

Durch Reifungs- und Strukturbildungsprozesse kann es bei silikatischen und aluminosilikatischen Bindern zu Rissbildung bei behinderter Verformung, Festigkeitsverlust und somit Verlust der Dauerhaftigkeit kommen. Die Bewertung dieser Prozesse erfolgt an silikatischen Materialien mit einem Ausblick auf die aluminosilikatischen Binder.

Text Dr.-Ing. Kai Schuch (extern), Prof. Dr. Christian Kaps
Bauhaus-Universität Weimar

[Bauhaus Universität Weimar](#)

Reifungs- und Strukturbildungsprozesse bei Bindern mit wässrigen Alkalisilikat-Lösungen

1. Einleitung

Die „Versteinerung“ von organischen Materialien findet bevorzugt in Gegenden mit ehemaliger vulkanischer Aktivität, also mit glasartigen Gesteinen und hohen Anteilen an K_2O und Na_2O , statt. Durch die Alkalität liegen nach Niederschlägen wasserglasähnliche und migrationsfähige Lösungen vor, die überwiegend aus monomeren Silikatspezies bestehen. Diese Spezies bilden bei der Versteinerung/Verkieselung zunächst amorphe Silikatnetzwerke, die sich infolge von Reifungsprozessen über einen Opal zu einem Quarz umwandeln [1].

Auch bei der Aggregation von wässrigen Alkalisilikaten (Wassergläsern) finden Reifungsprozesse statt. Dabei kommt es durch die Einleitung von Aggregationsprozessen zum Sol-Gel-Übergang der gelösten Silikatspezies in den Wassergläsern. Der Gelpunkt ist bei diesen Prozessen als der Bereich definiert, in dem die feste Phase zu einer makroskopischen Einheit miteinander verknüpft ist und somit Steifigkeit aufgebaut wird. Er beschreibt den Prozess des Silikatsystems, bei dem äußerlich eine Gelbildung zu beobachten ist. Die Charakterisierung des Gelpunktes hängt wiederum stark von der Messmethode ab. Der Gelpunkt kann durch Messung eines merklichen Viskositätsanstieges der Wassergläser

nach Zugabe eines Zusatzes bzw. durch Steifigkeitsuntersuchungen mit Ultraschall an Silikatformulierungen beschrieben werden.

Nach dem Gelpunkt verdichten sich die entstandenen Silikatnetzwerke durch Kontraktion infolge weiterer Wasserabgabe bzw. Bindungsknüpfung durch Kondensationsreaktionen weiter. Diese Prozesse sind auch eine Folge der verminderten Stabilisierung durch fortschreitende Carbonatisierung des Kaliumhydroxids. Solche Verdichtungs- bzw. Reifungsprozesse laufen nach dem Gelpunkt bei behinderter Verformung unter Aufbau von Spannungen ab. Bei ausgeprägten Verdichtungsprozessen überschreiten die aufgebauten Spannungen die aufnehmbaren Spannungen des sich verfestigenden Silikatsystems. Die Folge sind Rissbildungen, Festigkeitsabbau bzw. ausgeprägte Verformungen.

Um die Gelierung von Wassergläsern im Hinblick auf die Bildung früh kompakter Silikatnetzwerke und somit auf dauerhafte, rissfreie und wasserbeständige Materialien eingehender zu verstehen, wird die Sol-Gel-Transformation von silikatischen Bindemitteln hier beschrieben und daraus Rückschlüsse auf Prüfungen zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit von alumosilikatischen Bindern (Geopolymeren) gezogen. Die Kap. 1 bis 5 beinhalten im Wesentlichen Teile der theoretischen Aspekte und Ergebnisse der Dissertation von K. Schuch [2], auf deren Grundlage Schlussfolgerungen für alumosilikatische Binder abgeleitet werden.

2. Elektrostatische und strukturelle Aspekte bei der Aggregation

Die kolloidalen Silikatspezies werden vorzugsweise durch elektrostatische Kräfte im Dispersionsmedium (wässriger Elektrolyt) stabilisiert. Dazu müssen an der Oberfläche der Teilchen und im Grenzbereich zur Oberfläche Ladungen vorhanden sein. Bei den Wassergläsern liegen negative Oberflächenladungen vor, die durch die Alkali-Gegenionen (K^+ , Na^+ oder Li^+) kompensiert sind.

Die Gegenionen bilden dabei eine diffuse Ionenschicht um die Silikatpartikel. Die abstoßende Wirkung dieser Schichten im Zwischenbereich von zwei Silikatteilchen stabilisiert das Wasserglassol. Die Größe dieser Doppelschichten ist abhängig von der Art und der Konzentration der Elektrolyten, den dielektrischen Eigenschaften des Dispersionsmediums und dem Zetapotential.

Nähern sich zwei Silikatteilchen in den Wasserglassolen, z.B. durch die Zugabe von Gelinitiatoren an, dann überlappen deren Doppelschichten. Da dabei nicht nur abstoßende elektrostatische Kräfte, sondern auch anziehende Van-der-Waals Kräfte wirken, wurde zur Beschreibung des resultierenden Energieverlaufs aus abstoßenden und anziehenden Energien eine Theorie in den 1940er-Jahren von DERJAGIN und LANDAU, sowie von

VERWEY und OVERBEEK entwickelt. Diese ist unter dem Namen DLVO-Theorie bekannt [3]. Überwiegen abstoßende Energien, dann ist der resultierende Energieverlauf positiv. Durch Reduktion des positiven Energieverlaufes nach Zugabe von Gelinitiatoren nimmt die Anlagerungswahrscheinlichkeit der Silikatteilchen zu. Ist die Energiebarriere abgebaut, bzw. überwiegen negative Energien, dann können Silikatteilchen ungehindert miteinander kondensieren bzw. aggregieren.

Die DLVO-Theorie berücksichtigt rein formal die Stabilität und den Partikeldurchmesser der Ausgangswassergläser in Bezug auf die Absenkung der stabilisierenden Energiebarriere nach Zugabe von Salzen oder pH-Wert Veränderungen (elektrostatische Aspekte). Es können weder unmittelbar direkte Schlussfolgerungen auf die Wirkung von Zusätzen gezogen werden, die sich reaktiv in das Silikatnetzwerk mit einbauen, noch Kenntnisse zur Auflösekinetik von den Feststoffzusätzen gewonnen werden. Im Umkehrschluss können jedoch experimentelle Befunde zur Gelbildung mittels DLVO-Theorie interpretiert und weiterführend für Anwenderfragestellungen Schlussfolgerungen abgeleitet werden. So wird die Bedeutung der DLVO-Theorie für die Auslösung einer gezielten Netzwerkbildung sichtbar, bewertbar und nutzbar.

Neben der elektrostatischen Betrachtung zur Stabilität von Silikatteilchen sind auch geometrisch, strukturelle Aspekte in die Überlegungen zur Stabilität der kolloidalen Spezies mit einzubeziehen. So stehen zur Stabilisierung der Silikatspezies mit steigendem Wasserglas-Modul (Molverhältniszahl $MVZ = n_{SiO_2}/n_{K_2O}$) weniger Gegenionen zur Verfügung. Mit steigender Modulverhältniszahl nehmen die Anzahl höher kondensierter Silikatspezies und damit die mittlere Molmasse und das Oligomer/Monomer-Verhältnis zu. Um das Gelierungsverhalten der Alkalisilikatlösungen modellmäßig im Hinblick auf geometrische Aspekte abzubilden, kann die Perkolationstheorie als statistisches Modell herangezogen werden [4]. Die Perkolationstheorie bildet den Netzwerkaufbau und den Steifigkeitsaufbau einer Gelbildung durch zufällige Besetzung eines festgelegten Gitters mit Punkten ab. Dabei können je nach Eingabeparameter (geometrische Aspekte: Anzahl und Größe der Silikatspezies) vergleichende Rückschlüsse auf die Gelbildungsgeschwindigkeit, die Kompaktheit und somit auch auf die Dichte des Silikatnetzwerkes am Gelpunkt von unterschiedlichen Wassergläsern gezogen werden. In einem statistischen Modell wie der Perkolationstheorie wird der Gelpunkt als ein zusammenhängendes Netzwerk von Punkten, welches die Ränder eines Gitters miteinander verbindet, betrachtet. Durch die theoretischen Ergebnisse der Perkolationstheorie können Gelbildungsversuche an den Ausgangswassergläsern, die Verformungs- und Festigkeitsmessungen an weitgehend verfestigten Silikatformulierungen bekräftigt werden.

3. Reaktionen zur gezielten Gelbildung durch Zugabe von Gelinitiatoren

Die nachfolgend aufgeführten Wasserglaszusätze bewirken alle eine Reduktion der Stabilität der Alkalisilikatlösung und somit eine Einleitung der Gelbildung. Aus den formalen Reaktionsgleichungen a bis g der stofflichen Komponenten ist nicht zu erkennen, wie viel Wasser sich noch am Gelpunkt im Silikatnetzwerk befindet, was zu einem weiteren Schrumpfen des Netzwerkes und somit zum Spannungsaufbau führen kann. Auch lassen sich keine Aussagen über die Silikatspezies in den Ausgangswassergläsern, über das gebildete Silikatnetzwerk am Gelpunkt und über die Gelbildungsgeschwindigkeit machen.

a) Einwirkung von CO₂:



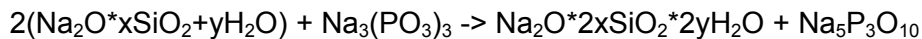
b) Reaktion mit Säuren:



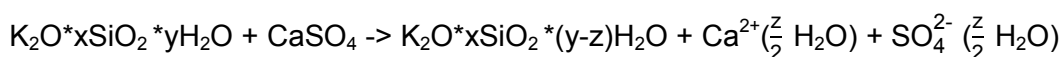
c) Reaktion mit Carbonsäure-Estern:



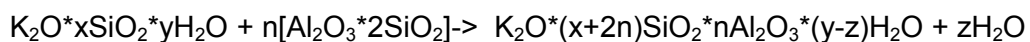
d) Zugabe von Cyclo-Phosphaten, Beispiel Natriumphosphat [5]:



e) Gel-Initiierung durch Neutralsalze [2]:



f) Störung des Gleichgewichtes durch Zugabe von Metakaolin:



g) Störung des Gleichgewichtes durch Zugabe von Kieselgel:



Bei den Gelbildungen a bis d wird der pH-Wert durch Zugabe von sauren Komponenten erniedrigt, wodurch dem Wasserglas das stabilisierende Alkalioxid aus dem Gleichgewicht entzogen wird und die Molverhältniszahl (MVZ = $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$) unter Initiierung von

Kondensationsreaktionen steigt. Bei der Gelbildung e wird durch die Auflösung eines Neutralsalzes und Freisetzung von zweifach geladenen Ionen auf die elektrostatische Stabilität der Wassergläser so Einfluss genommen, dass eine Gelbildung eingeleitet wird. Bei der Gelbildung f und g wird durch die Zugabe von selbst netzwerkbildenden Komponenten der Wasserglasmodul durch partielles Auflösen der Feststoffzusätze in der alkalischen Wasserglaslösung und einsetzende Bindungsknüpfung durch Kondensationsreaktionen erhöht. Das Gleichgewicht wird auf die Seite der Kondensationsprodukte verschoben.

4. Theorien zur Netzworkebildung in Wasserglaslösungen (Strukturbiildung)

Die Strukturbiildung in wässrigen Silikatlösungen kann mit verschiedenen theoretischen Ansätzen beschrieben werden. Ausgangspunkte sind beispielsweise die Präsenz von H^+ oder OH^- Ionen im sauren bzw. basischen pH-Bereich oder auch eine über Mechanismen bestimmte Aggregationskinetik.

4.1 Netzworkebildungen im sauren und im basischen Milieu

Die Gelbildung monomerer Kieselsäure unter unterschiedlichen Bedingungen ist nach ILER [6] in Abb. 1 dargestellt. Wird nach dem Weg I der pH-Wert unter 7 abgesenkt oder der pH-Wert nach Salzzugabe über 7 erhöht, dann bilden sich fein verästelte Silikatnetzwerke aus. Lediglich in dem basischen Bereich bis pH-Wert 10 bilden sich nach Weg II kugelförmige und kompakte Partikel aus, an denen dann weitere Monomere oder Oligomere angelagert werden. In diesem pH-Bereich ist ein Wachstum der SiO_2 -Partikel (mit fallendem Krümmungsradius) festzustellen, wodurch die Wahrscheinlichkeit zur Reaktion geringer wird. Die SiO_2 -Partikel haben eine stabile Größe erreicht. Die Silikatpartikel wachsen durch Auflösen kleiner Partikel und Abscheiden von Siliziumdioxid an größeren Teilchen sehr langsam weiter. Mit der Tendenz eine möglichst kleine Oberfläche zum Volumen zu erreichen, wird eine große Anzahl an Si-O-Si-Bindungen und eine kleine Anzahl an Si-OH-Gruppen angestrebt. Ab pH-Wert größer 10,5 lösen sich einzelne Monomere und Oligomere aus den Feststoffpartikel der Kieselsole. Durch die schnelle Oberflächenvergrößerung mit deprotonierten SiO_2 -Partikel- O^- -Einheiten steigt das Zetapotential bei pH-Werten größer als 10,5 deutlich an. In diesem stabilen Bereich liegen die Wassergläser mit Partikelgrößen im Bereich von $\leq 1,5$ nm.

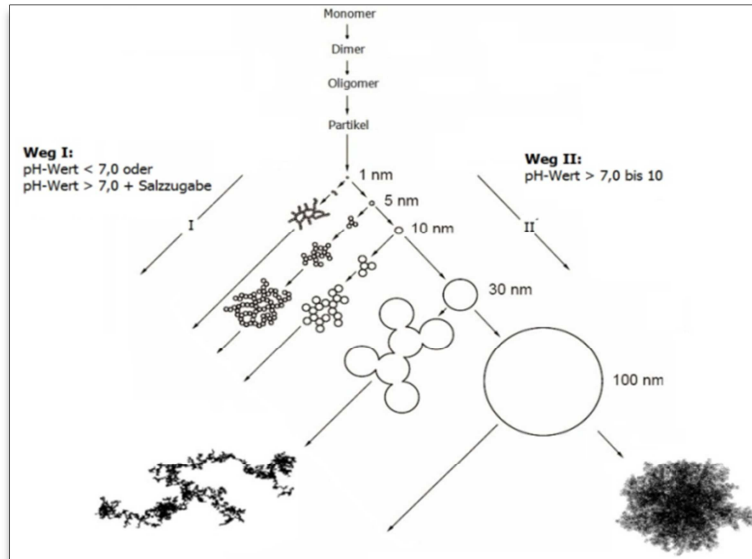


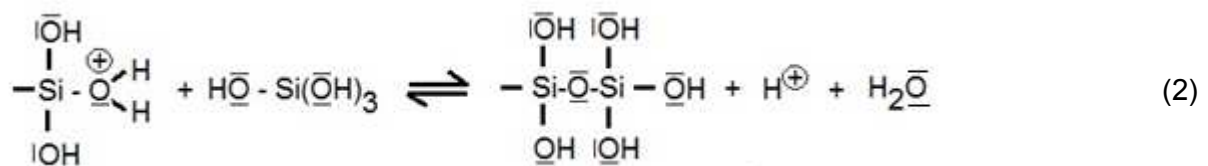
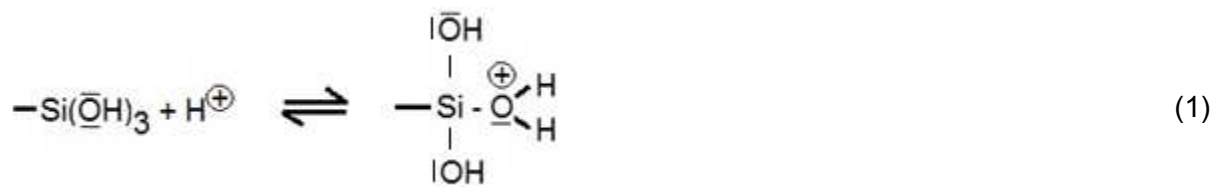
Abb.1: Kondensation der Kieselsäure

H⁺-katalysierte bzw. OH⁻-katalysierte Kondensation der gelösten Silikatspezies

Der Unterschied der Wege I und II soll nach BRINKER und SCHERER [4] nachfolgend erklärt werden. Die Elektronendichte am Silizium nimmt von Si-OH zu Si-O-Si ab und somit fällt sein basischer Charakter. Im basischen Milieu (Weg II) wird also eher eine Binderreaktion am höher kondensierten bzw. schon vernetzten Si-Atom erfolgen, im sauren Milieu (Weg I) dagegen am weniger kondensierten Siliziumatom und somit im Peripheriebereich.

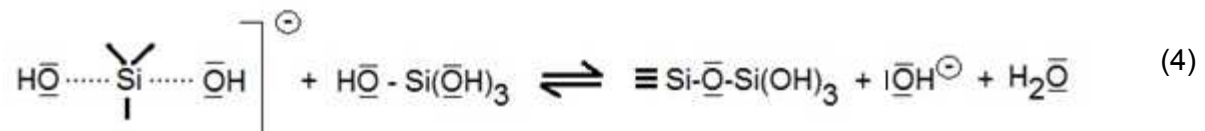
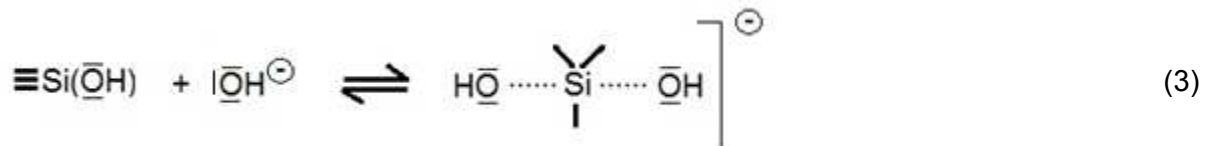
Gelbildung im sauren Bereich (Beispiele a bis d, Kap.3):

Weg I: H⁺-katalysierte Kondensation am weniger kondensierten Silikat (höhere Elektronendichte am Silizium):



Gelbildung im basischen Bereich (Beispiele e bis g, Kap.3):

Weg II: OH⁻-katalysierte Kondensation am stärker kondensierten Silikat (geringere Elektronendichte am Silizium):



Der Weg I unterscheidet sich also vom Weg II durch den Ort der Anlagerungen von Kieselsäure an das bestehende Netzwerk. So lagert sich die Kieselsäure beim Weg II im Inneren des entstehenden Netzwerkes an, wodurch das Netzwerk kugelförmig verdichtet wird. Im sauren Milieu bzw. durch Zugabe von Säuren kommt es nach Weg I zu Anlagerungen im Peripheriebereich. Dadurch ist das entstehende Netzwerk fein verästelt.

4.2 Netzwerke der schnellen und langsamen Aggregation

Durch die Zugabe von „neutralen“ Salzen, die in Wasser den pH-Wert unwesentlich verändern, reduziert sich die elektrostatische Stabilität der Wassergläser. Welche Netzwerke sich dabei im Vergleich von „sauren“ und „basischen“ Salzen ausbilden, hängt wiederum von der Löslichkeit der Salze ab. Die entstehenden Silikatnetzwerke bei Zugabe von Neutralsalzen werden nachfolgend über den Mechanismus der schnellen und langsamen Aggregation beschrieben. Durch Neutralsalzzugaben wird der resultierende Potentialverlauf nach der DLVO-Theorie verändert und die Stabilität der Alkalisilikatlösung entsprechend der sich reduzierenden Energiebarriere verringert, wobei auch anziehende Potentiale überwiegen können. In diesem Fall 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 vorzugsweise 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 Silikatstrukturen, entsprechend dem Weg I in Abb. 1. Anders verhält sich die Aggregation, wenn noch eine Energiebarriere im resultierenden Potentialverlauf, die nicht vollständig

abgebaut wurde, vorhanden ist. Man spricht hier von reaktions-limitierter 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, die auch als RLA- und DLA-Mechanismus bezeichnet werden, wurde bereits 1991 von WIJNEN untersucht [7].

Die wesentlichen Merkmale eines Mechanismus nach einer RLA-Aggregation im Vergleich zu dem Mechanismus einer DLA-Aggregation sind:

- langsamere Gelbildungsgeschwindigkeit
- Aufbau von kompakteren, dichteren und widerstandfähigeren Silikatnetzwerken
- weniger ausgeprägte Nachverdichtung der Silikatnetzwerke nach der Sol-Gel-Transformation

5. Ableitungen für silikatische Binder

Durch schnell ablaufende Aggregationen (DLA) wird viel Wasser nach dem Gelpunkt im feinverästelten Silikatnetzwerk eingeschlossen. Nach der Gelbildung muss es durch die Verdunstung des Wassers einerseits zu weiteren Kontraktionen des silikatischen Netzwerkes kommen, andererseits können sich die feinverästelten Strukturen unter erneuter Wasserbelastung und durch fortschreitende Carbonatisierung des vorhandenen Kaliumhydroxids weiter reorganisieren, was auch zu ausgeprägten Verdichtungen führt. Laufen diese Verdichtungsvorgänge nach dem Gelpunkt unter behinderter Verformung ab, so werden Spannungen abhängig von dem Verdichtungsgrad in dem silikatischen Material aufgebaut, die zu einer Überschreitung der aufnehmbaren Spannungen infolge Steifigkeitsentwicklung führen können. Weiterhin werden beim DLA-Mechanismus durch den schnell ablaufenden Aggregationsprozess früh hohe Spannungen aufgebaut, die durch das entstehende fein verästelte Silikatnetzwerk nicht aufgenommen werden können.

Die Folge von ausgeprägten Verdichtungsvorgängen und zu schnell ablaufenden Aggregationen sind dann folgende nachteilige Erscheinungen bei silikatischen Beschichtung, die im Verbund und somit unter Zwang ausgeführt werden:

- Rissbildung / Spättrissbildung / Festigkeitsverlust
- Punktueller oder flächiges Ausschwitzen durch innere Kontraktion des Netzwerkes
- Reduktion der Wasserbeständigkeit / hohe Abwitterungsraten

Um stabile, rissfreie und dauerhafte Silikatmaterialien aufzubauen, ist die Kenntnis über das entstehende Silikatnetzwerk bei der Gelbildung, die Gelbildungsgeschwindigkeit und die Größe und Anzahl der Silikatspezies in den Ausgangswassergläsern folglich von entscheidender Bedeutung. Die Ursache von Rissbildungen, Spättrissbildungen, Ausschwitzungen, sowie der Verlust der Wasserbeständigkeit liegen in dem Aufbau von weniger dichten bzw. weniger kompakten Silikatnetzwerken nach der Gelbildung und von einer zu schnell ablaufenden Aggregationskinetik.

Durch den Einsatz eines speziell ausgewählten Neutralssalzes als Gelinitiators und eines Ausgangswasserglases konnte bei der Gelierung an rein silikatischen Bindern ein möglichst kompaktes Silikatnetzwerk erzeugt werden, welches einer geringen Selbstorganisation (nachteilige Reifung) unterliegt und weniger Schwindspannungen aufbaut. Die noch vorhandenen Schwindspannungen konnten durch die sich entwickelnde Steifigkeit der silikatischen Schicht aufgenommen werden, wodurch Rissbildung vermieden wurde. Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen an silikatischen Bindern führten dabei zu nachfolgenden Ergebnissen [2]:

Die Charakterisierung von Neutralsalzen auf die Gelierung erfolgte in einem silikatischen Binder durch Steifigkeitsuntersuchungen mit Ultraschall und wurde von DLVO-Abschätzungen begleitet. Die dabei verwendeten Wassergläser wurden vergleichend durch Gelbildungsversuche bewertet und mittels Modellrechnungen zur Perkolations-theorie interpretiert.

Die Untersuchungen fanden an drei Kalium-Wassergläsern mit unterschiedlichen Modulverhältniszahlen statt. Dabei zeigte das Kalium-Wasserglassystem ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$) mit wachsendem molarem Modul MVZ ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$: 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). Gemäß spektroskopischer Untersuchungen von HUNT et al. [8] kann für den Übergang von Modul 1,0 zu 2,9 eine Erhöhung der Peakflächen-Verhältnis A_O/A_M (A_O : Oligomer; A_M : Monomer) um etwa den Faktor 10 abgeschätzt werden. Nachfolgend wird das Wasserglas mit einem molaren Verhältnis von 1,0 als niedrigmodulig, das Wasserglas mit einem MVZ von 2,9 als mittelmodulig und das Wasserglas mit einem MVZ von 3,9 als hochmodulig bezeichnet.

Um nun Spannungen infolge Reifungsprozesse durch Verdichtungs Vorgänge nach dem Gelpunkt gering zu halten, wurden das mittel- und hochmodulige Wasserglas, welche ein

höheres Oligomer/Monomer-Verhältnis haben, in die näheren Betrachtungen einbezogen. Diese beiden Wassergläser wurden auf die Merkmale eines RLA oder DLA-Mechanismus näher untersucht. Hierzu wurde die Gelbildungsgeschwindigkeit der beiden Wassergläser theoretisch durch die Perkolationstheorie hinterfragt und experimentell über Gelbildungsversuche verifiziert. Über die Perkolationstheorie wurde die Netzwerkbildung über die Größe und Anzahl der Start-Silikat-Cluster der beiden Wassergläser modellhaft beschrieben („geometrische“ Aspekte). Dabei konnte für das mittelmodulige Wasserglas eine deutlich größere Anzahl an erforderlichen Perkolationsschritten und ein dichteres Perkulationsmuster bis zum Perkulationspunkt (Gelpunkt) im Vergleich zum höhermoduligen ausgewiesen werden. Das mittelmodulige Wasserglas (MVZ: 2,9) zeigt entsprechend nach säure-initiiertem Aggregation (Triacetin) eine geringere Gelbildungsgeschwindigkeit $\Delta(n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Ac}})/\Delta t = 0,18 \text{ min}^{-1}$ im Vergleich zum hochmoduligen Wasserglas ($0,40 \text{ min}^{-1}$), wodurch das Merkmal eines vorteilhaften RLA-Mechanismus im Vergleich zum hochmoduligen Wasserglas ausgeprägter ist. Offensichtlich ist beim hochmoduligen Wasserglas (MVZ: 3,9) die Vorstrukturierung soweit fortgeschritten (zu große Partikel), dass die hohe Gelbildungsgeschwindigkeit über einen DLA-Mechanismus zu nachteiligen „lockeren und aufgeweiteten“ Gelen führt.

Über die DLVO-Theorie wurde wiederum die Wirkung von Erdalkalisalzen auf das vorteilhafte mittelmodulige Wasserglas theoretisch bewertet. Dabei ist eine effektive Absenkung der Energiebarriere des Wasserglassol durch ein Erdalkalisalz mit einer Löslichkeit von ca. $L = 0,02 \text{ mol/l}$ (zweiwertiges Kation) möglich. Die zeitlichen Verläufe der Steifigkeits- und Festigkeitsentwicklungen von verschiedenen Formulierungen silikatischer Bindern mit jeweils unterschiedlichen Erdalkalisalzen als Zusätze wurden durch Ultraschallmessungen verfolgt und bestätigten die Betrachtungen nach der DLVO-Theorie dahin, dass tendenziell mit fallender Löslichkeit ein zunehmendes langsames Ansteifen stattfindet. Aus den Ergebnissen wurde als chemischer Zusatz ein Calciumsulfat in der Form des Anhydrits mit einer Löslichkeit von ca. $2,7 \text{ g/l}$ in Wasser abgeleitet. Dieses „Neutralsalz“ (bezeichnet als Gelinitiator GI) erhöht den pH-Wert von Wasser nicht und senkt den berechneten Wert der Energiebarriere des mittelmoduligen Wasserglases effektiv ab.

Insgesamt ergeben sich für die wesentlichen Reaktionen bei der Schichtbildung aus den Ausgangskomponenten {mittelmoduligen Wasserglas, Quarzmehlzusatz QM und Gelinitiator GI (CaSO_4 , AlI)} verschiedene Wechselwirkungen und eine Prozessfolge, die in Abb. 2 mit I bis V skizziert ist [9].

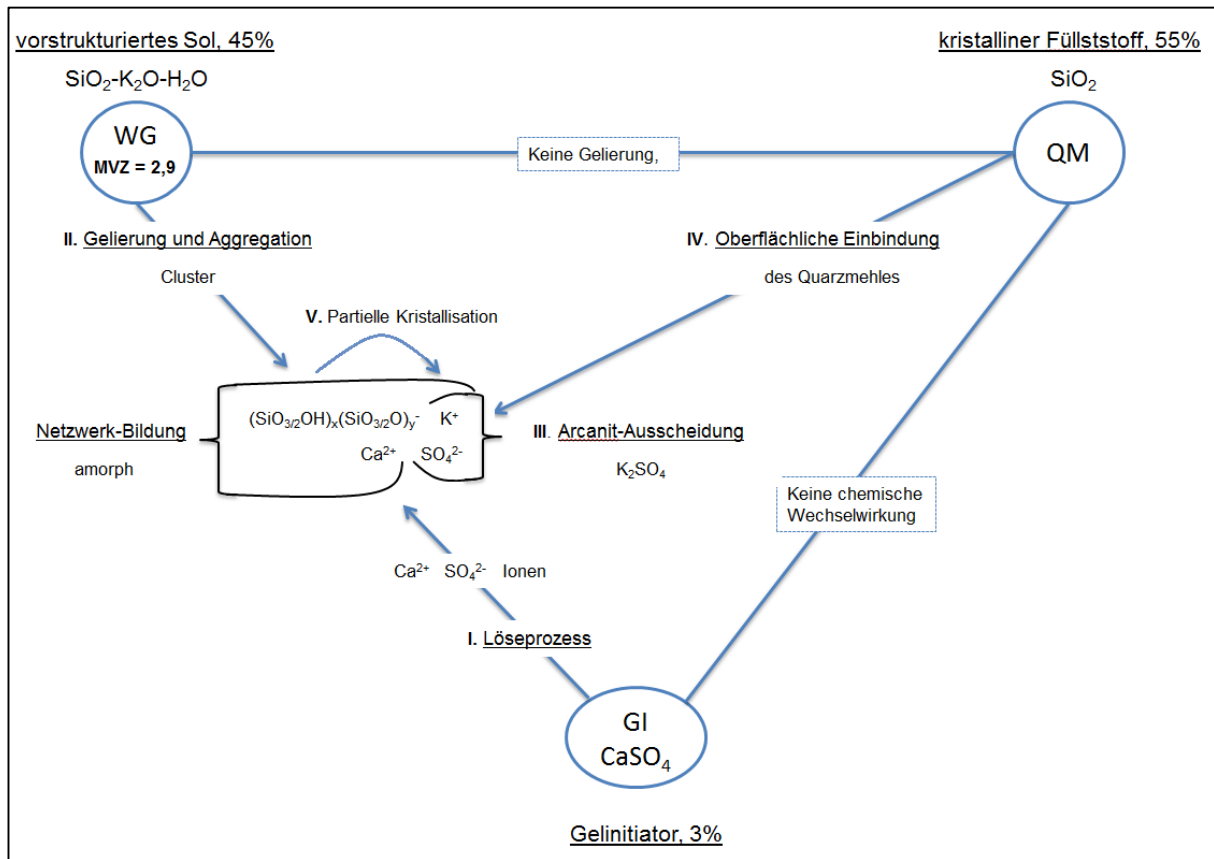


Abb. 2 : Komponenten und ihre Wechselwirkung bei der Schichtbildung

Bei Langzeituntersuchungen an Schichtmaterialien (aus einem Wasserglas, Quarzmehlzusatz, Gelinitiator GI) in einer Beschichtungsstärke von $d \approx 5,0$ mm auf einer aufgerauten Trägerplatte (Faserzementplatte) im Verbund konnten bereits nach einem Tag bei dem mittel- und hochmoduligem Wasserglas ausreichende mechanische Festigkeit aufgebaut werden. Während die Silikatschicht aus dem mittelmoduligen Wasserglas rissfrei blieb, stellte sich bei der Schicht mit dem hochmoduligem Wasserglas, bei dem das DLA-Merkmal einer zu schnellen Aggregation ausgeprägter war und zu große Silikatpartikel in der Startpräsenz vorlagen, die zu erwartende Rissbildung ein. Die Beschichtungen aus diesen beiden Wassergläsern sind im Gegensatz zum niedrigmoduligem Wasserglas dauerhaft und zeigten über die Lagerung (etwa 1 Jahr) im Verbund und bei Wechselklima keine wesentlichen Veränderungen mehr.

Bei einer beschränkten Beschichtungsdicke von $d \leq 5,0$ mm lagen die aufgebauten Schwindspannungen unterhalb der aufnehmbaren Spannungen des silikatischen Schichtmaterials bestehend aus dem mittelmoduligen Wasserglas (RLA-Mechanismus). Das Schwindmaß lag bei Einsatz lediglich eines quarzischen Füllstoffes bei ca. 5%. Die Silikatbeschichtung mit dem mittelmoduligen Wasserglas konnte auf einer Faserzementplatte reproduzierbar hergestellt werden, war dauerhaft und erreicht bereits nach einem Tag eine

Oberflächenhärte von 70 Shore-D. Die Wasserbeständigkeit entwickelt sich bei einer Beschichtungsstärke von ca. 5 mm und einer Verarbeitungszeit von ca. 7 min innerhalb der ersten 12 Tage. Dieser Zeitraum kann durch eine gemäßigte Wärmebehandlung in einem Bereich von 80 bis 100 °C auf 2 Tage verkürzt werden. Die Biegezugfestigkeit β_{BZ} , gemessen an einem Prisma ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) des Schichtmaterials liegt nach 28 Tagen bei 10 N/mm² und die Druckfestigkeiten β_D bei 27 N/mm² (zum Vergleich mit dem hochmoduligen Wasserglas: $\beta_{BZ} = 5,2 \text{ N/mm}^2$; $\beta_D = 13 \text{ N/mm}^2$).

Bei Schichtmaterialien mit dem niedrigmoduligem Wasserglas konnten unter den oben genannten Bedingungen die nachteiligen Erscheinungen wie Spättrissbildung, Aussalz- und Ausschwitzeffekte infolge Trocknung und fortschreitender Carbonatisierung des zunächst stabilisierenden KOH nachgestellt werden. Diese Erscheinungen sind auf ausgeprägte Reifungsprozesse, bei denen sich die Silikatspezies über einen längeren Zeitraum zu kompakten Silikatnetzwerken zusammenlagern, zurückzuführen. Die Ursache der nachteiligen und späten Erscheinungen lag in der Startpräsenz von zu hohen Monomergehalten im Ausgangswasserglas und somit in einer zu geringen Vorstrukturierung des niedrigmoduligem Wasserglases, wodurch der Gelinitiator GI nicht mehr ausreichend wirksam ist. Weiterhin sind zur Stabilisierung der hohen Monomergehalte im Ausgangswasserglas höhere Anteile an K₂O erforderlich. Durch diesen hohen Anteil an K₂O bleibt zunächst die ausgeprägte elektrostatische Stabilität erhalten, die einer Verdichtung des silikatischen Netzwerkes nach dem Gelpunkt entgegen wirkt. Diese Stabilität des Wasserglases wird nur langsam durch die Carbonatisierung des K₂O-Anteils abgebaut, weshalb die Verdichtungs- und Reifungsprozesse über mehrere Monate unter Aussenklima (Feucht-Trocken Lagerungen) ablaufen. In der Abfolge dieser Prozesse verfestigt sich zunächst durch Verdunstungseffekte die Oberfläche. Das noch „weichere“ silikatische Material unterhalb der Oberfläche ist nicht in der Lage die dabei auftretenden Schwindspannungen aus der anstehenden Oberfläche aufzunehmen. Es kommt zu ersten Rissbildungen nach ca. einem Monat. Durch weitere Verdichtung des Netzwerkes nimmt die Steifigkeit über den Querschnitt zu. Gleichzeitig nimmt aber auch der Wasseranteil durch Trocknungsvorgänge im Wasserglas unterhalb der Oberfläche ab. Das jetzt an die Oberfläche durch die Kontraktion des silikatischen Netzwerkes infolge der Trocknungsvorgänge und der Carbonatisierung des stabilisierenden KOH an die Oberfläche gedrückte Wasserglas trocknet sofort und geliert. Nach ca. 70 Tagen kommt es daher verstärkt zu Aussalzungen. Die Neigung zur Rissbildung nimmt zu diesem Zeitpunkt durch die sich entwickelte Zugfestigkeit wieder ab.

6. Ableitungen für alumosilikatische Binder

Bei den silikatischen Materialien wurde ein Kalium-Wasserglas mit einer Molverhältniszahl von 2,9 zur Erzeugung früh kompakter Silikatnetzwerke verwendet. Diese Wasserglaslösung zeichnet sich durch eine hierfür geeignete Vorstrukturierung und Anzahl der Silikatspezies in Abhängigkeit der Molverhältniszahl und der Stoffmengenkonzentration aus.

Alumosilikatische Binder (Geopolymere) werden im Allgemeinen dadurch gebildet, dass zusätzlich lösliche Feststoffkomponenten wie Metakaoline oder Flugaschen in die Wasserglaslösungen eingetragen werden (Frischleim-Suspensionen). Nur durch einen hinreichend ausgeprägten Löseprozess ist es auf diesem Weg möglich, die Komponente Al_2O_3 reaktiv in das Bindernetzwerk einzuführen. Dies erfordert wiederum hochalkalische Wasserglaslösungen mit pH-Werten größer 13 bzw. mit molarem MVZ kleiner 2,5. So erweist sich das Lösepotential der Wasserglaslösungen bezüglich der Feststoffpulver als eine weitere wesentliche Anforderung zur Erzeugung praktischer nutzbarer alumosilikatische Binder. Darüber hinaus erscheint jedoch eine nicht zu geringe Vorstrukturierung der SiO_2 -Komponente in der Wasserglaslösung ausgesprochen förderlich für eine gute Binder-Performanz. Bekanntlich ist eine Wasserglaslösung bezüglich chemischer Zusammensetzung und strukturellem Aufbau nur dann vollständig beschrieben, wenn neben der Molverhältniszahl MVZ eine weitere Angabe zum Gehalt bzw. zur Konzentration einer der beiden Komponenten SiO_2 oder K_2O vorliegt. Die Abb.3 zeigt die Zusammensetzung MVZ und SiO_2 -Molalität von Kalium-Wasserglaslösungen, die zur Erzeugung von alumosilikatischen Bindern unter Verwendung von Metakaolin und Steinkohleflugaschen eingesetzt wurden [10]. Zum Vergleich ist die Zusammensetzung der nieder-, mittel- und hochmoduligen Wasserglaslösung aus Untersuchungen zu silikatischen Bindern eingefügt worden (Kap. 5).

Zu einer Wasserglas-Stammlösung (MVZ = 2,92) wurden verschiedene Mengen 50%-ige KOH Lösung zugegeben, wodurch die Molverhältniszahl MVZ und die SiO_2 -Molalität bis in Bereiche deutlich unter denen der mittelmoduligen Wasserglaslösung (vgl. Kap. 5) abgesenkt wurde (oberes Bild Abb. 3). Es ist im unteren Teil der Abb. 3 zu erkennen, dass die pH-Werte über 13,0 ansteigen und für die Vorstrukturierung die A_O/A_M -Werte nach HUNT et al. [8] bei 5 bis 12 liegen.

Unter diesen Bedingungen wurden stabile wasserbeständige alumosilikatische Binder erhalten, die durch die Zugabe von Gesteinskörnung zu sulfatbeständige Betonen führen (Prisma $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$: 5-d- Druckfestigkeiten im Bereich 45 bis 60 N/mm^2) [10].

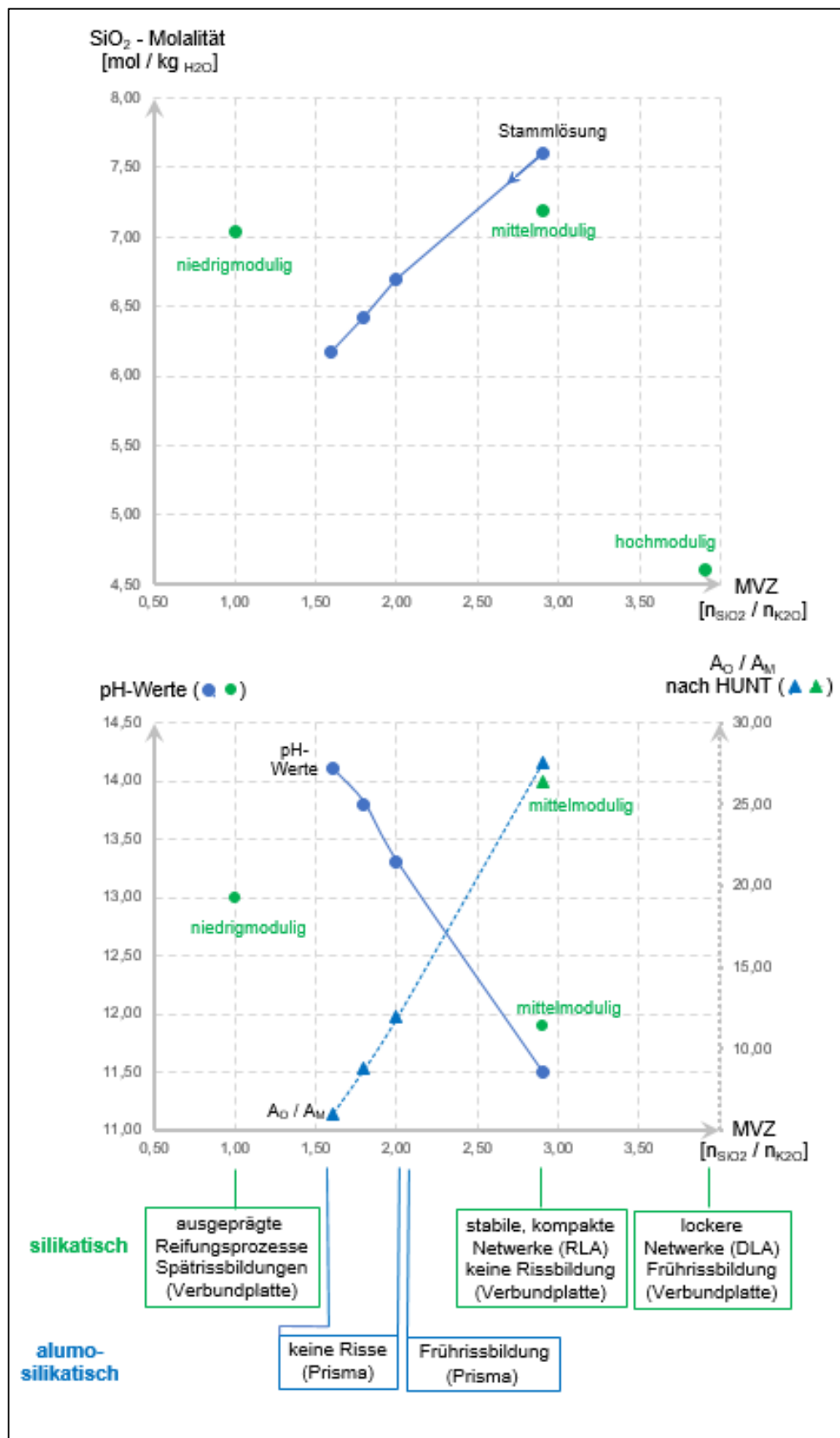


Abb. 3 : Kalium-Wasserglaslösungen dargestellt durch MVZ und SiO₂-Molalität (oben); pH-Wert und A₀/A_M-Verhältnis als Maßzahl für die Vorstrukturierung (unten) für silikatische [2] und alumosilikatische [10] Binder

Die Arbeitsbereiche für die beiden Binderarten werden durch folgende praktische Probleme begrenzt: Ätzende Wasserglaslösungen bei $MVZ < 1,6$ (im Hinblick auf technische Regeln im Arbeitsschutz und auf Reifungsprozesse) und ausgeprägte Frührissbildungen im Binder (Spannungen infolge diffusionslimitierter Aggregation von zu großer Silikatkolloide und zu aufgeweiteten wasserhaltigen alumosilikatischer Netzwerke).

Die Prüfung auf Wasserfestigkeit und Frührissbildung fanden bei den alumosilikatischen Binder an frei gelagerten Prismen ($4*4*16 \text{ cm}^3$) statt. Für weiterführende Untersuchungen des Langzeitverhaltens der alumosilikatischen Binder sind dabei nachfolgende Überlegungen mit einzubeziehen. Die theoretische und experimentelle Bewertung des Aggregationsprozesses und somit die Beurteilung der Kompaktheit der entstandenen alumosilikatischen Netzwerke nach der Sol-Gel-Transformation ist durch die zusätzlichen Komponenten Al_2O_3 und ggf. CaO-Anteile (z.B. aus Flugaschen), sowie den Anlöseprozess an dem Feststoffpulver nicht mehr einfach über die DLVO-Theorie und Perkolationsstheorie abschätzbar und über Messungen der Gelbildungsgeschwindigkeit und Steifigkeit bewertbar. Weiterhin enthalten im Gegensatz zu rein silikatischen Wasserglasbindern, die alumosilikatischen Netzwerke noch zusätzlich fixierte negative Ladungen an $\text{AlO}^-_{4/2}$ – Baugruppen die keinen Beitrag zur fortschreitenden Kondensation erbringen, die Kalium Kationen binden und so insgesamt stabilisierend wirken.

Bei der Herstellung von alumosilikatischen Bindern muss das entstandene Netzwerk auf weitere Verdichtungs Vorgänge nach dem Gelpunkt von daher experimentell bewertet werden. Im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit von alumosilikatischen Bindern sind dabei Aspekte der Reifungs- und Alterungsprozesse insbesondere bei der Prüfung des Langzeitverhaltens unter Umgebungsbedingungen von Bedeutung.

Die erzeugten alumosilikatischen Materialien können nach der Sol-Gel-Transformation und der sich anschließend aufbauenden Festigkeit innerhalb der ersten Tage und Wochen geringe Schwindmaße und ausreichende Wasserfestigkeiten aufweisen, da nach der Gelbildung das noch vorhandene K_2O einer Verdichtung der Alumo-Silikatnetzwerke entgegenwirkt. Durch eine langsam fortschreitende Carbonatisierung des K_2O und somit Reduktion der elektrostatischen Stabilität infolge Verringerung des pH-Wertes wird das entstandene alumosilikatische Netzwerk nach der Sol-Gel-Transformation durch weitere Zyklen infolge Feucht- / Trockenlagerung allerdings weiter verdichtet. Diese Prozesse laufen je nach Umgebungsbedingungen sehr langsam ab (Monate bis Jahre) und führen bei Überschreitungen der aufnehmbaren Spannungen zu Spättrissbildungen oder bei freier Lagerung zum Abbau der mechanischen Eigenschaften. Diese Spättrissbildungen oder Festigkeitsabbau sind kritisch, da sie zu einem Zeitpunkt auftreten, wo solche Bindersysteme möglicherweise nicht mehr der Bewertung unterliegen.

Die Prüfung im Hinblick auf Spättrissbildungen und somit auf die Dauerhaftigkeit solcher alumosilikatischen Binder durch freie Wasserlagerung, bei der sich chemische Gleichgewichte einstellen, erzeugt keinen Zwang und wirkt ebenso der Carbonatisierung entgegen. Sie ist daher als Methode weniger geeignet, wobei hier lediglich Abwitterungseffekte durch Rückwaage gemessen werden können. Ähnliches trifft auch auf die reine Trockenlagerung zu. Zur Überprüfung der Dauerhaftigkeit und somit Funktionsfähigkeit solcher alumosilikatischen Materialien im Hinblick auf nachgeschaltete Reifungsprozesse sollten die Materialien im Verbund und somit unter Zwang in einer Schichtdicke von einem bis mehrere Zentimeter auf eine ausreichend angeraute Trägerplatte z.B. aus Beton aufgebracht werden. Damit die Verformung infolge der Reifungsprozesse in Spannungen über den Querschnitt umgesetzt werden können, muss die Trägerplatte eine entsprechende Dicke und somit Steifigkeit bzw. Verformungsstabilität aufweisen. Die Prüfung sollte in einem Trocken-Feucht-Wechselklima erfolgen, damit die Carbonatisierung des stabilisierenden K_2O erfolgen kann und eine Reorganisation und somit Verdichtung des Netzwerkes unter wechselnder Trocken-/Wasserbeanspruchung möglich wird. Der Prüfungszeitraum sollte größer einem Jahr sein.

Anzahl und Größe der Silikatpartikel in den Wassergläsern sowie der Mechanismus des eingeleiteten Aggregationsprozesses sind für dauerhafte, silikatische und rissfreie Bindermaterialien von entscheidender Bedeutung. Zusätzlich zu diesen Parametern muss bei den alumosilikatischen Bindern ein ausreichend effektiver Löseprozess ermöglicht werden. Zur Entwicklung funktionsfähiger Materialien muss dabei neben den Anfangseigenschaften wie Wasserfestigkeit, Frühhissbildung, Gelbildungsgeschwindigkeit, Steifigkeitsentwicklung, mechanische Eigenschaften etc., vor allem die Dauerhaftigkeit über einen langen Zeitraum geprüft und bewertet werden.

7. Literatur

[1] S. Stern, „Versteinerte Erdgeschichte,“ in Heft 4, Papyrus-Magazin, S. 29, 2011/2012.

[2] K. Schuch, „Steuerung des Aggregationsprozesses in wässrigen Alkalisilikatsolen durch spezielle Gelinitiatoren und moderate Wärmebehandlung zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung,“ Weimar, Dissertation, S. 1-32 und 92-103, 2014.

[3] Lagaly, Schulz und Zimehl, „Dispersionen und Emulsionen,“ Steinkopff Darmstadt, S. 1, 1997.

[4] C. J. Brinker und G. W. Scherer, „Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,“ Academic Press, pp. 99-137, 244-245, 1990.

[5] H.-D. Zellmann, „Metaphosphat-modifizierte Silikatbinder als Basis säurebeständiger Beschichtungsmaterialien,“ Weimar, Dissertation, S. 25-30, 2008.

[6] R. K. Iler, „The Chemistry of Silica,“ p. 174, 1979.

[7] P. Wijnen, „Diffusion- and reaction-limited aggregation of aqueous silicate solutions,“ Journal of Non-Crystalline Solids 136, pp. 119 - 125, 1991.

[8] J. D. Hunt, A. Kavner, E. A. Schauble und C. E. M. Don Snyder, „Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25-200 °C and 1 bar to 20 kbar,“ Chemical Geology 283, p. 161-170, 2011.

[9] Ch. Kaps, K. Schuch, S. Stäblein, „Silicate coatings for concrete components with waterglass systems by means of neutral salt initiation,“ ZKG International, Bauverlag, S. 41 – 47, 03.2016.

[10] D. Ufermann-Wallmeier, „Alkalische Aktivierung von Steinkohleflugasche-Metakaolin-Mischungen durch Kalium-Wasserglaslösungen für hochfließfähigen“, Weimar, Dissertation, p. 119, 2017.