine Energiebarriere E_{max} überwunden werden, dann brauchen die annähernden Teilchen mehrere Anläufe bevor sie kondensieren. Die Bedingungen dafür sind im Inneren eines Netzwerkes mit nahen, häufigen Kontakten zu vielen Netzwerk-Teilstrukturen (Kollisionswahrscheinlichkeit) deutlich ausgeprägter als an der Peripherie. Die Konsequenz sind merklich kompaktere und dichtere Strukturen. Die Aggregation von wässrigen Silikatlösungen wurde bereits 1991 von WIJNEN untersucht [3].

Bei der RLA-Aggregation, die durch die Zugabe von geeigneten Salzen (1- und 2-wertigen Kationen) als Gelinitiatoren bewerkstelligt werden kann, wird die elektrostatische Energiebarriere der Wassergläser effektiv, aber nicht vollständig, abgebaut.

Die sich einstellende Geschwindigkeit lässt sich nicht sicher ableiten, muss aber bekannt sein, da langsam ablaufende reaktionslimitierte Aggregationen (RLA) Voraussetzung für die Bildung von kompakten, spannungsarmen, dichten und widerstandsfähigen Silikatnetzwerke sind. Eine dauerhafte, rissfreie und wasserbeständige Silikatbeschichtung ($d > 2,0$ mm) ist demzufolge nur zielsicher ausführbar, wenn die Wechselwirkungen von Wasserglassol (Modul), silikatischen Füllstoffen und dem Gelinitiator-Zusatz hinreichend bekannt sind.

Über die Perkolationstheorie wurde die Netzwerkbildung für die Start-Silikat-Cluster des Wasserglassols A ($n_{SiO_2}/n_{K_2O} = 3,9$; mittlere Clustergröße etwa 14 $SiO_{4/2}$ -Einheiten) und B ($n_{SiO_2}/n_{K_2O} = 2,9$; mittlere Clustergröße etwa 7 $SiO_{4/2}$ -Einheiten) modellhaft beschrieben („geometrische“ Aspekte).

Die Wirkung von Erdalkalisalzen auf die Energiebarriere E_{max} in der Gesamtwechselwirkungskurve der kolloidalen Silikatpartikeln der beiden Wasserglassole wurde über die DLVO-Theorie abgeschätzt (elektrostatische Aspekte).

3. Beschreibung des Gelverhaltens von Wasserglas durch die Perkolationstheorie

Durch die nachfolgenden theoretischen Betrachtungen für Wasserglas A und B wird die Gelbildung modellhaft durch Erhöhung der prozentualen Besetzung eines Gitters durch Punkte und somit die Anlagerung von Clustern an Ausgangsclustern, deren Anzahl und Größe sich aus den Wassergläsern ableiten lassen, simuliert. Der Gelpunkt wird dann durch ein zusammenhängendes Cluster, das sog. vollständige Cluster, welches die Ränder des Betrachtungsraumes verbindet, repräsentiert. Die Erhöhung der Besetzung des Gitters kann als Aggregation von Silikatteilchen oder auch als neue Bindung zwischen den Ausgangsclustern verstanden werden. Das vergleichende Ergebnis für Wasserglas A und B wird dadurch nicht verändert. Vor dem Gelpunkt sollen möglichst viele Silikatspezies an ein Cluster bzw. entstehendes Silikatnetzwerk angelagert werden. In diesem Bereich läuft die Netzwerkbildung spannungsarm ab. Für die vergleichende Simulation des Wasserglases A und B werden die mittleren Größen der Silikatbausteine und ihre Anzahl angesetzt. Da die Größenverteilung der Silikatspezies in den Wassergläsern nicht bekannt ist und es sich um eine vergleichende Untersuchung handelt, wird die Anzahl der mittleren Größe der Silikatbausteine aus der Masse an SiO_2 im jeweiligen Wasserglas berechnet.

Festlegung der Eingabeparameter im Perkulationsmodell:

Verwendeter Gittertyp: quadratisches Gitter

Jeder Gitterpunkt wird mit einem SiO_2 -Baustein besetzt.

Wasserglas A: mittlere Molmasse: $M_{\text{SiO}_2} = 810 \text{ g/mol}$ $M_{\text{SiO}_2} = 60 \text{ g/mol}$
→ mittlere Clustergröße S: $810 / 60 = 14$ (Clustergröße)
Anzahl der Silikatteilchen bezogen auf die mittlere Clustergröße S:
100 g Wasserglas enthalten: $m = 20 \text{ g SiO}_2$
→ $n_{\text{SiO}_2} = 20\text{g} / 810\text{g/mol} = 0,024 \text{ mol SiO}_2/100\text{g Wasserglas}$

Wasserglas B: mittlere Molmasse: $M_{\text{SiO}_2} = 420 \text{ g/mol}$
→ mittlere Clustergröße S: $420 / 60 = 7$ (Clustergröße)
Anzahl der Silikatteilchen bezogen auf die mittlere Clustergröße S:
→ 100 g Wasserglas enthalten: $m = 26 \text{ g SiO}_2$
 $n_{\text{SiO}_2} = 26\text{g} / 420\text{g/mol} = 0,062 \text{ mol SiO}_2/100\text{g Wasserglas}$

Wasserglas B besetzt bei einer mittleren Clustergröße von 7 auf einem Gitter $0,062 / 0,024 = 2,6$ mehr Plätze als Wasserglas A mit einer mittleren Clustergröße von 14.

Um nun die Besetzungsschritte bis zum Perkolationspunkt der beiden Wassergläser relativ zu einander zu bestimmen, werden beim Wasserglas A 1000 Gitterpunkte mit einer mittleren Clustergröße von 14 besetzt. Die besetzten Gitterpunkte beim Wasserglas B müssen um den Faktor 2,6 bei einer mittleren Clustergröße von 7 größer sein als beim Wasserglas A. Nur bei einer bestimmten prozentualen Besetzung ist nach Festlegung der besetzten Gitterpunkte eine bestimmte mittlere Clustergröße möglich. Über die so festgelegte prozentuale Besetzung, die besetzten Gitterplätze und mittlere Clustergröße ergibt sich die Größe des betrachteten Gitters. Bei Wasserglas B muss also das Gesamtgitter größer sein, als bei Wasserglas A, da eine mittlere Clustergröße von 7 bei einer 2,6-fach größeren Besetzung des Wasserglases B nicht im Gitter des Wasserglases A darstellbar wäre.

Durch die Erhöhung der Besetzung werden die Anlagerungen bzw. Aggregationsschritte simuliert. Programmbedingt sind bei der optischen Darstellung die Punkte bei einem kleineren Gitter größer dargestellt als bei einem größeren Gitter.

Eingabewerte am Startpunkt:

Tabelle 1: Eingabewerte Perkolation für Gelpunktbestimmung

	Wasserglas A	Wasserglas B
Besetzte Gitterplätze	1009	2600
Anzahl der endlichen Cluster	243	901
Mittlere Clustergröße S	14	7
Besetzung %	43	36

Ausgabewerte am Gelpunkt (Perkolationspunkt):

Tabelle 2: Ausgabewerte Perkolation für Gelpunktbestimmung

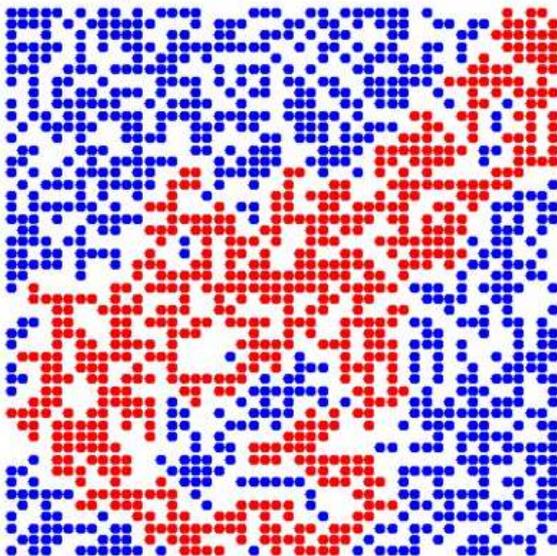
	Wasserglas A	Wasserglas B
Besetzte Gitterplätze	1345	4698
Anzahl der endlichen Cluster	91	137
Mittlere Clustergröße	104	9
Größe des vollständigen Clusters	599	4338
Besetzung %	58	64

Die Anzahl der endlichen Cluster reduziert sich bei Wasserglas A von 243 am Startpunkt auf 91 am Gelpunkt und bei Wasserglas B von 901 auf 137. Bereits nach der Anlagerung von 152 Clustern (243-91) kommt es bei Wasserglas A zu Gelbildung. Beim Wasserglas B müssen bis zum Gelpunkt bzw. Perkolationspunkt 764 (901-137) Cluster angelagert werden. Das Perkolationscluster ist bei Wasserglas B mit 4338 verbundenen Plätzen dadurch wesentlich ausgeprägter und dichter als beim Wasserglas A mit 599 Anlagerungen.

Betrachtet man die eingebrachten Punkte durch die Erhöhung der Besetzung des Gitters als Bindungen zwischen den Anfangsclustern, so ergibt sich für Wasserglas A die Größe des vollständigen Clusters am Perkolationspunkt zu 263 (599 – (1354-1009)) und für Wasserglas B zu 2240 (4338 –(4698-2600)).

Beim Wasserglas A wird nach einer prozentualen Erhöhung von 15% (58%-43%) der Besetzung der Perkolationspunkt erreicht. Beim Wasserglas B muss die prozentuale Besetzung um 28% (64%-36%) bis zum Perkolationspunkt erhöht werden. Dies bestätigt die schnellere Gelbildungsgeschwindigkeit von Wasserglas A in Triacetinversuchen. Das ausgeprägtere Perkolationscluster und die höhere prozentuale Besetzung bis zum Perkolationspunkt nach Abb. 2 beim Wasserglas B spiegelt die typischen Merkmale eines RLA-Mechanismus (kompaktere Silikatnetzwerke und langsamere Aggregationsgeschwindigkeit) wieder. Das kompaktere Silikatnetzwerk des Wasserglases B dürfte zu einer höheren mechanischen Festigkeit und einem geringeren Schwindmaß führen.

Cluster (rot) am Perkolationspunkt von Wasserglas A



Cluster (rot) am Perkolationspunkt von Wasserglas B

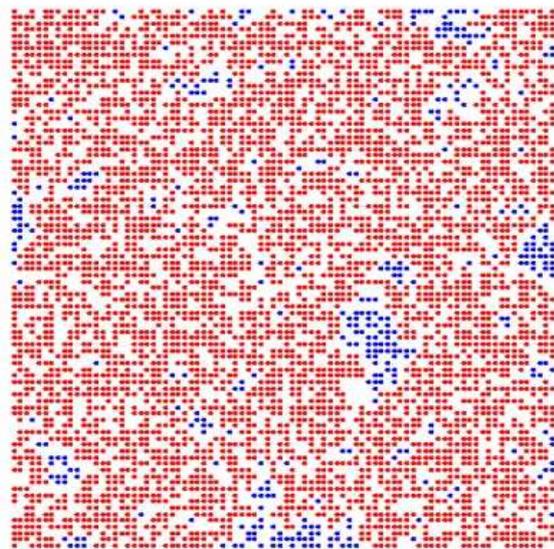


Abb. 2: Cluster von Wasserglas A und Wasserglas B am Perkolationspunkt

Unabhängig von dem gebildeten Netzwerk, also ob eine kompakte oder eher feinverästelte Struktur vorliegt, kommt es beim Wasserglas A nach wenigen Gitterbesetzungen zur Gelbildung, die z.B. durch zweiwertige Ionen eingeleitet werden kann.

Wasserglas A baut also schon sehr früh Steifigkeit auf und hat noch sehr viel Wasser im Netzwerk. Die Wasserabgabe erfolgt hauptsächlich nach der Gelbildung, wo sich der Elastizitätsmodul des Systems bereits entwickelt hat. Dadurch werden in einem

Beschichtungsmaterial hohe Spannungen aufgebaut. Nach der Perkolationsstheorie muss sich das Wasserglas A stärker verformen. Dies kann bei behinderten Verformungen, z.B. durch Haftung auf einem Substrat, zu Überschreitung der Zugfestigkeiten führen. Bei einer geringeren zu erwartenden mechanischen Festigkeit ist daher die Gefahr der Rissbildung in einer Silikatbeschichtung beim Wasserglas A höher.

Wasserglas B enthält von Anfang an weniger Wasser als Wasserglas A und kann mehr Wasser vor dem Perkolationspunkt, also dem Gelpunkt, abgeben. Die Merkmale eines RLA-Mechanismus, d.h. langsamere Gelbildungsgeschwindigkeit und ein dichteres Silikatnetzwerk am Gelpunkt, sind beim Wasserglas B im Vergleich zum Wasserglas A ausgeprägter. Dadurch hat sich auch durch die Modellrechnung das vorteilhafte Verhalten des Wasserglases B für eine Silikatbeschichtung bestätigt.

Das Wasserglas B zeigt entsprechend nach säure-initiiertes Aggregation (Triacetin) eine geringere Gelbildungsgeschwindigkeit $\Delta(n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Ac}})/\Delta t = 0,18 \text{ min}^{-1}$ im Vergleich zum Wasserglas A ($0,40 \text{ min}^{-1}$), wodurch beim ersteren das Merkmal eines RLA-Mechanismus aufgezeigt wird.

Setzt man die Gelbildungsgeschwindigkeiten von Wasserglas A und Wasserglas B in Verhältnis, dann folgt auf die $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten bezogen:

$$\text{Wasserglas A / Wasserglas B} = 2,2$$

Die Gelbildungsgeschwindigkeit des Wasserglases A ist um den Faktor 2,2 bezogen auf die $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten größer als beim Wasserglas B, was einerseits durch die Startgröße der Silikatspezies bedingt ist und andererseits jedoch auch verschiedenartige Netzwerkbildungsprozesse impliziert. Durch die schnellere Gelbildung beim Wasserglas A ist das Merkmal eines DLA-Mechanismus, d.h. schneller ablaufende Aggregation und weniger kompakte Silikatnetzwerke am Gelpunkt, ausgeprägter als beim Wasserglas B.

Die Merkmale des vorteilhaften RLA-Mechanismus im Vergleich zum DLA-Mechanismus sind beim Wasserglas B also ausgeprägter als beim „schnelleren“ Wasserglas A. Für das Wasserglas B kann also eine deutlich größere Anzahl an erforderlichen Perkolationschritten und ein dichteres Perkolationsmuster bis zum Perkolationspunkt (Gelpunkt) im Vergleich zu Wasserglas A ausgewiesen werden.

Die Wirkung von Erdalkalisalzen auf die Energiebarriere E_{max} in der Gesamtwechselwirkungskurve der kolloidalen Silikatpartikeln der beiden Wasserglassole wird nachfolgend über die DLVO-Theorie abgeschätzt (elektrostatische Aspekte).

4. Einfluss von Neutralsalzen auf die Energiebarriere von Wassergläsern (DLVO-Theorie)

Bei der Beurteilung der Aggregation von Wassergläsern sind neben den Stabilitätsuntersuchungen an den Wassergläsern A und B im Hinblick auf „geometrische“ Aspekte (Perkolationstheorie) und Veränderung der Gleichgewichte (Triacetin) auch die elektrostatischen Aspekte (DLVO-Theorie) zu berücksichtigen.

Die Bewertung von verschiedenen Salzzugaben auf den Potentialverlauf und somit die Stabilität von Wassergläsern erfolgt über die DLVO-Theorie.

Als Gelinitiator soll ein Salz mit einem zweiwertigen Kation zum Einsatz kommen, welches in Wasser sich neutral verhält. Salze, die in Wasser basisch reagieren, haben einen Einfluss auf das Säure-Base-Gleichgewicht und das Zetapotential der Wassergläser und leiten, wie die Säuren, auch Aggregationen zu feinverästelten Silikatnetzwerken mit anschließend ausgeprägten Reifungsprozessen ein. Zusätzlich wird die Löslichkeit von Hydroxidverbindungen im alkalischen Milieu der Wassergläser reduziert.

Der Einfluss von Neutralsalzen als Gelinitiator auf die Stabilität der Wassergläser soll aus der DLVO-Theorie abgeleitet werden (elektrolytische Aspekte). Abhängig von der Löslichkeit und der Ladung des Salzes wird die Stabilität der Wassergläser dabei moderat herabgesetzt. Mit der DLVO-Theorie wird die Energiebarriere und somit die veränderte Stabilität der Wassergläser bei Salzzugabe berechnet. Durch die DLVO-Betrachtungen sollen der theoretische Löslichkeitsbereich und die Ladung eines Salzes bestimmt werden, bei dem die Energiebarriere zur Einleitung einer Gelbildung effektiv abgesenkt, aber nicht vollständig aufgehoben wird. Dadurch sollten kompakte Netzwerke nach den Merkmalen eines RLA-Mechanismus gebildet werden. Ob neben der Löslichkeit und Wertigkeit von Salzen, den Partikeldurchmesser und die Stabilität der Ausgangswassergläser weitere Effekte, die von der DLVO Theorie abweichen, eine Rolle bei Gelbildung der Wassergläser spielen, wird praktisch dann durch die Untersuchung der Festigkeitsentwicklungen von Silikatformulierungen hinterfragt.

Bei einer wirksamen, aber nicht vollständigen Reduktion der Energiebarriere entstehen kompakte Silikatnetzwerke bei der Aggregation der Silikatspezies. Wird dagegen die Energiebarriere aufgehoben, bilden sich feinverästelte Silikatnetzwerke durch schnell ablaufende Aggregationen. Diese Unterschiede in der Aggregation machen sich in unterschiedlichen Gelbildungsgeschwindigkeiten bemerkbar. So konnten über die experimentellen (Triacetin) und theoretischen (Perkolation) Voruntersuchungen an den Wassergläser A und B bereits Unterschiede in der Geschwindigkeit der Gelbildung herausgearbeitet werden.

Für das vorteilhaftere Wasserglas B wird nun durch die DLVO-Theorie die Wirkung von verschiedenen Salzzusätzen auf die Energiebarriere beurteilt. Die theoretischen Ergebnisse werden anschließend durch Messungen der Steifigkeitsentwicklung durch Ultraschall und durch Mischversuche direkt an Wasserglasformulierungen hinterfragt. Bei einer DLA-Aggregation ist dabei eine sehr schnell ansteigende Festigkeitsentwicklung der Formulierung zu erwarten. Bei einer RLA-Aggregation ist ein langsam und stetig ansteigender Aufbau der Festigkeit zu vermuten.

Um die Wirkung von Salzzugaben auf den Aggregationsprozess zu bewerten, werden verschiedene Gesamtwechselwirkungskurven durch Variation der Löslichkeit der Kationen nach der DLVO-Theorie berechnet. Aus den Ergebnissen der Berechnungen wird geklärt, welche theoretische Löslichkeit ein einwertiges und zweiwertiges (dreiwertiges) Kation höchstens haben darf, damit die Energiebarriere E_{max} für das Wasserglas B nicht vollständig aufgehoben wird. Über die berechnete Löslichkeit und aus den theoretischen Vorüberlegungen wird dann ein Salz festgelegt. Dieses Salz stellt einen geeigneten Gelinitiator zur Einleitung einer Aggregation nach dem RLA-Mechanismus dar.

Die resultierende Gesamtwechselwirkungskurve E_I wird aus abstoßenden (E_R) und anziehenden (E_A) Energien über die nachfolgenden Gleichungen berechnet [4]. Auf die detaillierte Herleitung wird in dieser Arbeit verzichtet:

$$\text{Gesamtwechselwirkungsenergie: } E_I = E_A + E_R. \quad (1)$$

$$\underline{\text{Abstoßendes Potential:}} \quad E_R = \frac{64 \cdot \pi \cdot d / 2 \cdot C_{\text{Zusatz}} \cdot N_A \cdot k_B \cdot T \cdot \Gamma^2}{\kappa^2} \cdot \exp(-\kappa \cdot a) \quad (2)$$

$$\text{mit } \Gamma = \tanh \left[\frac{z \cdot e \cdot \Psi}{4 \cdot k_B \cdot T} \right] \quad (3)$$

$$\kappa = \frac{1}{\delta_K} = \sqrt{\frac{e^2 \cdot N_A \cdot C_{\text{Zusatz}} \cdot z^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T}} \quad (4)$$

C_{Zusatz} in [mol/l] stellt die Löslichkeit (in Wasser) eines zugebenen Kations dar. Durch z wird die Ladungszahl des jeweiligen Kations des Salzes berücksichtigt. Das Wasserglas B definiert sich in der Gleichung über das Zetapotential und den Partikeldurchmesser. Das Zetapotential der Silikatspezies ist eine Funktion des pH-Wertes. Bei Wasserglas B mit einer MVZ = 2,9 und einem pH-Wert von 11,9 beträgt das Zetapotential ca. - 68 mV [5] vor.

Ψ	Sternpotential näherungsweise gleichgesetzt mit Zetapotential: - 68	[mV]
d	Partikeldurchmesser: 1,0	[nm]
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl des Dispersionsmittels Wasser: 80	[-]
A	Variabler Abstand der Silikateilchen	[m]
k_B	Boltzmannkonstante: $k_B = 8,618 \cdot 10^{-5}$	[eV/K]
N_A	Avogadrokonstante: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$	[1/mol]
E	Elementarladung: $e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$	[As]
ϵ_0	absolute elektrische Feldkonstante: $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$	[As/Vm]

Anziehendes Potential:
$$E_A = \frac{-H \cdot r}{12 \cdot a} \quad (5)$$

H ist eine von den Teilchen und dem Dispersionsmittel abhängige Materialkonstante und heißt Hamaker-Konstante. Sie beschreibt die Stärke der Kraftwirkung zwischen zwei Körpern. Bei der Berechnung nach der DLVO-Theorie wird für die Hamaker-Konstante beim Dispersionsmittel Wasser der Wert 0,106 eV angesetzt [6]. Um die Gesamtwechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes zu erhalten, wird der Abstand zweier Silikateilchen kontinuierlich verkleinert. Die Veränderung der Gesamtwechselwirkungsenergie bei unterschiedlicher Kationenlöslichkeit von Salzzusätzen und Abständen der Teilchen werden als Kurven dargestellt.

In Abb. 3 ist die Gesamtwechselwirkungskurve für das ausgewählte Wasserglas B ohne Zugabe von Salzen dargestellt. Wir haben eine ausgeprägte Energiebarriere. Mit einem angesetzten Zetapotential von -68 mV ist die Wasserglaslösung gut stabilisiert. Die Energiebarriere hat einen Wert von $E = 0,076$ eV und liegt unterhalb der Bindungsenergie einer Si-O-Bindung mit $E = 4,6$ eV [7].

Zu dieser Wasserglaslösung wird nun ein Salz mit einem zweiwertigen Kation hinzugegeben, dessen Kationenlöslichkeit 0,022 mol/l beträgt. Durch diese Salzzugabe wird die Doppelschicht reduziert und somit die abstoßende Energie. Wie aus der Abb. 4 zu erkennen ist, kommt es zu einer deutlichen Reduktion der Energiebarriere um über 60%.

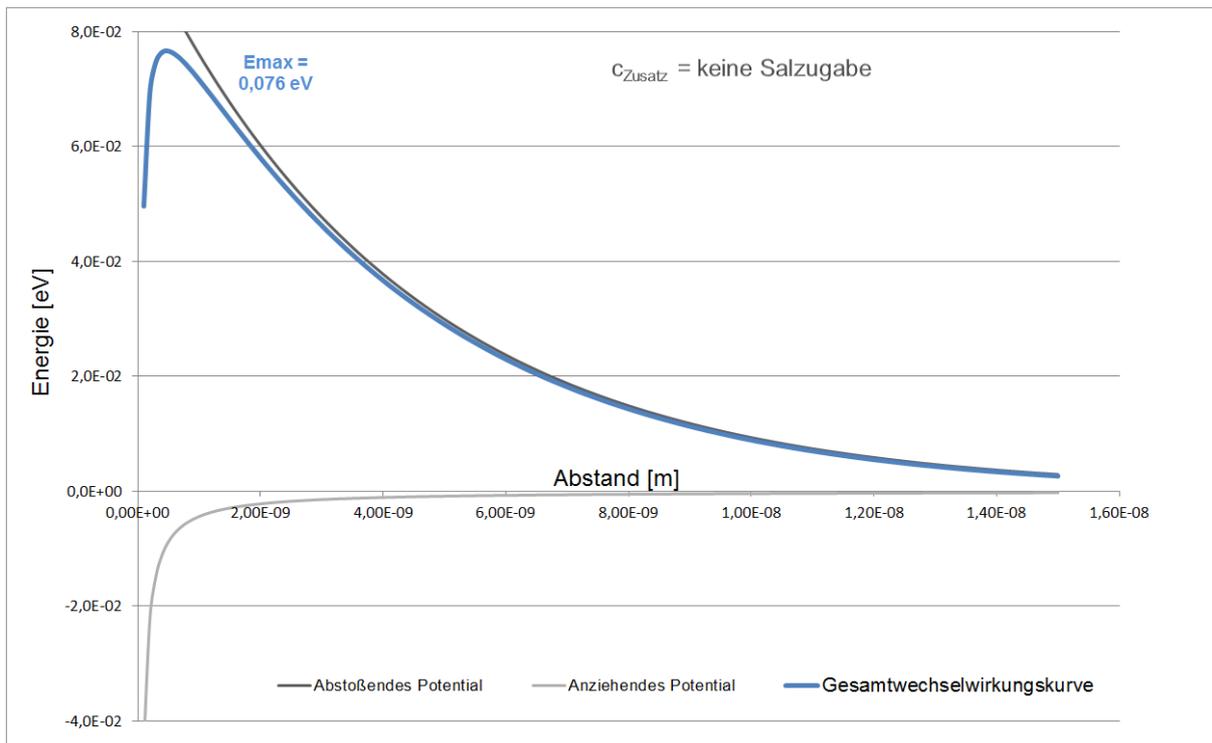


Abb. 3: Resultierende Wechselwirkungskurve des Wasserglases B

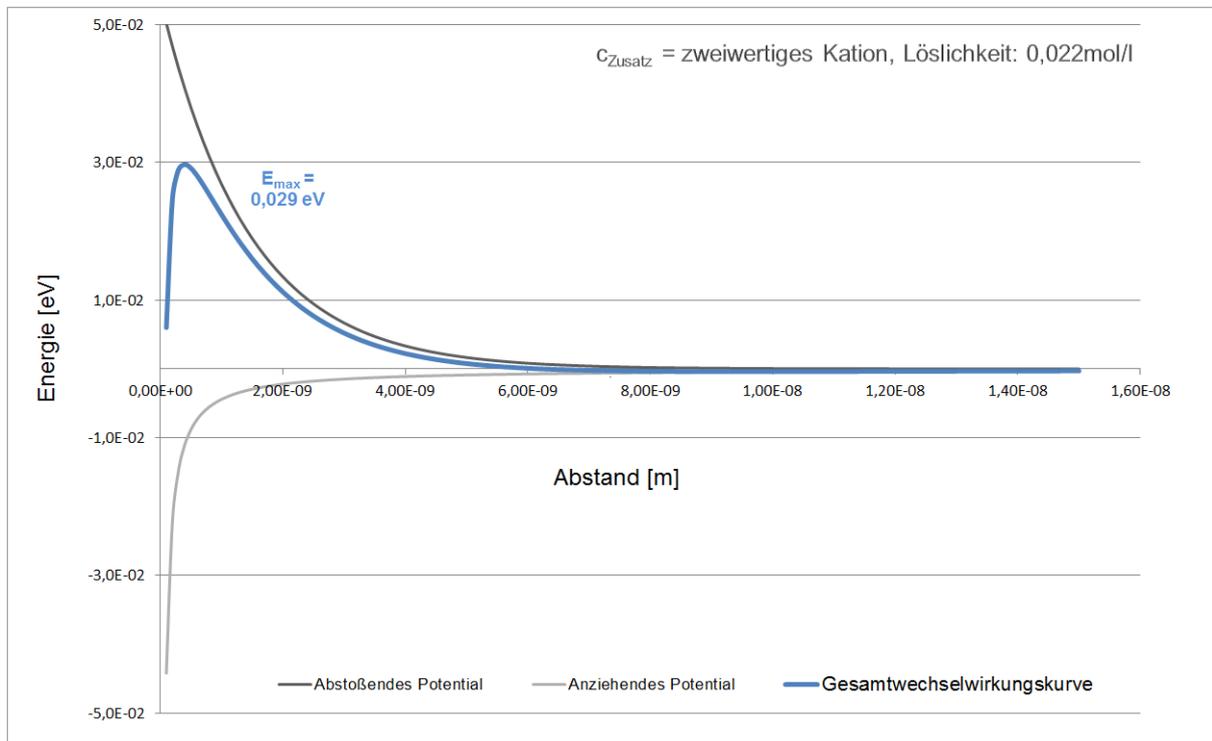


Abb. 4: Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve von Wasserglas B nach Zusatz eines zweiwertigen Kations mit $c_{Zusatz} = 0,022 \text{ mol/l}$

Die Höhe der Energiebarriere nach dieser Salzzugabe entspricht einem Zetapotential von ca. -30 mV einer Wasserglaslösung ohne Salzzugabe. Bei einer solchen Wasserglaslösung

befindet man sich an der Schwelle zu Aggregation, wodurch langsam ablaufende RLA-Aggregationen initiiert werden. Eine solche Wasserglaslösung ist demnach nicht mehr stabil und es finden Kondensationsreaktionen zu kompakten Silikatnetzwerken statt.

Wird nun ein Salz mit einer noch höheren Löslichkeit des Kations zugegeben, dann reduziert sich die Energiebarriere weiter. Um die Wirkungen und Verhältnisse von Salzzusätzen als Gelinitiatoren in Bezug auf ihre Ladung und Löslichkeit aufzuzeigen, wird in den nachfolgenden Gesamtwechselwirkungskurven der Grenzzustand dargestellt, bei dem die Energiebarriere durch den Zusatz gerade vollständig abgebaut wurde ($E_{\max} \approx 0$). Ab dieser Löslichkeitsgrenze wird die Silikatnetzwerkbildung bzw. Aggregation ausschließlich nach den Merkmalen des DLA-Mechanismus geprägt. Die Folgen müssen Rissbildungen in Beschichtungsmaterialien durch eine schneller ablaufende Aggregation und Bildung weniger kompakter und somit widerstandsfähige Silikatnetzwerke sein.

Bei einer Löslichkeit von 0,9 mol/l eines zweiwertigen Kations als Salzzusatz wird nach Abb. 5 die Energiebarriere bei dem mittelmoduligen Wasserglas B vollständig abgebaut.

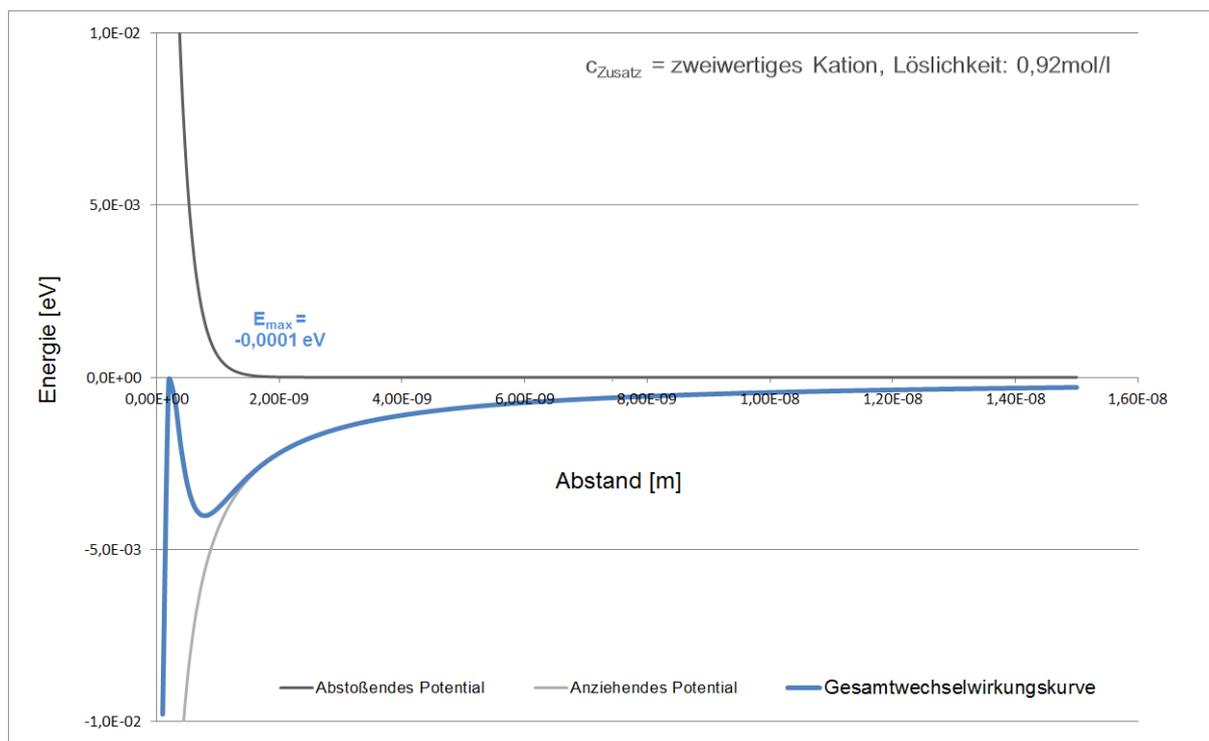


Abb. 5: Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve von Wasserglas B nach Zusatz eines zweiwertigen Kations mit $C_{\text{Zusatz}} = 0,92 \text{ mol/l}$

Um auch die Löslichkeitsgrenzen von Alkalisalzen mit einwertigen Kationen als Gelinitiator vergleichend einzustufen, ist in Abb. 6 die entsprechende Gesamtwechselwirkungskurve für $E_{\max} \approx 0$ dargestellt. Einwertige Kationen reduzieren die Energiebarriere wenig wirksam. So wird erst bei einer Löslichkeit des einwertigen Kations von 11 mol/l die Energiebarriere des

Wasserglases B auf $E_{\max} \approx 0$ herabgesetzt. Bei einem dreiwertigen Kation liegt die theoretische Löslichkeit des Kations für $E_{\max} \approx 0$ beim Wasserglas B bei 0,13 mol/l.

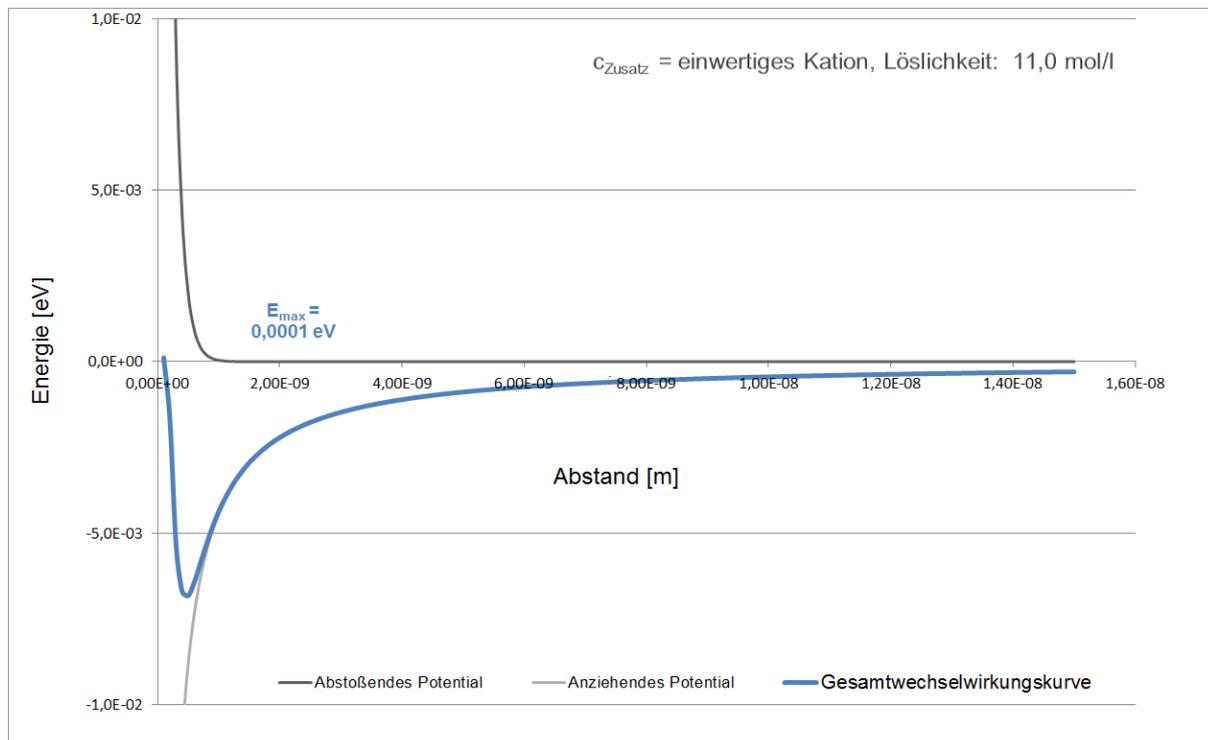


Abb. 6: Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve von Wasserglas B nach Zusatz eines einwertigen Kations mit $C_{\text{Zusatz}} = 11,0 \text{ mol/l}$

Durch die Carbonatisierung des stabilisierenden Kaliumhydroxids im Laufe der Lagerhaltung kommt es zu einer Veränderung des Molverhältnisses und des Zetapotentials. Dies führt zu Kondensationsreaktionen und somit zur Aggregation der Kieselsäure und einer weiteren Vergrößerung des Oligomer/Monomer-Verhältnisses (n_O/n_M). Dies lässt sich einfach dadurch nachvollziehen, dass man die Viskositätsveränderung der Wassergläser A und B, welche in einem geschlossenen Plastikgebilde gelagert sind, über ein Jahr misst. So steigt bei der Wasserglaslösung des Typs A die Viskosität von 20 mPa*s auf ca. 80 mPa*s innerhalb eines Jahres an, bei der Wasserglaslösung des Typs B von ca. 50 mPa*s auf 60 mPa*s.

Die Unterschiede der beiden Wassergläser sind in den Molverhältniszahlen und somit in der Konzentration des stabilisierenden Kaliumhydroxides und in den experimentell und theoretisch ermittelten unterschiedlichen Gelbildungsgeschwindigkeiten begründet. Dies muss bei einer gezielten Gelbildung, z.B. über die Veränderung der Gelbildungsgeschwindigkeiten (Eichkurven mit Triacetin), berücksichtigt werden.

Eine effektive Absenkung der Energiebarriere beim Wasserglassol B von 0,075 eV auf 0,03 eV kann durch ein Erdalkalisalz mit einer Löslichkeit von ca. $L = 0,02 \text{ mol/l}$ (zweiwertiges Kation) erreicht werden.

5. Experimentelle Ergebnisse im Hinblick auf die Theorien

Die durch die Perkolations-theorie ermittelte merklich schneller ablaufende Aggregation des Wasserglases A im Vergleich zum Wasserglas B im Schichtmaterial wurde durch Steifigkeitsuntersuchungen mit Ultraschall und durch Viskositätsmessungen bestätigt.

Ebenso erreichen Silikatformulierung mit dem Wasserglas B unter Verwendung zweiwertigen Kations als Gelinitiators (siehe unten) höhere Biegezug- und Druckfestigkeiten, eine größere Oberflächenhärte bei einer gleichzeitig geringeren Schwindverformung und längeren Verarbeitungszeiten als die Silikatformulierung aus den Wasserglas A.

Die zeitlichen Verläufe der Steifigkeits- und Festigkeitsentwicklungen von verschiedenen Formulierungen aus dem Wasserglas B (45 ma.-%) und dem Quarzmehl QM (55 ma.-%) mit jeweils unterschiedlichen Erdalkaliensalzen als Zusätze (5 ma.-%) wurden durch Ultraschallmessungen verfolgt und bestätigten die Betrachtungen nach der DLVO-Theorie dahin, dass mit fallender Löslichkeit ein zunehmendes langsames Ansteifen mit gleichmäßigeren Verlauf stattfindet. Abweichungen gab es bei $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Bei $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ war nach der DLVO Theorie keine Steifigkeitsentwicklung der Silikatformulierung zu erwarten, welche jedoch im Ultraschall festgestellt wurde. Dies könnte ein Hinweis sein, dass die Phosphationen in das Silikatnetzwerk eingebaut werden, was zu einer quasi-Modulerhöhung und somit schnelleren Festigkeitsentwicklung führt. Dadurch wird eine Gelierung (Salzzugabe + pH-Wert > 7) initiiert. Beim Calciumsulfat wurde beim Dihydrat eine frühere Steifigkeitsentwicklung als beim Anhydrit beobachtet, was in der unterschiedlichen Auflösekinetik der beiden Calciumsulfate begründet sein dürfte.

Für CaSO_4 (Anhydrit; $L \approx 2,7 \text{ g/l}$; bezeichnet als Gelinitiator KS) wird ein für den Einsatz als Gelinitiator optimales Verhalten (Gelzeit 7 bis 10 min) gefunden. Auf dieser Grundlage wurde nach der Überprüfung des Verarbeitungs- und Ansteifungsverhaltens die Zusammensetzung für eine geeignete Silikatbeschichtung aus dem Wasserglassol B (45 ma.-%) und dem Füllstoff Quarzmehl QM (55 ma.-%) mit einem Zusatz des Gelinitiator KS von 3 ma.-% festgelegt. Die Silikatbeschichtung ist auf einer Faserzementplatte reproduzierbar applizierbar, dauerhaft und erreicht bereits nach einem Tag eine Oberflächenhärte von 70 Shore-D, welche im Bereich der Oberflächenendfestigkeiten von Epoxydharzbeschichtungen liegt. Die Wasserbeständigkeit entwickelt sich bei einer Beschichtungsstärke von ca. fünf

Millimeter und einer Verarbeitungszeit von ca. 7 min innerhalb der ersten 12 Tage unter Normklima. Dieser Zeitraum kann durch eine gemäßigte Wärmebehandlung in einem Bereich von 80 bis 100 °C auf 2 bis 3 Tage verkürzt werden. Die Biegezugfestigkeiten des Schichtmaterials liegen nach 28 Tagen bei 10 N/mm² und die Druckfestigkeiten bei 27 N/mm².

Um die Wirkungen der einzelnen Schichtkomponenten näher zu charakterisieren, wurden das Schichtmaterial und Mischungen von Komponenten mit verschiedenen Methoden untersucht. Teilweise erfolgte eine moderate Wärmebehandlung zur erzwungenen Feuchteminderung. Nach 20 Tagen Lagerung der Silikatbeschichtung zeigten thermoanalytische Messungen Entwässerungen (30 bis 40°C / 100 bis 160 °C), eine CO₂- und H₂O-Abspaltung aus bereits gebildeten KHCO₃ (ca. 200 °C) und einen ausgeprägten endothermen Peak bei 575 °C, der für eine quarzprungähnliche Strukturumwandlung spricht. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung belegt die dominante kristalline Phase Quarz, neben etwas Arcanit (K₂SO₄) und Anhydrit (CaSO₄). Wesentliche amorphe Anteile sind nicht nachweisbar, was durch die IR-Spektroskopie gestützt wurde.

Eine moderate Wärmebehandlung (100 °C, 2 bis 12 h) des Wasserglassols B zeigt thermoanalytisch keine nennenswerten Veränderungen, dagegen ist thermoanalytisch nach einer Hochtemperatur-Behandlung bei 1000 °C (3h) eine Glastransformationstemperatur (T_g = 465 °C, glasig, röntgenamorph) nachweisbar. Mischungen des Wasserglassols B (95 ma.-%) und des Gelinitiators KS (5 ma.-%) dagegen weisen nach moderater Wärmebehandlung (100 °C, 12h) mit zunehmender Behandlungszeit in thermoanalytischen Messungen verminderte Wasserabgaben, sinkende Glastransformationstemperaturen (T_g: 440 bis 375 °C) und einen ausgeprägten endothermen Peak bei 585 °C aus. Die Röntgendiffraktometrie bestätigt die amorphen Anteile, neben etwas Arcanit, während bei der IR-Spektroskopie Silikatbanden gefunden wurden, die auf höher kondensierte Silikatspezies hindeuten und eine Übereinstimmung mit der Bandenlage (insbesondere bei 621 cm⁻¹) von Cristobalit haben. Der Gelinitiator KS hat im Wasserglassol B eine die Netzwerkbildung initiiierende und damit eine binderfördernde Wirkung. Das Quarzmehl QM hat vorzugsweise die Funktion eines Füllkörpers, an dessen Oberfläche das durch den Gelinitiator KS zunächst gebildete amorphe Silikatnetzwerk weitgehend kristallisiert. Eine Mischung von Quarzmehl QM (45 ma.-%) und Wasserglas B (55 ma.-%) -ohne den Gelinitiator KS- zeigt thermoanalytisch nach moderater Wärmebehandlung (100, 12h) einen ausgeprägten Dehydroxylierungsbereich (380 bis 460 °C), welcher auf weniger kompakte Silikatnetzwerke mit einer hohen Wasserbindung in Form von Silanolgruppen hindeutet.

Die Dauerhaftigkeit, Stabilität und Rissfreiheit der Silikatbeschichtung (Wasserglas B mit Modul n_{SiO₂}/n_{K₂O}: 2,9) bestätigten sich auch durch langzeitliche Lagerungsversuche (bis 1

Jahr). Im Gegensatz dazu waren an Schichten nachteilige Erscheinungen wie Frührissbildungen bei Verwendung des schneller aggregierenden Wasserglas A mit $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$: 3,9 festzustellen. Ebenso wiesen Beschichtungen, die mit dem deutlich weniger vorstrukturierten, niedrigmoduligen Wasserglas C ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$: 1,0) hergestellt wurden, Spättrissbildungen mit Auschwitzeffekten (Salzeffloreszenz) auf. Das Wasserglas C wurde in diesem Artikel nicht näher betrachtet.

Durch die Realisierung einer hinreichend langsam ablaufenden reaktionslimitierten Aggregation (RLA) ist der Aufbau von dauerhaften, rissfreien und frühwasserfesten Silikatbeschichtungen, nach moderater Wärmebehandlung, unter Verwendung des geeigneten Wasserglases B und des Gelinitiators KS und unter spezifischer Abstimmung der Verarbeitungszeiten, der Gelbildungsgeschwindigkeiten und Gelinitiatormenge praktisch umsetzbar.

Literatur

- [1] D. Hoebbel und W. Wieker, Z. Chem. 12, p. 295, 1972.
- [2] Y. Smolin, Y. Shepelev und I. Batikova, Kristallografiya 17, p. 15, 1972.
- [3] P. Wijnen, „Diffusion- and reaction-limited aggregation of aqueous silicate solutions,“ Journal of Non-Crystalline Solids 136, pp. 119 - 125, 1991.
- [4] J. Thomas, „Elektrochemische Doppelschicht,“ Universität Magdeburg, Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik, Vorlesung, WS 2011.
- [5] Kerner, D.; Leiner, W.; Institut für Physik und Chemie der Frauenhofer-Gesellschaft, „Bestimmung der Ionenverteilung in wäßrigen Dispersionen von unbehandelten und oberflächenmodifizierten SiO₂-Teilchen aus Zetapotentialmessungen,“ Colloid & Polymer Sci 253, p. 962, 1975.
- [6] Lagaly, Schulz und Zimehl, „Dispersionen und Emulsionen,“ Steinkoff Darmstadt, pp. 16-49, 1997
- [7] R. Benedix, „Einführung in die Chemie für Bauingenieure,“ Wiesbaden, B.G. Teubner, p. 463, 2006.