

Theoretische Grundlagen

zum

Aggregationsprozess von Wassergläsern im Hinblick auf silikatische Beschichtungen

Dr.-Ing. Kai Schuch
aus Worms

Quelle: Kapitel 1, 4, 6 und 7 aus der Dissertation:

Kai Schuch, „Steuerung des Aggregationsprozesses in wässrigen Alkalisilikatsolen durch spezielle Gelinitiatoren und moderate Wärmebehandlung zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung“, Bauhaus Universität Weimar, Dissertation, 2014.

Inhaltsverzeichnis

<i>Verwendete Bezeichnungen, Symbole und Abkürzungen</i>	V
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	2
3. Zielsetzung und Aufgabenstellung	3
4. Theoretische Grundlagen	7
4.1. Wässrige Alkalisilikate.....	7
4.1.1. Herstellung von Wassergläsern	7
4.1.2. Maßzahlen und Gehalte	7
4.1.3. Kaliumwassergläser im Vergleich	9
4.1.4. Gleichgewichtsausbildungen in Wasserglaslösungen	10
4.1.5. Silikatstrukturen in Wassergläsern.....	11
4.1.6. Mittlere Molmassen von Kaliumwassergläsern	14
4.2. Reaktionen zur Gelbildung.....	16
4.3. Stabilität der Wassergläser in Abhängigkeit von Salzgehalten.....	17
4.3.1. Zetapotential	20
4.3.2. DLVO-Theorie.....	21
4.4. Stabilität der Silikatpartikeln in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	22
4.5. Beschreibung des Sol-Gel-Überganges von Silikatsystemen	23
4.5.1. Zwei Wege der Netzwerkbildung	23
4.5.2. Silikatnetzwerke der schnellen und langsamen Aggregation	25
4.6. Perkolationstheorie	29
4.7. Ableitungen aus den Theorien zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung	32
5. Experimentelle Untersuchungen	36
5.1. Vorgehensweise bei der Materialpräparation und der Charakterisierung der Beschichtung.....	
5.2. Geräte und Methodenbeschreibung.....	
5.3. Charakterisierung der Ausgangswassergläser.....	
5.3.1. Bestimmung der Gelbildungsgeschwindigkeiten mit Triacetin	
5.3.2. Beschreibung des Gelierungsverhaltens durch die Perkolationstheorie	
5.3.3. Bestimmung der Wasserabgabe vor bzw. nach dem Gelpunkt und Abschätzung eines Schwindmaßes	
5.3.4. Festlegung des Wasserglases	
5.4. Bestimmung eines geeigneten Gelinitiators	

5.4.1. Betrachtungen des Einflusses von Neutralsalzen auf die Energiebarriere (DLVO-Theorie)	
5.4.2. Festlegung des Gelinitiators für eine Silikatbeschichtung durch Untersuchungen an Formulierungsmischungen	
5.5. Charakterisierung der Materialbildung	
5.5.1. Komponenten der Bindemittelsysteme für die silikatische Beschichtung	
5.5.2. Gelierungs- und Verarbeitungszeiten der Bindemittelsysteme	
5.5.3. Steifigkeitsentwicklung	
5.6. Charakterisierung der silikatischen Beschichtung	
5.6.1. Mechanische Festigkeit, Oberflächenhärte und Schwindverhalten	
5.6.2. Wasserbeständigkeit	
5.6.3. Thermoanalytische, IR-spektroskopische und röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Silikatschichten	
5.7. Untersuchungen der Schichtkomponenten nach Wärmebehandlung zur erzwungenen Entwässerung bzw. Schichtbildung	
5.8. Eigenschaften der Silikatbeschichtung im Verbund mit einer Faserzementplatte	
5.8.1. Oberflächengüte der Silikatbeschichtung	
5.8.2. Silikatische Beschichtungen im Langzeitversuch	
6. Diskussion der Ergebnisse	37
7. Zusammenfassung und Schlussfolgerung	45
Abbildungsverzeichnis	49
Tabellenverzeichnis	51
Literaturverzeichnis	52
<i>Anhang</i>	
<i>Lebenslauf</i>	
<i>Ehrenwörtliche Erklärung</i>	133

Verwendete Bezeichnungen, Symbole und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

a	Abstand zweier kolloidaler Silikateilchen [m]
b	Molalität [mol/kg]
BS	Bindemittelsystem
c	Konzentration [mol/l]
C _{Zusatz}	Konzentration Salzzusatz [mol/l]
d	Partikeldurchmesser [nm]
d _f	Fraktale Dimension
DLA	<u>D</u> iffusions <u>l</u> imitierte <u>A</u> ggregation
DLVO	Theorie nach <u>D</u> ER <u>J</u> AGIN, <u>L</u> ANDAU, <u>V</u> ERWEY und <u>O</u> VERBEEK
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<u>d</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry)
e	Elementarladung
E _A	anziehende Energie [eV]
E _I	Gesamtwechselwirkungskurve [eV]
E _{max}	Energiebarriere in der Gesamtwechselwirkungskurve [eV]
E _R	abstoßende Energie [eV]
F	Formulierung
GVZ	Gewichtsverhältniszahl [g SiO ₂ /g K ₂ O]
H	Hamaker-Konstante
KS	Gelinitiator
T _g	Glastransformationstemperatur
IEP	Isoelektrischer Punkt
k _B	Boltzmannkonstante
L	Löslichkeit [mol/l]
Pa*s	Pascalsekunden
MVZ	Molverhältniszahl [mol SiO ₂ /mol K ₂ O]
n	Stoffmenge [mol]
n _M	Monomeranteil
n _O	Oligomeranteil
m	Masse [g]
M	Molmasse [g/mol]
N _A	Avogadrokonstante
p	Besetzungswahrscheinlichkeit
p _c	Besetzungswahrscheinlichkeit am Perkolationspunkt
P _∞	Perkolationswahrscheinlichkeit
QM	Quarzmehl
S	mittlere Clustergröße
RLA	<u>R</u> eaktions <u>l</u> imitierte <u>A</u> ggregation
tan h	Tangens hyperbolicus
Si-NMR	Silizium Kernspinresonanzspektroskopie (²⁹ Si-NMR)
W	Anlagerungswahrscheinlichkeit

Wasserglas A	Kaliumsilikatlösung mit $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}} = 3,9$
Wasserglas B	Kaliumsilikatlösung mit $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}} = 2,9$
Wasserglas C	Kaliumsilikatlösung mit $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}} = 1,0$
WG	Wasserglas
XRD	Röntgendiffraktion (<u>X-ray diffraction</u>)
z	Ionenladung

Griechische Buchstaben:

α, τ	Kritische Exponenten bei der Perkolation
β	Massenkonzentration [g/l]
δ_K	Debye-Länge [m]
ϵ_0	absolute elektrische Feldkonstante
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl
ζ -Potential	Zetapotential [mV]
μ	Ionenstärke [mol/l]
η	Viskosität [Pa*s]
ρ	Dichte [g/cm ³]
ψ	Sternpotential [mV]

1. Einleitung

Um 1640 wurde von VAN HELMONT und GLAUBER eine Substanz als „Kieselfeuchtigkeit“ beschrieben, die sie aus einer Mischung von Soda und Quarz herstellten. Zirka 200 Jahre später entstanden die ersten industriellen Nutzungen dieses Gemisches, welches heute als Wasserglas bezeichnet wird. Grundlage hierzu waren die Arbeiten von BUCHNER, LIEBIG, KUHLMANN und FUCHS [1].

Nicht nur neuzeitliche Anwendungen, wie die Silikatfarben, sondern vor allem auch die fossilen Funde von versteinerten Hölzern, sind Belege für die Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit dieses Bindemittels. Bei der Versteinerung, die man auch als Verkieselung bezeichnet, werden die Porenräume von Hölzern mit wässriger Kieselsäure ausgefüllt. Das für die Versteinerung erforderliche chemische Milieu findet sich in Gegenden mit vulkanischer oder ehemaliger vulkanischer Aktivität, also mit sehr glasartigen Gesteinen und hohen Anteilen an K_2O und Na_2O . Durch die Alkalität liegt eine wasserglasähnliche und migrationsfähige Lösung vor, die überwiegend aus monomeren Silikatspezies besteht. Diese Spezies bilden bei der Verkieselung zunächst amorphe Silikatnetzwerke, die sich infolge von Reifungsprozessen über einen Opal zu einem Quarz umwandeln [2]. Das Alter der verkieselten Hölzer beweist dementsprechend eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Zersetzungsprozessen durch UV-Licht, Mikroorganismen oder Abbauprozessen in Böden. Ein weiteres Zeugnis zur Dauerhaftigkeit des Wasserglasbindemittels waren Untersuchungen an römischen Fresken aus Pompeji und Herculaneum, die eine Mitverwendung von Wasserglas ergaben. Diese Erkenntnisse führten letztendlich zur Entwicklung der ersten Dispersions-Silikatfarbe 1968 und zu einem verbreiteten Einsatz von Wassergläsern in den 70er-Jahren [1].

Durch den Aufbau neuer organischer Bindemittel wurden jedoch weitere Anwendungen in den nachfolgenden Jahrzehnten eingeschränkt. So wurden „teerpechbasierte“ Binder durch organische Polymerbinder bei der Herstellung von Formteilen in Gießereien substituiert [3].

Heute kommt es jedoch zu einer Renaissance der Wassergläser durch ein verändertes Umweltbewusstsein. So wird die Umwelt erheblich durch den thermischen Abbau organischer Bindemittel z.B. beim Recyclingverfahren von Sanden aus metallurgisch genutzten Formteilen oder beim Ausbrennen organischer Sinterhilfsmittel in der Keramikindustrie belastet. Weiterhin fordert die Reduzierung des CO_2 -Ausstoßes Bindemittelalternativen zu Produkten ein, die aus Prozessen entstanden sind, welche stärker CO_2 -emissionsbelastet sind.

Ziel der Arbeit ist der Aufbau einer silikatischen Beschichtung auf Basis eines Wasserglasbinders, welche auf ein zementäres Substrat in Schichtdicken von größer zwei

Millimetern aufgebracht wird. Die Beschichtung soll innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur verfestigen, wobei die End Eigenschaften zu einem frühen Zeitpunkt durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von kleiner 100 °C erreicht werden können. Eine solche anorganische Beschichtung mit hinreichender Säurebeständigkeit und ausgeprägter optischer Wirkung ist eine Alternative zu organischen Beschichtungen und zur gebrannten Fliese.

Die Erkenntnisse der Arbeit sollen auch zu der Anwendung von Wasserglasbindern in anderen Technologiebereichen, z.B. in der Formteilherstellung, Schutz von Betonwerksteinen und von Stahlbetonbauteilen, Herstellung von Dämm-Materialien etc., beitragen

2. Stand der Technik

Die wässrigen Alkalisilikatlösungen, d.h. Wassergläser bzw. Wasserglaslösungen / -sole, sind Forschungsgegenstand bei den silikatischen und bei den alumosilikatischen Bindern (Geopolymeren) [4]. Bestandteil dieser Arbeit sind die silikatischen Binder bei denen im Gegensatz zu den alumosilikatischen Bindern keine Reaktionen mit nichtsilikatischen Komponenten zum Tragen kommen.

Im Nachfolgenden sind einige Anwendungsbeispiele mit silikatischen Bindern aufgeführt:

- Silikatfarben
- Feuerfeste Wärmedämmung
- Formteil- und Gießereiformherstellung
- Säureschutz
- Schaumglaserzeugung
- Bodenverfestigung

Einen Anspruch an die Oberfläche wird nur bei den dünn-schichtigen Silikatfarben gestellt, deren Anwendung sich bei einer Schichtstärke von wenigen Mikrometern auf Bereiche mit geringer mechanischer und chemischer Beanspruchung beschränkt. Silikatformulierungen, die in Schichtstärken von größer zwei Millimetern auf ein zementäres Substrat aufgebracht werden und als Silikatbeschichtung neben technischen Funktionen auch einen optischen Anspruch erfüllen, sind nach dem heutigen Stand der Technik nicht verfügbar. Da Wassergläser keine Eigenfarbe haben, ist die optische Gestaltung der Oberfläche einer solchen Beschichtung, z.B. durch anorganische Pigmente oder durch Füllstoffe auf vielfältige Weise

umsetzbar. Neben dieser gestalterischen Möglichkeit erhält das zementäre Substrat durch die Beschichtung einen säurefesten, dichten und widerstandsfähigen Überzug.

Schon in einfachen Mischversuchen werden die Probleme bei der Entwicklung einer fließfähigen Silikatbeschichtung offensichtlich. Füllt man Alkalisilikatlösungen mit Quarzmehlen oder Sanden und bringt diese im Verbund auf ein Zementsubstrat in üblichen Beschichtungsstärken von eins bis zwei Millimeter auf, so sind die Härtungsergebnisse in Abhängigkeit des Wasserglases sehr unterschiedlich. Der Festigkeitsaufbau kann je nach Wasserglastyp innerhalb eines Tages oder mehrerer Tage und Wochen ablaufen, wobei jedoch entscheidend ist, dass die Beschichtung sich inhomogen verfestigt und in einem anwendungstechnisch vertretbaren Zeitrahmen von weniger als 30 Tagen nicht wasserfest wird. Je nach Wasserglastyp lösen sich die Beschichtungen nach Monaten durch Wasserbelastung noch an. Diese aufgetragenen Beschichtungen bleiben, abhängig von den Ausgangswassergläsern, im Allgemeinen rissfrei oder zeigen Spättrissbildungen nach mehreren Wochen. Dieses Härtungsergebnis kann zusätzlich durch chemische oder physikalische Einflüsse verändert werden. Dies geschieht z.B. durch Temperaturerhöhungen, CO₂-Begasung und Einsatz von Estern oder Salzen [5]. In technischen Anwendungen, wie der Formteilherstellung und somit größeren Schichtstärken, werden Aluminiummetaphosphate oder Natriumtrimetaphosphate eingesetzt [6] [7]. Solche chemischen Zusätze werden in der Arbeit als Gelinitiatoren bezeichnet. Durch die Zugabe von Gelinitiatoren kann die im Verbund hergestellte Beschichtung nach einem Tag wasserfest hergestellt werden. Diese bleibt jedoch nicht rissfrei. Die Risse können dabei nach einem Tag oder erst wieder nach Wasserbelastung auftreten.

Das Problem bei der anwendungssicheren und reproduzierbaren Ausführung einer silikatischen Beschichtung besteht also darin, dass das Schichtmaterial mit den Komponenten Wasserglas und mineralischer Füllstoff inhomogen und langfristig verfestigt, nicht wasserbeständig ist und dabei Spättrissbildungen und Ausschwitzeffekte zeigen kann. Durch saure Zusätze wird versucht eine Kieselsäurekondensation und somit eine schnellere Verfestigung zu erreichen, was wiederum zu Rissen in der Beschichtung führt.

3. Zielsetzung und Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist der optimierte Aufbau einer anorganischen Beschichtung auf Basis eines Wasserglasbinders, deren Oberflächenfestigkeit nach einem Tag mindestens im Bereich der Oberflächenfestigkeit einer Kunstharzbeschichtung liegt, die rissfrei bleibt, dauerhaft ist und innerhalb der ersten Tage, ggf. durch Tempern bei Temperaturen unter 100 °C, ihre

Endeigenschaften erreicht. Um die Gelierung von Wassergläsern im Hinblick auf rissfreie und wasserbeständige Beschichtungsmaterialien eingehender zu verstehen, wird die Sol-Gel-Transformation von Wassergläsern durch die nachfolgenden Punkte I - V charakterisiert:

- I) Chemische Gleichgewichte und mittlere Größen der anionischen Silikatstrukturen in den Wassergläsern
- II) Theoretische und experimentelle Unterschiede der Wassergläser in ihrem Gelierungsverhalten
- III) Initiierung der Gelbildung in den Wassergläsern durch verschiedenartige Zusätze und die daraus abzuleitenden Folgen im Hinblick auf die Kompaktheit der gebildeten Silikatnetzwerke und die Auswirkungen in einer Silikatbeschichtung
- IV) Festigkeits-, Beständigkeits- und Verformungsprüfungen an Schichtmaterialien
- V) Thermoanalytische, röntgendiffraktometrische, IR-spektroskopische Untersuchungen an den gebildeten Schichtmaterialien und -komponenten

Zu I und II) Die mittlere Größe der Silikatspezies und das Oligomer/Monomer-Verhältnis, sowie die Einflussfaktoren auf die chemischen Gleichgewichte und somit auf die Größe der Silikatspezies in den Wassergläsern werden aus theoretischen Betrachtungen - basierend auf einfachen Ausgangsdaten der Wassergläser - abgeleitet (Kapitel 4).

Um das Gelierungsverhalten der Alkalisilikatlösungen modellmäßig abzubilden, wird die Perkolationstheorie als statistisches Modell verwendet [8]. 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 sollen die Gelbildungsversuche, die Verformungs- und Festigkeitsmessungen an den Ausgangswassergläsern und an ausgehärteten Silikatformulierungen bekräftigt werden.

In den experimentellen Untersuchungen ist der Gelpunkt als der Bereich definiert, in dem die feste Phase zu einer makroskopischen Einheit miteinander verknüpft ist und somit Steifigkeit aufbaut wird. Er beschreibt dabei den Zustand des Silikatsystems bei dem äußerlich eine Gelbildung (merklicher Viskositätsanstieg) zu beobachten ist.

Die Charakterisierung des Gelpunktes hängt wiederum von der Messmethode ab. In dieser Arbeit wird der Gelpunkt durch Messung des Viskositätsanstieges der Wassergläser nach Zugabe eines Zusatzes und durch Steifigkeitsuntersuchungen mit Ultraschall an Silikatformulierungen beschrieben. Wassergläser, die sehr viel Wasser vor dem Gelpunkt abgeben können, sind als Bindemittel in Verbundbeschichtungen weniger rissanfällig, da der Wasserentzug und somit die Kontraktion des Netzwerkes vor der Steifigkeitsentwicklung erfolgt.

zu III und V) Die Ableitung von Laboruntersuchungen aus den theoretischen Ansätzen und deren Durchführung sowie die Erarbeitung der Vorgehensweise für die Silikatbeschichtung bzw. deren technischen Charakterisierung sind im Abschnitt „Experimentelle Untersuchungen“ (Kapitel 5) beschrieben.

Die Silikatspezies in den Ausgangswassergläsern sind elektrostatisch stabilisiert. Der Einfluss abstoßender und anziehender Potentialen auf die Stabilität solcher geladenen Teilchen kann mit der DLVO-Theorie (Theorie von DERJAGIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK) untersucht werden [9]. Die DLVO-Theorie berücksichtigt rein formell 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 Auflöseseinetik von den Zusätzen gewonnen werden. Im Umkehrschluss kann jedoch auf Effekte rückgeschlossen werden, wenn zusätzliche Messergebnisse zur Gelbildung (experimentelle Befunde) vorliegen, welche die DLVO-Theorie ergänzen. So wird die Bedeutung der DLVO-Theorie für die Auslösung einer gezielten Netzwerkbildung sichtbar, bewertbar und nutzbar. Ein Sol-Gel-Übergang der Silikatteilchen erfolgt durch Verminderung bzw. vollständigen Abbau der elektrostatischen Stabilität. Dieser Prozess wird durch chemische Zusätze eingeleitet. Die Größenordnung der Reduktion der Stabilität kann über die DLVO-Theorie abgeschätzt werden. Führen die Zusätze nun zum vollständigen Abbau der Stabilität, so muss jeder Kontakt von Silikatteilchen zu einer Kondensationsreaktion führen. Dies geschieht überwiegend an der Peripherie des entstehenden Netzwerkes. Wird dagegen die Stabilität nicht vollständig abgebaut, so müssen die Kondensationsreaktionen mehr im Inneren des Silikatnetzwerkes, also an Stellen mit nahen und häufigen Kontakten zu vielen Netzwerk-Teilstrukturen, ablaufen. Im ersten Fall werden sich feinverästelte Silikatnetzwerke bilden, die wasserlöslich bleiben und durch nachträgliche Umlagerungen Spannungen aufbauen. Im zweiten Fall dagegen bilden sich spannungsärmere, wasserfeste und kompakte Netzwerke

aus. Beschrieben werden die entstandenen Netzwerke über die fraktale Dimension, die die Größe der Raumauffüllung von Netzwerkstrukturen und somit ihrer Dichte wiedergibt. Die Wirkung von unterschiedlichen Zusätzen auf den Aggregationsprozess von Wassergläsern soll neben der DLVO-Theorie auch aus Betrachtungen über das Gelierungsverhalten in sauren und basischen Milieu abgeleitet werden. Die theoretischen Erkenntnisse und die Ergebnisse der DLVO-Theorie werden durch Gelbildungsversuche an Silikatformulierungen über Messungen der Viskosität, der Steifigkeit und der Verformung hinterfragt. Diese theoretischen Vorbetrachtungen und experimentellen Vorgehensweisen sollen über Festigkeits-, Beständigkeits- und Verformungsprüfungen und durch Charakterisierung mittels DSC-, IR- und XRD-Untersuchungen an Schichtmaterialien und –komponenten verifiziert werden. Aus den gewonnen Erkenntnissen wird ein silikatisches, wasserfestes und rissfreies Beschichtungsmaterial aufgebaut, dessen Dauerhaftigkeit abschließend in einem vergleichenden Langzeitversuch geprüft wird.

Im theoretischen Teil werden zunächst drei Wassergläser anhand von Kenngrößen ausgewählt. Um die Eingangswerte für die beiden theoretischen Modelle zu erhalten, werden die Gehalte der Wassergläser, die Maßzahlen und die Strukturen in den nachfolgenden Kapiteln erarbeitet. Im Anschluss folgen die Beschreibung der Perkulations- und DLVO-Theorie und die Darstellung von Silikatnetzwerken nach der Aggregation der wässrigen Silikatspezies durch verschiedenartige Zusätze.

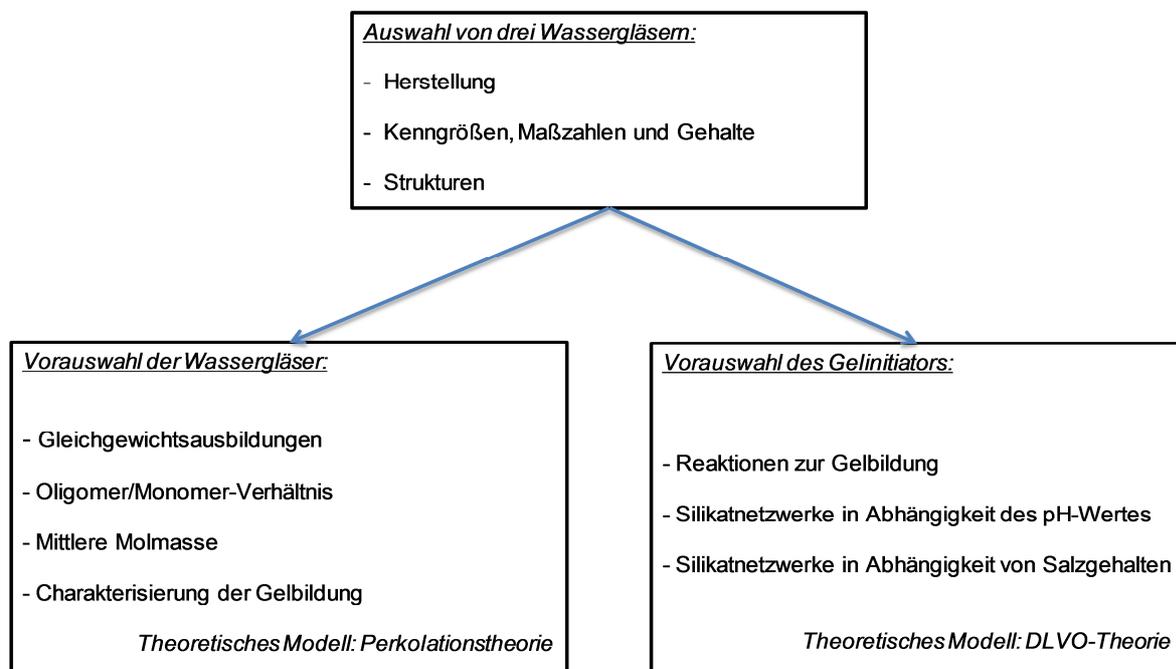


Abb. 1: Schematischer Ablauf des theoretischen Teils

4. Theoretische Grundlagen

4.1. Wässrige Alkalisilikate

4.1.1. Herstellung von Wassergläsern

Wassergläser bzw. wässrige Alkalisilikate sind Lösungen oder Sole, die durch Auflösen von glasartig erstarrten Schmelzen aus verschiedenen Alkalisilikaten in Wasser entstanden sind. Sie werden überwiegend nach dem Schmelzverfahren hergestellt, wie es bereits von FUCHS beschrieben wurde. Bei dem Schmelzverfahren werden Soda bzw. Pottasche mit Quarzsanden verschmolzen. Zur energetischen Bewertung eines Rohstoffes spielt natürlich auch die Kenntnis der eingesetzten Energie eine Rolle. So liegen die Schmelztemperaturen bei 1100 bis 1400 °C und sinken mit abnehmendem SiO₂-Gehalt. Die durch die Schmelze erhaltenen Stückgläser werden bei ca. 150 °C und einem Druck von ca. 4 bar in Wasser gelöst [10]. Weitere Verfahren sind der Sinterprozess (nicht alle Ausgangsstoffe werden aufgeschmolzen) und das Hydrothermalverfahren, die jedoch nur eine untergeordnete Rolle bei der technischen Herstellung einnehmen.

4.1.2. Maßzahlen und Gehalte

Wassergläser variieren in ihrem Feststoffgehalt, in der Art des Alkaliions und in ihrem Verhältnis von Kieselsäure (SiO₂) zu Alkalioxid (M₂O). Ausgedrückt wird dieses Verhältnis über die Modul- bzw. Molverhältniszahl (MVZ) oder Gewichtsverhältniszahl (GVZ):

$$\text{MVZ} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{M}_2\text{O}}} \quad (1)$$

Eine Molverhältniszahl von 2,9 bedeutet: $\text{MVZ} = \frac{2,9 \text{ mol SiO}_2}{1,0 \text{ mol M}_2\text{O}} = 2,9$

Aus der MVZ kann über die Molmassen der Alkalioxide die GVZ (Gl. 2) bzw. aus der GVZ die MVZ (Gl. 3) berechnet werden:

$$\text{GVZ} = \text{MVZ} * \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{M}_2\text{O}}} \quad (2)$$

$$\text{MVZ} = \text{GVZ} * \frac{M_{\text{M}_2\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}} \quad (3)$$

Eine 40%-ige Kaliumsilikatlösung mit einer Molverhältniszahl von $MVZ = 2,9$ hat also eine Gewichtsverhältniszahl von:

$$GVZ = MVZ * \frac{M_{SiO_2}}{M_{M_2O}} = 2,9 * \frac{60,0}{94,2} = 1,85$$

mit: $M_{SiO_2} = 60 \text{ g/mol}$ und $M_{K_2O} = 94,2 \text{ g/mol}$

Bei einem relativen Feststoffgehalt von 40% und einer Dichte der Silikatlösung von $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$ beträgt die Massenkonzentration des Festkörpers:

$$\beta_{ges} = 0,40 * 1400 \text{ g/l} = 560 \text{ g/l}$$

Der Massengehalt des „Festkörpers“ in der Wasserglaslösung besteht aus der Summe des Massengehaltes der Silikatspezies und des Massengehaltes des Alkalioxids:

$$m_{SiO_2} + m_{K_2O} = m_{ges} \quad (4)$$

aus der GVZ folgt: $m_{K_2O} = \frac{m_{SiO_2}}{1,85} \quad (5)$

Setzt man Gl. 4 in Gl. 5 ein, so erhält man nach Gl. 6 den relativen Massenanteil des SiO_2 zum Gesamtfestkörper:

$$m_{ges} = m_{SiO_2} + \frac{m_{SiO_2}}{1,85} \rightarrow m_{SiO_2} = \frac{1,0}{1,0 + \frac{1,0}{1,85}} = 0,649 \quad (6)$$

Die Massenkonzentration der netzwerkbildenden Silikatspezies in einem solchen Wasserglas ergibt sich zu:

$$\beta_{SiO_2} = 0,649 * 560 \text{ g/l} = 363,5 \text{ g/l}$$

Die Masse an gelöstem SiO_2 in 100 g Wasserglas mit 40 g Feststoff liegt dann bei:

$$m_{SiO_2} = 0,649 * 40 \text{ g} = 26,0 \text{ g}$$

Wassergläser werden historisch aus den Mengenverhältnissen der eingesetzten Rohstoffe Quarzsand und Alkalicarbonat nach der Molverhältniszahl in die folgenden Gruppen eingeteilt [11]:

Alkalische oder niedrigmodulige Wassergläser :	$MVZ < 2,5$
Neutrale oder mittelmodulige Wassergläser:	$MVZ = 2,5 - 3,4$
Hochkieselsaure oder hochmodulige Wassergläser:	$MVZ = 3,9 - 4,3$

4.1.3. Kaliumwassergläser im Vergleich

Entsprechend der Einteilung der Wassergläser nach der Molverhältniszahl wird aus jeder Gruppe ein Wasserglas in die Betrachtungen der Arbeit einbezogen und dem Kalium-Wasserglas hinsichtlich verminderter Salzeffloreszenz den Vorzug gegeben.

In der Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen und Kennwerte der verwendeten Wassergläser aufgeführt. Die Wassergläser werden im Nachfolgenden entsprechend der Zeile 1 in Tabelle 1 bezeichnet. Mit abnehmendem Modul steigen die Dichte und der relative Feststoffgehalt der Wassergläser an. Das Wasserglas B hat den größten Massengehalt an netzwerkbildenden Silikatspezies m_{SiO_2} in 100 g Wasserglaslösung. Die Massen an SiO_2 bezogen auf 100 g Wasserglas sind bei Wasserglas A und C gleich.

Tabelle 1: Kennwerte und Bezeichnung der Wassergläser

Bezeichnung	Wasserglas A	Wasserglas B	Wasserglas C
Gruppe	hochmodulig	mittelmodulig	niedrigmodulig
M_2O	K_2O	K_2O	K_2O
MVZ	3,9	2,9	1,0
GVZ	2,49	1,85	0,64
Feststoffgehalt [%]	28	40	52
Dichte [g/cm^3] (20°C)	1,25	1,40	1,64
β_{ges} [g/l]	350	560	852,8
β_{SiO_2} [g/l]	249,4	363,5	332,8
m_{SiO_2} [g] in 100g Lösung	20	26	20
$m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g] in 100g Lösung	72	60	48
$\beta_{\text{K}_2\text{O}}$ [g/l]	100,6	196,5	520,0
$\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ [g/l]	900	840	787,2
pH-Wert	11,4	11,9	13,0

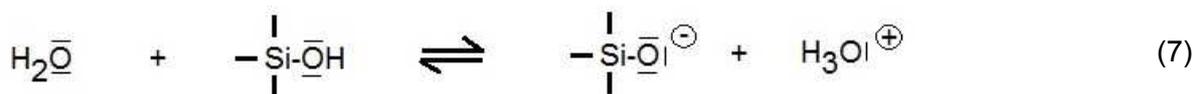
Die pH-Werte von Wasserglas A und B sind kleiner 12 und liegen nahe beieinander, während der pH-Wert mit 13 beim Wasserglas C deutlich abweicht. Die pH-Werte der Wassergläser wurden aus 20 unterschiedlichen Chargen gemittelt. Die maximale Abweichung von den Messungen beträgt $\pm 0,2$. Die Messung erfolgte mit dem pH-Meter HI 3220 der Firma Hana Instruments.

Eine weitere typische Eigenschaft von Wassergläsern besteht darin, dass sich mit steigendem Modul die Härtungsgeschwindigkeit erhöht und die Wasserempfindlichkeit der gebildeten Gele reduziert. Um eine Silikatbeschichtung zu einem frühen Zeitpunkt wasserfest herstellen zu können, sollten also Wassergläser mit einem höheren Modul verwendet werden.

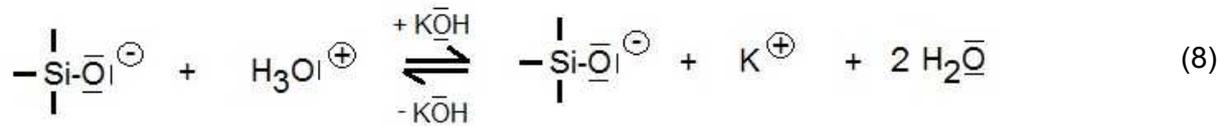
4.1.4. Gleichgewichtsausbildungen in Wasserglaslösungen

Die Lösungen technischer Alkalisilikate enthalten 50 bis 70 Prozent Wasser bei einer Molverhältniszahl von 1,0 bis 3,9. Die Verteilung der Silikatspezies, d.h. der relative Anteil der verschiedenartigen Spezies, wird dabei von zwei Gleichgewichten geprägt:

Säure-Base-Gleichgewicht:



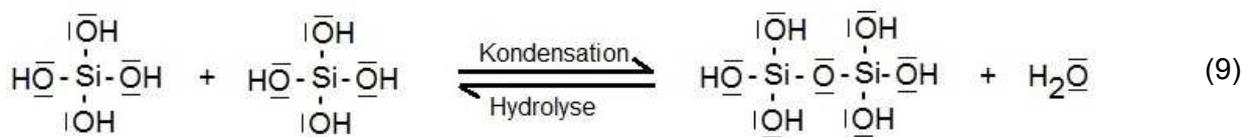
Wasser Kieselsäurespezies



Alkalisilikatlösung

Nach Gl. 7 werden die Kieselsäurespezies durch Wasser deprotoniert und nach Gl. 8 das entstandene hydratisierte Proton durch das Alkalihydroxid verbraucht. Durch die Zugabe von Wasser und Alkalioxid werden also die Gleichgewichte in Richtung der Kieselsäureanionen verschoben.

Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewicht:



Monomer Monomer

Die Silanolgruppen der Monokieselsäure können zur Dikieselsäure kondensieren. Die Hydrolyse durch Wasserzusatz stellt eine Spaltung der kondensierten Dikieselsäure dar. Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewichte stellen sich auch an geladenen Silikatspezies ein, so dass über den Wassergehalt bzw. den pH-Wert eine Kopplung zu den Säure-Base-Gleichgewichten besteht. Auf diese Weise wird auch der pH-Einfluss auf die Löslichkeit von Polykieselsäure („ $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ “) verständlich.

In Abb. 2 ist die Löslichkeitskurve für amorphe Kieselsäure dargestellt:

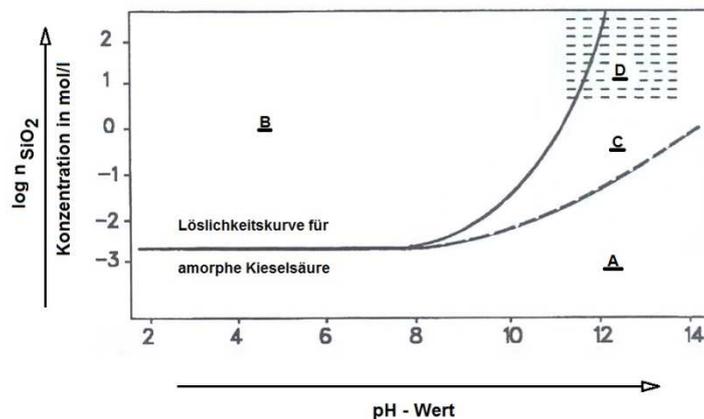


Abb. 2: Löslichkeitskurve amorpher Kieselsäure nach [12]

Oberhalb der Löslichkeitskurve im Bereich B liegen kolloidale und metastabile Kieselsäuren vor [8]. Im Bereich A mit niedrigen Konzentrationen an gelöster Kieselsäure dominieren molekular gelöste Silikatspezies und nach Gl. (8) wird mit ansteigendem pH-Wert das Säure-Base-Gleichgewicht nach der Seite der basischen Alkalisilikatlösungen verschoben.

Ab einem pH-Wert von ca. 10 nimmt die Löslichkeit deutlich zu, wobei gemäß Gl. (9) der ansteigende gelöste SiO_2 -Gehalt n_{SiO_2} durch höher kondensierte Silikatspezies repräsentiert wird. Technische Alkalisilikatlösungen liegen in dem höher kondensierten Bereich C und die höchst konzentrierten Alkalisilikatlösungen, z.T. kolloidal geprägt, im Bereich D. Alle Spezies, die über freie Silanolgruppen verfügen, können durch saure Zusätze oder Dehydratation nach Gl. (7) bzw. (8) zu größeren Aggregaten kondensieren.

4.1.5. Silikatstrukturen in Wassergläsern

Unter monomeren Silikatspezies werden die Monokieselsäure und ihre Dissoziationsprodukte (H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-}) verstanden. Bei den Silikatnetzwerken tritt am Silizium die Koordinationszahl 4 auf. Räumlich wird das

Silikatnetzwerk über dreidimensionale Tetraeder aufgebaut und zwar mit einem Abstand von $d_{\text{Si-O}} = 0,16 \text{ nm}$, $d_{\text{O-O}} = 0,26 \text{ nm}$ und einem Winkel von $109^\circ 28'$. Jedes Sauerstoffatom hat dabei zwei Silizium-Nachbarn, wobei die SiO_4 -Tetraeder über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Der Grundbaustein ist also eine $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheit und korrespondiert bei amorpher und wasserfreier Kieselsäure bzw. Quarz mit der Grenzformel SiO_2 . Mit Hilfe der ^{29}Si -NMR Spektroskopie konnten fünf Baugruppen in Alkalisilikatlösungen detektiert werden [13]. Diese Bausteine tragen zum Aufbau von oligomeren Silikatanionen bei. Eine Übersicht über Modelle zu derartigen Silikat-Bausteinen ist in Abb. 3 gegeben.

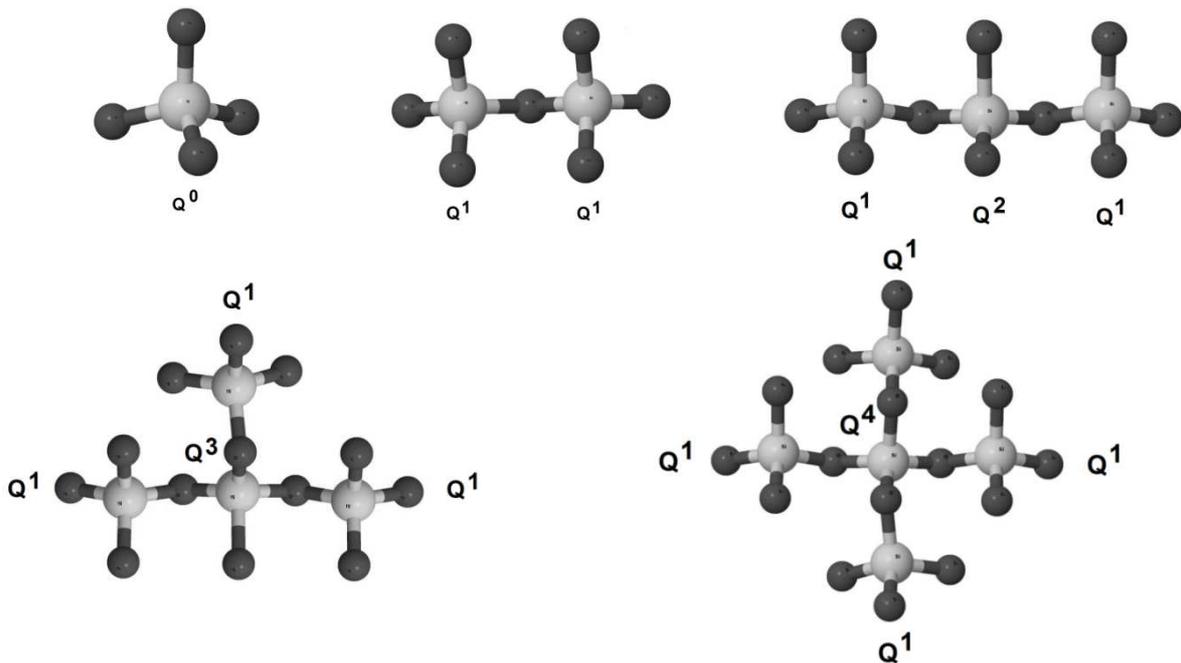


Abb. 3: Silikatbausteine in Wassergläsern

In den Wassergläsern können alle fünf Baugruppen, unabhängig vom Modul, gefunden werden.

In verdünnten Natriumwassergläsern mit einer Konzentration $c_{\text{SiO}_2} = 0,5$ bis $1,5 \text{ mol/l}$ und einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von $0,67$ bis 2 konnten die in Abb. 4 dargestellten Silikatspezies nachgewiesen werden.

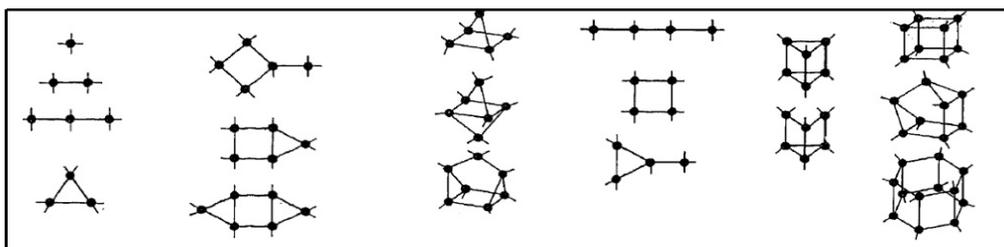


Abb. 4: Silikatbausteine in Wassergläsern nach [13]

Die Q³- und Q⁴-Baugruppen sind dabei Bestandteile höher kondensierter Spezies, deren Anzahl mit steigender Modulverhältniszahl zunimmt. So wurden bei Natriumwassergläsern mit einer Konzentration von $c_{\text{SiO}_2} = 4,0 \text{ mol/l}$ bei einem MVZ von 1,0 überwiegend Q⁰-, Q¹- und Q²-Bausteine gefunden, während man bei gleicher Konzentration und einem MVZ von 3,3 überwiegend Q³-Bausteine findet [13].

In welchem Verhältnis nun das monomere Kieselsäureanion zu den oligomeren Kieselsäureanionen steht, hängt vom dem Modul und der Konzentration des Alkalioxides ab.

Ein Zusammenhang zwischen dem Oligomer/Monomer-Verhältnis $n_{\text{O}}/n_{\text{M}}$ von Kaliumwassergläsern als Funktion der Molverhältniszahl und der K₂O-Konzentration kann durch die nachfolgende Gleichung abgeschätzt werden [14]:

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{M}}} = \left[0,08 * \left(\frac{1}{\text{MVZ}} \right)^{2,44} \right] * [\text{K}_2\text{O}]^3 + \left[-0,43 * \left(\frac{1}{\text{MVZ}} \right)^{-0,27} \right] * [\text{K}_2\text{O}]^2 + \left[1,05 * \left(\frac{1}{\text{MVZ}} \right)^{-2,29} \right] * [\text{K}_2\text{O}] \quad (10)$$

In der Gl. (10) werden die K₂O-Konzentrationen als Molalität [mol/kg_{Lösemittel}] angegeben und können mit Hilfe der Tabelle 1 berechnet werden.

Wasserglas A: $\beta_{\text{K}_2\text{O}} = 100,6 \text{ g/l}$ $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = 900 \text{ g/l}$ $M_{\text{K}_2\text{O}} = 94,2 \text{ g/mol}$
 $c_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{100,6}{94,2} = 1,07 \text{ mol/l}$
Molalität: $b_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{1,07}{0,94} = 1,14 \text{ mol/kg}$ MVZ = 3,9

Wasserglas B: $\beta_{\text{K}_2\text{O}} = 196,5 \text{ g/l}$ $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = 840 \text{ g/l}$
 $c_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{196,5}{94,2} = 2,08 \text{ mol/l}$
Molalität: $b_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{2,08}{0,84} = 2,48 \text{ mol/kg}$ MVZ = 2,9

Wasserglas C: $\beta_{\text{K}_2\text{O}} = 520 \text{ g/l}$ $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = 787,2 \text{ g/l}$
 $c_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{520}{94,2} = 5,52 \text{ mol/l}$
Molalität: $b_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{5,52}{0,79} = 7,00 \text{ mol/kg}$ MVZ = 1,0

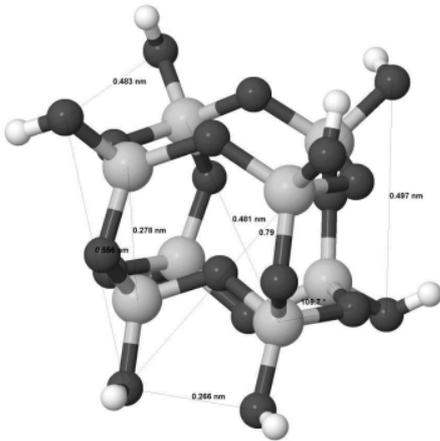
Durch Einsetzen der Molalitäten b in die Gl. (10) erhält man die nachfolgende Oligomer/Monomer-Verhältnisse n_O/n_M :

$$\text{WG A: } \frac{n_O}{n_M} = 27,2$$

$$\text{WG B: } \frac{n_O}{n_M} = 26,4$$

$$\text{WG C: } \frac{n_O}{n_M} = 13,8$$

Das Oligomer/Monomer-Verhältnis n_O/n_M des WG A und des WG B unterscheiden sich nur geringfügig, während es bei WG C zu einer deutlichen Verschiebung in Richtung des monomeren Anteils kommt. Setzt man die Anteile des WG A und des WG C prozentual ins Verhältnis, dann hat das WG C zum WG A ca. 50 % weniger oligomere Anteile. Zum Aufbau einer stabilen und kompakten Silikatbeschichtung werden die Wassergläser A und B mit einem höheren und vergleichbaren oligomeren Anteil verwendet.



Zu den Grundbausteinen für den Aufbau oligomerer Silikatspezies mit Teilchen größer einem Nanometer gehört auch das kubische Oktamer, welches erstmals durch HOEBBEL und WIEKER [15] im Zusammenhang mit Übergangsmetallreaktionen beschrieben wird und in Abb. 5 entsprechend strukturellen Untersuchungen von SHOLIN et al. [16] dargestellt ist. An diesen Baustein bzw. Keimen kondensieren weitere Silikatspezies und bilden dann Kolloide.

Abb. 5: kubisches Oktamer $Si_8O_{20}^{8-}$

4.1.6. Mittlere Molmassen von Kaliumwassergläsern

In der Abb. 6 ist die Abhängigkeit der mittleren Molmasse der gelösten Silikatspezies von der Molverhältniszahl nach ENGLER [17] [18] dargestellt. In der Angabe der mittleren Molmasse ist ausschließlich der Silikatanteil (ohne Alkalioxid!) berücksichtigt. Mit wachsender MVZ steigen die mittleren Molmassen und damit der Kondensationsgrad der Silikatspezies von Kaliumwassergläsern merklich stärker an als von Natriumwassergläsern. Aus der Abb. 6 kann die mittlere Molmasse der Silikatspezies für die Kaliumwassergläser A und B entnommen werden:

Wasserglas A: MVZ = 3,9 -> mittlere Molmasse = 810 g/mol

Wasserglas B: MVZ = 2,9 -> mittlere Molmasse = 420 g/mol

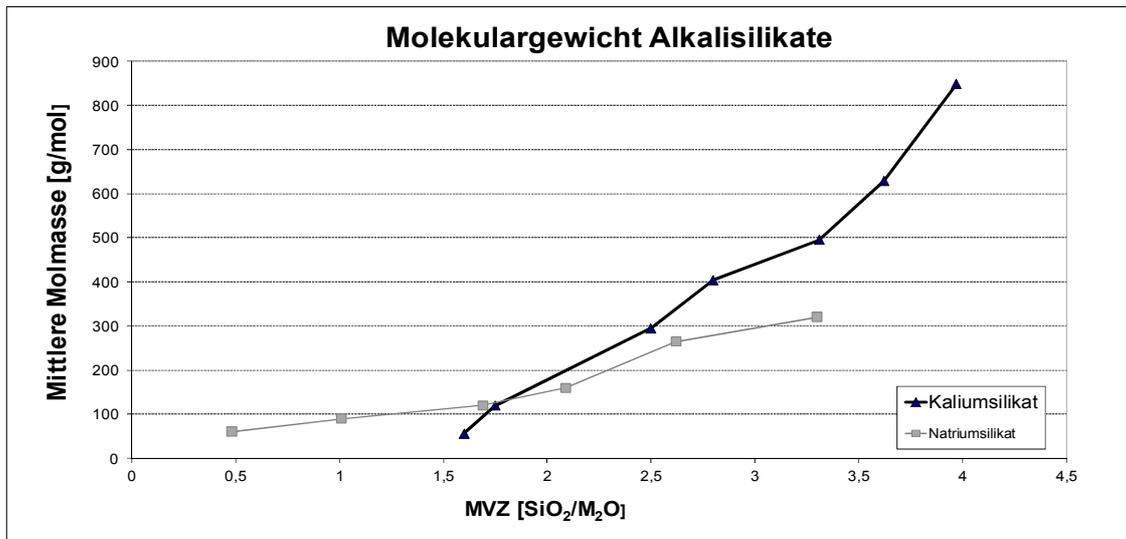


Abb. 6: Darstellung der mittleren Molmasse der Silikatspezies nach ENGLER [17]

Mit $M_{\text{SiO}_2} = 60,0 \text{ g/mol}$ für die Grundeinheit $\text{SiO}_{4/2}$ gilt:

- Mittlere Größe der Silikatspezies im Wasserglas A:
810 (g/mol) / 60 (g/mol): 14 SiO_2 -Einheiten
- Mittlere Größe der Silikatspezies im Wasserglas B:
420 (g/mol) / 60 (g/mol): 7 SiO_2 -Einheiten.

Darstellung möglicher Modellstrukturen der Silikatspezies:

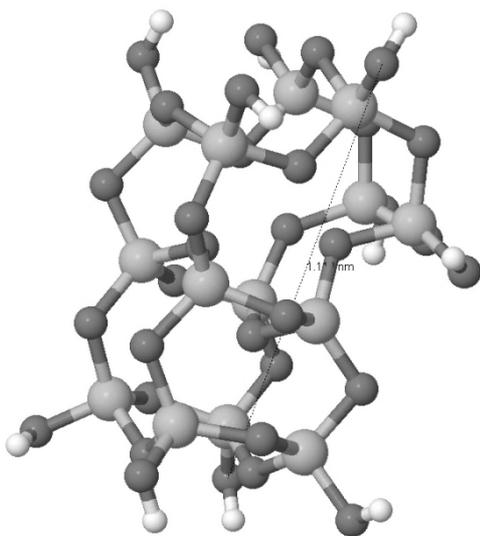


Abb. 7: Silikatspezies in Wasserglas A

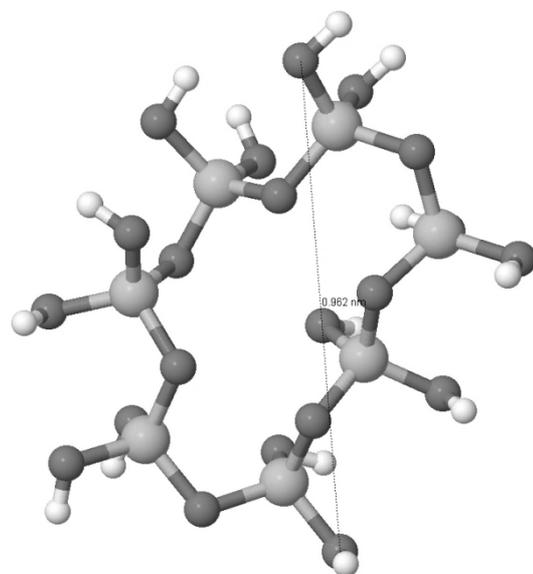


Abb. 8: Silikatspezies in Wasserglas B

Der Durchmesser der silikatischen Spezies entspricht mit etwa einem Nanometer den Messwerten von OSSWALD, welcher die Teilchengröße in Wassergläsern anhand der Bildung des gelben Siliziummolybdänsäurekomplexes bestimmt hat [19]. Nach ROGGENENDORF liegen bei Natriumwassergläsern Kolloide ab einem MVZ > 2,0 vor [20].

4.2. Reaktionen zur Gelbildung

Die nachfolgenden Wasserglaszusätze bewirken alle eine Reduktion der Stabilität der Alkalisilikatlösung und somit eine Einleitung der Gelbildung. Aus den formalen Reaktionsgleichungen I - VII 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 und über das gebildete Silikatnetzwerk am Gelpunkt machen.

I) Einwirkung von CO₂ [6]:



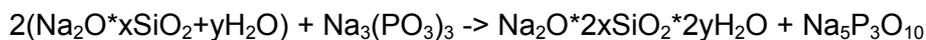
II) Reaktion mit Säuren:



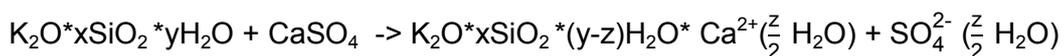
III) Reaktion mit Carbonsäure-Ester [5]:



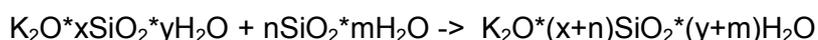
IV) Zugabe von Cyclo-Phosphaten, Beispiel Natriumphosphat [6]:



V) Gel-Initiierung durch Salze z.B.:



VI) Störung des Gleichgewichtes durch Kieselgelzugabe



VII) Austrocknung:



Bei den Gelbildungen I – IV wird der pH-Wert durch Zugabe von sauren Komponenten verändert, wodurch dem Wasserglas das stabilisierende Alkalioxid aus dem Gleichgewicht entzogen wird und die Modulverhältniszahl unter Initiierung von Kondensationsreaktionen steigt. Bei der Gelbildung V wird durch die Salzzugabe auf die elektrostatische Stabilität der Wassergläser so Einfluss genommen, dass eine Gelbildung eingeleitet wird. Bei der Gelbildung VI wird durch die Zugabe von netzwerkbildenden Verbindungen, z.B. Kieselgele, das Wasserglasmodul erhöht. Das Gleichgewicht wird auf die Seite der Kondensationsprodukte verschoben. Da sich die Gleichgewichte sehr schnell einstellen, läuft die Aggregation auch schnell ab. Im Falle der Gelbildung VII führt der Wasserentzug zur Kondensation bzw. Gelbildung nach Gl. (9). Die kondensierten Kieselgele haben nach OSSWALD [19] amorphe Struktur, die im Nahordnungsbereich eine Cristobalit ähnliche Struktur aufweist.

4.3. Stabilität der Wassergläser in Abhängigkeit von Salzgehalten

Die Größe der Silikatspezies bei den hier eingesetzten Wasserglastypen liegt im Bereich von etwa 1 nm oder etwas größer. Grenzt man nach LAGALY, SCHULZ und ZIMMEHL kolloidale Dispersionen im Bereich von 1 nm von den echten Lösungen ab, so handelt es sich also bei Wassergläsern mit pH-Werten von < 12 um ein kolloidales Sol, das Brownsche Molekularbewegung zeigt [21]. Die Silikatspezies werden durch elektrostatische Kräfte in Wasser stabilisiert. Dazu müssen an der Oberfläche der Teilchen und im Grenzbereich zur Oberfläche Ladungen vorhanden sein. Die Ladungen an der Oberfläche von SiO₂-Partikeln entstehen durch Protonierung oder Deprotonierung der Hydroxyl- bzw. Silanolgruppen:



Bei den Kieselsole mit Partikelgrößen in Bereichen von größer 5 nm können sich abhängig vom pH-Wert negative oder positive Oberflächenladungen nach Gl. (11) oder Gl. (12) ausbilden. Bei den Wassergläsern liegen negative Oberflächenladungen vor, die durch die Gegenionen Kalium-, Natrium- oder Lithiumkationen 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. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 9 zu sehen.

Je ausgeprägter die Doppelschicht um die Silikatpartikel ist, umso besser ist ein Silikatsol stabilisiert. Durch Verkleinerung der Doppelschicht wird die Stabilisierung herabgesetzt und eine Gelierung der Silikatspezies eingeleitet.

Die Größe der Doppelschicht ist abhängig von [23] [24]:

- Art des Elektrolyten
- Konzentration der Elektrolyten
- Art und pH-Wert des Dispersionsmediums
- Zetapotential

Durch die Zugabe von Salzen in eine Wasserglaslösung reduziert sich die Doppelschicht. Dabei wird das abstoßende Potential kleiner, wodurch sich auch die Stabilität der Wasserglaslösung verringert und ein Kondensationsbestreben entsteht. In Abb. 11 wird verdeutlicht, dass durch die Salzzugabe die Dicke der Doppelschicht umso stärker verkleinert wird, je höher die Konzentration bzw. je höher die Ladung der zugegebenen und gelösten Kationen ist.

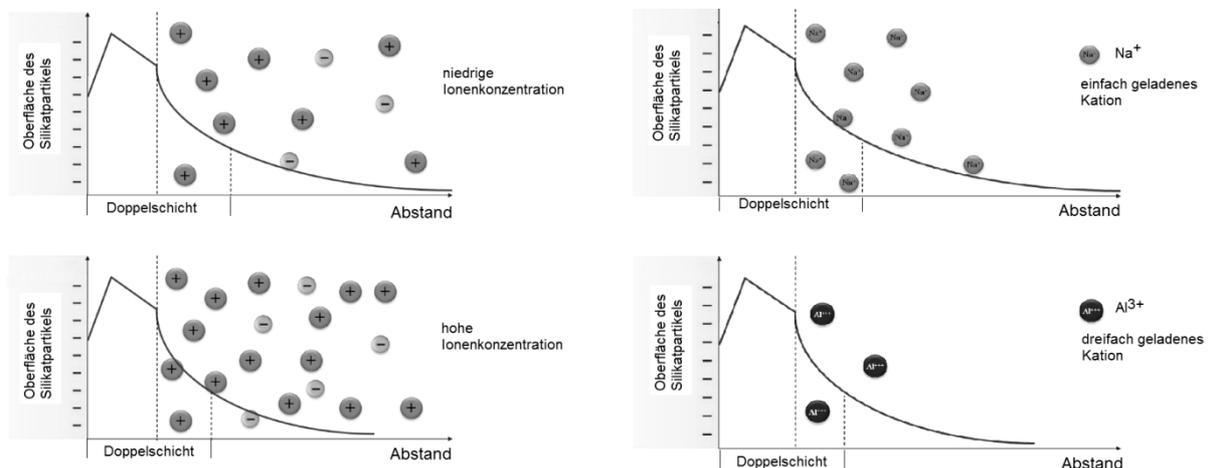


Abb. 11: Abhängigkeit der Doppelschicht von der Konzentration und dem Formeltyp des gelösten Elektrolyten in Anlehnung an [24]

4.3.1. Zetapotential

Legt man an ein kolloidales Sol ein elektrisches Gleichfeld an, dann wandern die Partikel und die Gegenionen in entgegengesetzte Richtung der angelegten Pole. Dabei scheren die Partikel ein Teil ihrer diffusen Schicht ab. Die Scherebene S (Abb. 10) innerhalb der Doppelschicht ist durch das elektrische Zetapotential (ζ -Potential) gekennzeichnet, welches eine messbare Größe zur Beschreibung der Stabilität im Doppelschichtmodell darstellt. Das Zetapotential hängt neben dem pH-Wert von der Art der Ionen und den Konzentrationen ab. Die Abb. 12 zeigt den Verlauf des Zetapotentials von Silikatpartikeln in Abhängigkeit des pH-Wertes ab. Nach dem Ladungsnullpunkt bei $\text{pH} = 2,0$ wächst das Zetapotential der negativ geladenen Silikatoberfläche bis $\text{pH} = 4,0$ auf einen Wert von -28 mV stetig an und geht danach in ein Plateau bis $\text{pH} = 6,0$ über. Nach diesem pH-Wert steigt das Zetapotential mit Zunahme der Oberfläche mit deprotonisierten $\text{SiO}_2(\text{Partikel})-\text{O}^-$ auf einen Wert von -70 mV bei $\text{pH} = 12,0$ an.

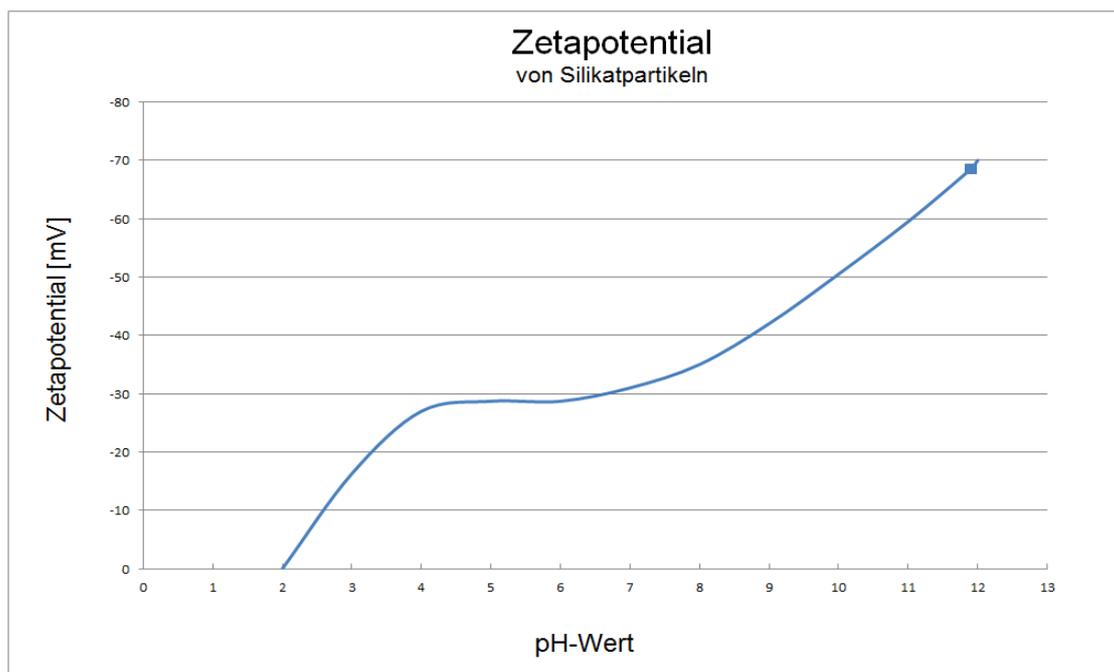


Abb. 12: Zetapotential unter Verwendung der Werte von [25]

Bei einem Zetapotential von -61 bis -80 mV sind die kolloidalen Silikatteilchen sehr gut stabilisiert, während im Bereich -31 bis -60 mV eine mäßige bis mittlere Stabilität vorliegt. Bei -30 mV befinden sich die Silikatspezies an der Schwelle zur Aggregation [26]. Neben der elektrostatischen Betrachtung zur Stabilität von Silikatteilchen sind auch geometrische Aspekte in die Überlegungen zur Stabilität der kolloidalen Spezies mit einzubeziehen. So stehen zur Stabilisierung der Silikatspezies bei gegebenem Durchmesser und Anzahl der

Siliziumtetraeder in einem Silikatteilchen mit steigendem Modul weniger Gegenionen zur Verfügung. Nach ROGGENDORF sind bei einem Silikatpartikel mit $r = 0,5 \text{ nm}$ und 11 Siliziumeinheiten bei einem Modul von 2,2 in einem Natriumwasserglas 75 % der Silanolgruppen durch die Gegenionen stabilisiert, während bei einem Modul von 3,9 nur noch 34 % stabilisiert werden können [20]. Ebenso führen unterschiedliche Partikelgrößen und Partikelanzahl zu Aggregationen, die sich in den Gelbildungsgeschwindigkeiten und in der Dichte der Silikatnetzwerke am Gelpunkt unterscheiden. Dieser „geometrische“ Aspekt wird durch die Perkolations-theorie hinterfragt.

4.3.2. DLVO-Theorie

Nähern sich zwei Silikatteilchen in den Wasserglassolen an, dann überlappen deren Doppelschichten. Da dabei nicht nur abstoßende elektrostatische Kräfte, sondern auch anziehende Van-der-Waals Kräfte wirken, wurde zu 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 [21]. In Abb. 13 ist eine Gesamtwechselwirkungskurve E_I (rote Kurve) aus der Summe der abstoßenden Energien E_R (blaue Kurve) und anziehenden Energien E_A (grüne Kurve) mit einer Energiebarriere E_{\max} zweier kolloidaler Teilchen als Funktion des Abstandes a dargestellt.

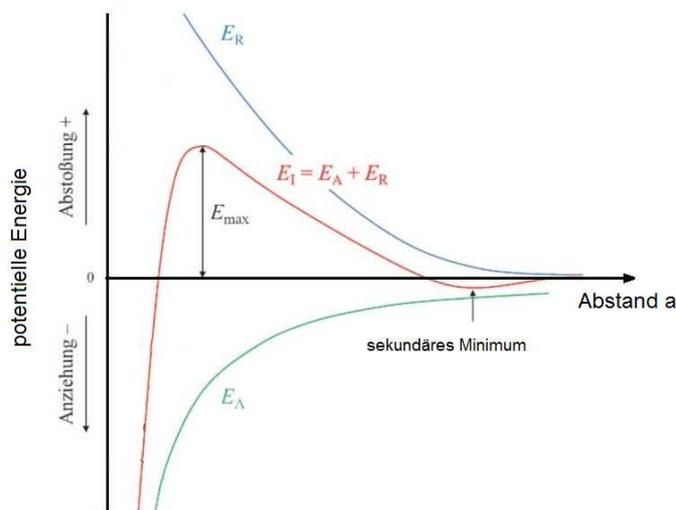


Abb. 13 Wechselwirkungsenergien als Funktion des Abstandes nach [27]

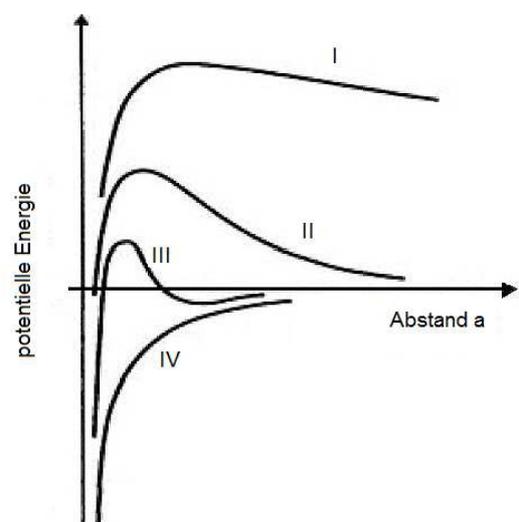


Abb. 14: Gesamtwechselwirkungskurven nach [27] in Abhängigkeit von gelösten Salzgehalten

positiv auf und die Gelbildungsgeschwindigkeit ist proportional zur protonisierten $\text{SiO}_2(\text{Partikel})\text{-OH}_2^+$ -Oberfläche. Der metastabile Bereich beim IEP ist durch die Ladungsneutralität der Oberfläche zu erklären und entspricht dem Bereich B in Abb. 2. Im Bereich von $\text{pH} = 2$ bis 6 findet eine Aggregation der negativ geladenen Silikatspezies statt, wobei die Gelierungszeiten sich in Richtung $\text{pH} = 6$ kontinuierlich verringern. Die Zunahme der Kondensation ist dabei direkt proportional zur Zunahme der OH^- -Konzentration und somit zur Zunahme der Oberfläche mit deprotonisierten $\text{SiO}_2(\text{Partikel})\text{-O}^-$. Die Gelbildung bzw. Aggregation läuft durch Kondensation der geladenen Silikatpartikel ab. Oberhalb von $\text{pH} = 6$ nimmt die Oberflächenladung und somit die Abstoßung bzw. die Stabilität zu. Entsprechend dem Zetapotentialverlauf nach Abb. 12 liegen stabile Silikatpartikel bei $\text{pH} = 8,0$ bis ca. 10 vor. Gleichzeitig ist in diesem pH -Bereich 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 und ihre Stabilität kann durch Salzzusätze (z.B. NaCl) wieder abgesenkt werden. In diesem Bereich nimmt durch den steigenden pH -Wert auch die Löslichkeit des Siliziumdioxids zu. Durch die höhere Löslichkeit der Silikatpartikel findet Partikelwachstum statt. Die Silikatpartikel wachsen durch Auflösen kleiner Partikel und abscheiden von Siliziumdioxid an größeren Teilchen sehr langsam weiter [8]. Ab $\text{pH} > 10,5$ lösen sich einzelne Monomere und Oligomere aus den Feststoffpartikel der Kieselsole. Durch die schnelle Oberflächenvergrößerung mit deprotonierten $\text{SiO}_2\text{-Partikel-O}^-$ -Einheiten steigt das Zetapotential nach $\text{pH} > 10,5$ weiter an. In diesem stabilen Bereich liegen die Wassergläser mit Partikelgrößen im Bereich von $\leq 1,5$ nm.

4.5. Beschreibung des Sol-Gel-Überganges von Silikatsystemen

4.5.1. Zwei Wege der Netzwerkbildung

Die Gelbildung monomerer Kieselsäure unter unterschiedlichen Bedingungen ist in Abb. 16 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 durch Erhöhen des pH -wertes in dem schwach basischen Bereich bis $\text{pH} = 10$ bilden sich nach Weg II kugelförmige und kompakte Partikel aus, an denen dann weitere Monomere oder Oligomere angelagert werden. Nach Kapitel 4.4 findet in diesem pH -Bereich Partikelwachstum statt. 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. Der Unterschied der Wege I und II soll nachfolgend erklärt werden. Die Elektronendichte am Silizium nimmt von Si-OH zu Si-O-Si ab und somit auch Ihrer Basizität.

Im basischen Milieu (Weg II) wird also eher ein Angriff am höher kondensierten bzw. schon vernetzten Si-Atom erfolgen, im sauren Milieu (Weg I) am weniger kondensierten Siliziumatom und somit im Peripheriebereich.

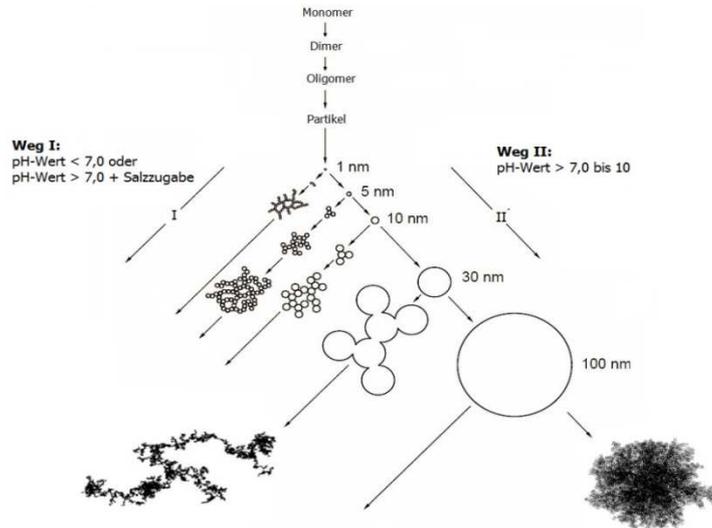
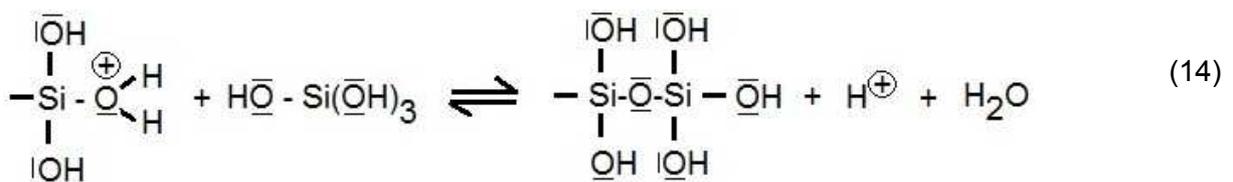
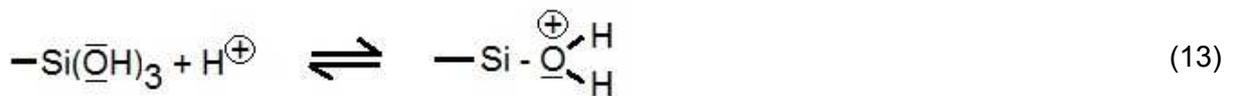
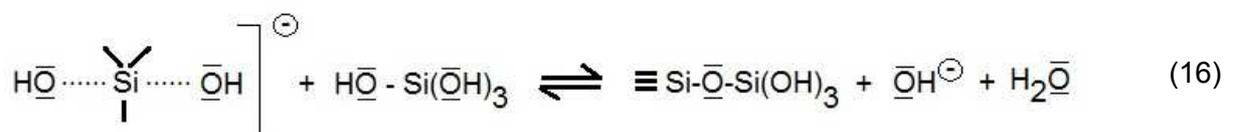
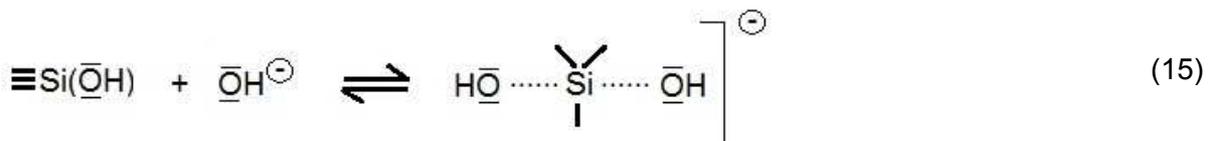


Abb. 16: Kondensation der Kieselsäure in Anlehnung an [29]

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



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 Silikatspezies an das anstehende Netzwerk. So lagern sich die Silikatspezies 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. Ebenso verschieben saure Zusätze im pH-Bereich von kleiner 12 das Zetapotential in Richtung positiver Werte und Initiierung eine Destabilisierung bzw. Aggregation der Silikatspezies erheblich (Abb. 12).

Zweiwertige Salze, die in Wasser basisch reagieren, greifen einerseits in die Gleichgewichte des Wasserglases ein, was zu einer Verschiebung zu niedermolekularen Silikatspezies führt, andererseits verläuft die Aggregation entsprechend Weg I zu feinverästelten Strukturen. Der Betrag des Zetapotential nimmt zu, wodurch die Energiebarriere des Wasserglases erhöht wird. Von der Art des entstanden Netzwerkes hängt wiederum die Wasserbeständigkeit ab. So werden durch die verdichtete Netzwerkbildung die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen reduziert. Bei sehr kompakten und kugelförmigen Netzwerken steht für einen Lösungsangriff des Wassers nur eine geringere Oberfläche zur Verfügung, wodurch sie nicht mehr angelöst werden. Wurden weniger kompakte Netzwerke, also Systeme mit größerer Oberfläche bei der Aggregation gebildet, dann lösen sie sich leichter wieder an. Bei der gezielten Aggregation der Wassergläser müssen möglichst kompakte Netzwerke aufgebaut werden. Dies ist nur durch das Verständnis des Aggregationsverhaltens möglich.

Durch die Zugabe von „neutralen“ Salzen, die in Wasser den pH-Wert nicht unwesentlich verändern, reduziert sich die elektrostatische Stabilität der Wassergläser. Welche Netzwerke sich dabei im Vergleich zu den Säuren und „basischen“ Salzen ausbilden, hängt wiederum von der Löslichkeit der Salze ab.

Die entstehenden Silikatnetzwerke nach Zugabe von Neutralsalzen sind nicht in der Abb. 16 dargestellt und werden nachfolgend über den Mechanismus der schnellen und langsamen Aggregation beschrieben.

4.5.2. Silikatnetzwerke der schnellen und langsamen Aggregation

Durch Salzzugaben kann der resultierende Potentialverlauf nach der DLVO-Theorie verändert und die Stabilität der Alkalisilikatlösung entsprechend der sich reduzierenden Energiebarriere verringert werden, 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 diffusionslimitierten Aggregation (DLA). Die Geschwindigkeit dieser Aggregation wird nur von Diffusionsvorgängen bestimmt. Silikateilchen, 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, entsprechend Weg I in Abb. 16.

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, die in der Arbeit auch als RLA- und DLA-Mechanismus bezeichnet werden, wurde bereits 1991 von WIJNEN untersucht [30].

Die Geschwindigkeit der RLA-Aggregation ist deutlich langsamer als die der DLA-Aggregation. Diese zwei Aggregationstypen führen mathematisch zu unterschiedlichen Netzwerken, die über die sogenannte fraktale (gebrochene) Dimension d_f beschrieben werden können. Bei fraktalen Objekten handelt es sich um die Beschreibung selbstähnlicher Objekte. Dabei besitzt das Fraktal ein zentrales Objekt, das bei jeder Iteration in verkleinerter Form wiederkehrt. Je höher die fraktale Dimension wird, umso dichter und kompakter wird die Struktur bzw. man benötigt mehr ursprüngliche Objekte, um das neue zu beschreiben. Auf die mathematische Beschreibung der fraktale Dimension wird hier nicht eingegangen.

Als Ergebnis aus den Berechnungen für die zwei Aggregationstypen nach DLA- und RLA-Mechanismus erhält man die nachfolgenden fraktale Dimensionen, die als Strukturen bzw. Netzwerke in Abb. 17 dargestellt sind [31] [32]:

$$\text{DLA: } d_f = 1,7 \text{ bis } 1,8 \quad \text{RLA: } d_f = 2,0 \text{ bis } 2,1$$

Bei diesem Strukturunterschied ist klar erkennbar, wie wichtig es ist, eine Energiebarriere aufrecht zu erhalten, um eine Gelierung nach dem Mechanismus der reaktionslimitierten Aggregation (RLA) ablaufen zu lassen.

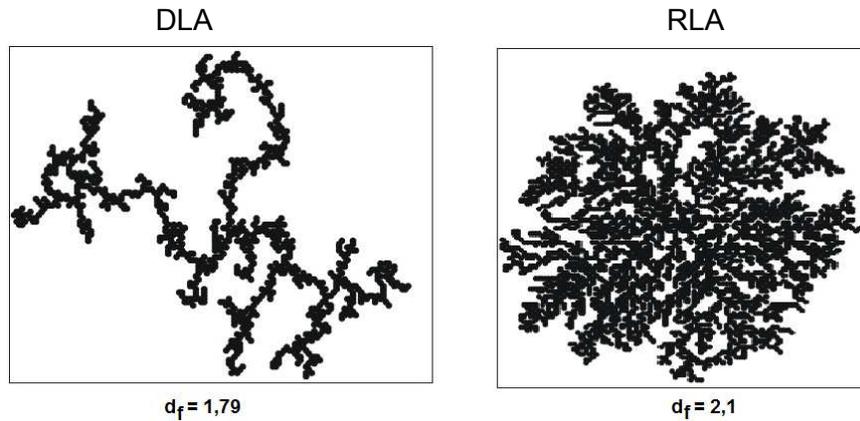
Aggregatstrukturen nach DLA und RLA:

Abb. 17: Darstellung der Strukturen bei unterschiedlicher fraktaler Dimension nach [33]

Bei der RLA brauchen die Silikatspezies mehrere Anläufe bevor sie kondensieren, wodurch die Anlagerungswahrscheinlichkeit relativ niedrig ist. Bei einer kleineren Anlagerungswahrscheinlichkeit benötigt man eine hohe Anzahl an Kontaktstellen, damit es zu einer Kondensationsreaktion kommt. Die Anlagerung erfolgt also verstärkt im Inneren des aufzubauenden Netzwerkes, wodurch sich das Silikatnetzwerk verdichtet. Ist keine Energiebarriere vorhanden, dann steigt die Anlagerungswahrscheinlichkeit und die Silikatteilchen kondensieren bevorzugt an der Peripherie des entstehenden Netzwerkes. Dadurch weitet sich das Netzwerk mit steigender Anlagerungswahrscheinlichkeit auf, es wird feinverästelt. Die Abb. 18 zeigt Silikatnetzwerke in Abhängigkeit der Anlagerungswahrscheinlichkeit.

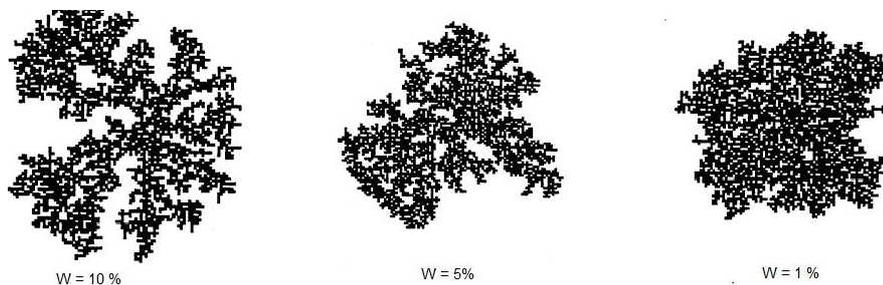


Abb. 18: Aggregationsstrukturen bei unterschiedlicher Anlagerungswahrscheinlichkeit nach [34] [35]

Nachfolgende Merkmale sind bei einer RLA-Aggregation ausgeprägter als bei einer DLA-Aggregation:

- langsamere Gelbildungsgeschwindigkeit
- Aufbau von kompakteren, dichteren und somit widerstandfähigeren Silikatnetzwerken
- geringeren Verformung nach dem Gelpunkt

Die Beschreibung von Silikatnetzwerken liegt im Bereich der fraktalen Dimension einer Partikelkette mit $d_f = 1$ (Linie) bis zu $d_f = 3$ (Kugel). Bildet sich am Anfang eine Struktur mit einer niedrigen Dimension bzw. ein weniger dichtes Silikatnetzwerk durch eine Gelierung nach dem DLA-Mechanismus, so kann es durch Reorganisations- bzw. Reifungsprozesse zu dichteren Packungen kommen. Durch Bestimmung der fraktalen Dimension aus Intensitätsdaten der statistischen Lichtstreuung und durch Simulationsberechnungen findet nach SCHLOMACH [33] eine Verdichtung des Silikatnetzwerkes nicht durch Primärpartikelanlagerung und Reaggregation statt, sondern durch Intraclusterdiffusion. Dabei wird rechnerisch eine fraktale Dimension von $d_f = 2,4$ für die Endstruktur des Siliziumdioxids erreicht.

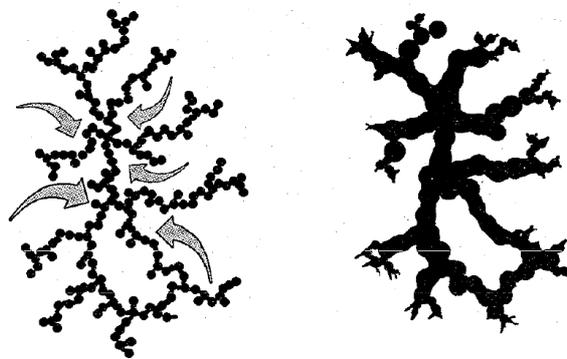


Abb. 19: Reifungsprozesse nach [36]

Diese Reifungsprozesse sind also immer entsprechend Abb. 19 mit einer Erhöhung der fraktalen Dimension verbunden. Die Folge von Verdichtung und Reifungsprozesse durch die Bildung von Silikatnetzwerken mit einer niedrigen fraktalen Dimension muss nachteilig zu nachfolgenden Erscheinungen bei einer Silikatbeschichtung führen:

1) Rissbildung / Spättrissbildung nach Wochen:

Da sich die Reifungsprozesse in einem Stadium abspielen, wo bereits ein Netzwerk und somit Systemsteifigkeit bzw. ein Elastizitätsmodul aufgebaut ist, sind diese

Prozesse auch immer mit Spannungen oder Verformungen, je nach Lagerbedingungen der Beschichtung, verbunden. Durch schnell ablaufende Aggregationen wird viel Wasser nach dem Gelpunkt im feinverästelten Silikatnetzwerk eingeschlossen. Nach der Gelbildung muss es durch die Verdunstung des Wassers einerseits zu weiteren Kontraktionen und somit Spannungen kommen, andererseits können sich die feinverästelten Strukturen unter erneuter Wasserbelastung wieder reorganisieren, was ebenfalls zu Spannungen führt. Beschichtungen, welche unter nachträglicher Wasserbelastung reißen, dürften durch Gelbildung nach dem DLA-Mechanismus entstanden sein. Das Silikatnetzwerk verdichtet sich durch Intraclusterdiffusion auf eine fraktale Dimension von $d_f = 2,4$. Überschreiten die aufgebauten Spannungen infolge der Netzwerkverdichtung die vorhandene Eigenzugfestigkeit des Netzwerkes, so kommt es zu Rissbildungen oder Spättrissbildungen.

2) Punktueller oder flächiges Ausschwitzen:

Trocknet eine Silikatbeschichtung zunächst nur oberflächlich ab, dann wird durch die Reifungsprozesse und somit durch die weitere Kontraktion des Silikatnetzwerkes das noch flüssige Wasserglas im Inneren der Beschichtung an die bereits angesteifte Oberfläche gedrückt und kann ein nachteiliges punktueller „Ausschwitzen“ verursachen.

3) Wasserbeständigkeit:

Durch die Ausbildung von weniger kompakten Silikatnetzwerken steht für den Löseangriff des Wassers eine größere Oberfläche zur Verfügung. Solche Silikatnetzwerke lösen sich leichter an und werden erst durch Reifungsprozesse wasserbeständig

4.6. Perkolationstheorie

Mit der Perkolationstheorie wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches zunächst beschreiben sollte, wie tief eine Flüssigkeit in ein poröses Medium eindringt [8].

Diese Theorie wurde unterdessen auf viele Bereiche, wie elektrische Leitfähigkeit, Ausbreitung von Waldbränden, biologische Netzwerke, Epidemien, aber auch auf Gelbildungen erweitert. Die Perkolation untersucht mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung ausschließlich den geometrischen Zusammenhang in einem System und liefert daher

zusätzliche Informationen zu den elektrostatischen Gesichtspunkten. Chemische oder physikalische Einflüsse gehen nicht in die Betrachtungen ein.

Bei der Perkolation werden auf einem festgelegten Gitter zufällig und voneinander unabhängig Punkte auf die freien Plätze des Gitters gesetzt. Je nach benötigter Koordinationszahl sind alle möglichen Gittergeometrien denkbar. Um die Rechenoperationen gering zu halten, werden wässrige Silikate zweidimensional in Quadratgittern abgebildet. Man unterscheidet zwischen der (Bindungs-) bond-Perkolation und der (Platz-) site-Perkolation. Bei der site-Perkolation werden die Plätze in einem Gitter mit der Wahrscheinlichkeit p besetzt. Bei der Wahrscheinlichkeit eins sind alle Punkte des Gitters belegt. Bei der Bindungsperkolation werden nicht einzelne Plätze besetzt, sondern es werden die Linien zwischen den Gitterpunkten zufällig verbunden.

Gelbildungen von Silikaten lassen sich mit der Platz-Perkolation beschreiben, auf die hier näher eingegangen wird. Sind zwei benachbarte Gitterplätze besetzt, so gelten sie als verbunden. Diese werden dann als Cluster bezeichnet. Perkoliert ein System, dann sind zwei gegenüberliegende Ränder des festgelegten Gitters bzw. des Untersuchungsraumes durch ein Cluster miteinander verbunden. Ein solcher Cluster wird als vollständiger (Spanning) Cluster verstanden und beschreibt den Gelpunkt. In Abb. 20 liegt ein Perkulationsgitter mit 994 besetzten Gitterplätzen vor. Es wird nun irgendein Cluster bei einer Startbesetzungswahrscheinlichkeit von 40% ausgewählt, dessen Plätze miteinander verbunden sind. Er ist in Abb. 20 rot markiert. In dem beschriebenen Gitter liegen bei $p = 0,4$ noch zahlreiche anderen Cluster vor.

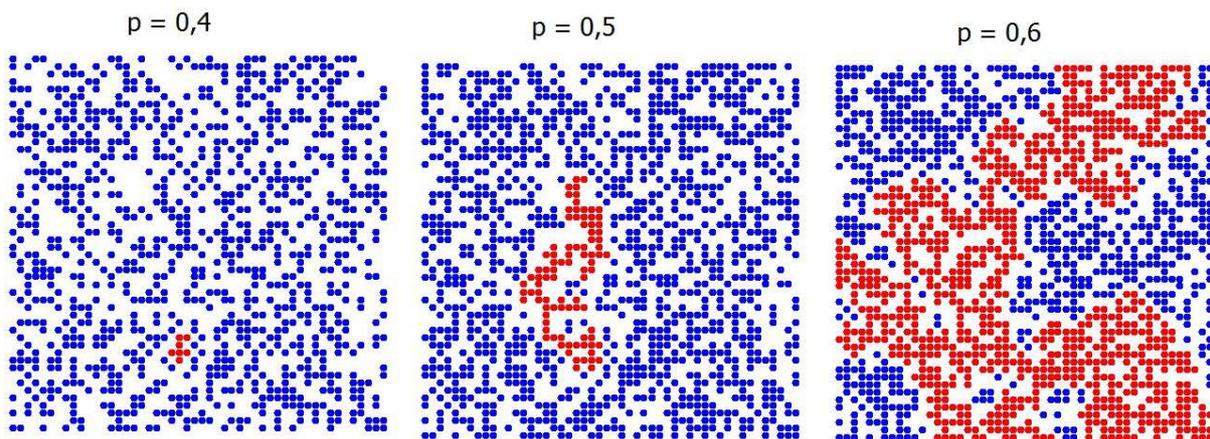


Abb. 20: Perkulationsgitter mit unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten

Der ausgewählte Cluster besteht nach Tabelle 2 bei einer Besetzung von $p = 0,4$ aus 7 Plätzen. Erhöht man nun die Besetzung des Gitters auf 50%, dann wächst das Cluster auf 89 Einheiten an (Abb. 20: mittleres Bild). Bei einer Besetzung von 60% ist das Cluster aus

842 Einheiten aufgebaut und gehört zum vollständigen oder Spanning-Cluster. Der vollständige Cluster verbindet die Ränder des Gitters über ein zusammenhängendes Gebilde, welches aus direkt miteinander verbundenen Plätzen besteht. Dieser Besetzungszustand bezeichnet den Perkulations- oder Gelpunkt. Durch die Erhöhung der Besetzung des Perkulationsgitters wird also ein Zusammenlagern von Teilchen simuliert und somit eine Gelbildung dargestellt.

Die durch Besetzungserhöhung neu besetzten Gitter können neben der Anhäufung von Silikateilchen auch als Bindung verstanden werden. Am Perkulationspunkt wären dann durch den Übergang von $p = 0,4$ auf $p = 0,6$ neue Bindungen entstanden, wodurch der Cluster von 7 auf 376 (842-(1460-994)) Silikateilchen anwächst.

Ob die Besetzungserhöhung als neue Bindungen oder eine Anhäufung von Silikateilchen aufgefasst werden kann, verändert das Ergebnis beim direkten Vergleich von Wassergläsern in Bezug auf das Gelierungsverhalten und die Kompaktheit der entstehenden Struktur nicht.

Tabelle 2: Beispielwerte einer Perkolation in Bezug auf Abb. 20

Besetzungswahrscheinlichkeit	$p = 0,4$	$p = 0,5$	$p = 0,6$
Besetzte Plätze	994	1237	1460
Endliche Cluster	297	190	97
Mittlere Clustergröße S	8,1	46,8	61,2
Größe des betrachteten Clusters	7	89	842
Spanning-Cluster			842
Perkulationswahrscheinlichkeit P_{∞}	0	0	0,58

Miteinander verbundene Gitterplätze, welche nicht perkolieren sind, werden als endliche oder finite Cluster bezeichnet. Die Cluster Größe S beschreibt die mittlere Clustergröße. Die Anzahl der besetzten Gitterplätze am Perkulations- oder Gelpunkt wird durch die Besetzungswahrscheinlichkeit p_c ausgedrückt. Eine wichtige Größe ist die Perkulationswahrscheinlichkeit P_{∞} . Die Perkulationswahrscheinlichkeit gibt die Perkulationsstärke an und somit die Wahrscheinlichkeit, ob ein Punkt zum perkolierenden und damit unendlichen Cluster gehört. Unterhalb von p_c existieren nur endlichen Cluster, damit ist $P_{\infty} = 0$. Ab dem Perkulationspunkt folgt die Perkulationswahrscheinlichkeit P_{∞} dem Potenzgesetz $P_{\infty} \sim (p-p_c)^{\alpha}$, welches die Ordnung des Systems beschreibt. Aus dem Anstieg der Perkulationswahrscheinlichkeit kann auch die Steifigkeitsentwicklung (Viskosität η) und somit Dichte des Netzwerkes nach $\eta \sim (p-p_c)^{\tau}$ abgeleitet werden. Die Bestimmung der sogenannten kritischen Exponenten α und τ erfolgt numerisch und ist abhängig vom Gittertyp in Tabellenwerken erfasst [8]. Am Perkulationspunkt ist das mit den Rändern verbundene Netzwerk in der Lage

Spannungen aufzubauen. Am Perkolationspunkt steigt also die Viskosität an und das Gel entwickelt zunehmend Festigkeit.

Mit Hilfe des Perkolationsmodelles wird die Gelierung von Wasserglas A und B modellmassig hinterfragt. Die Anzahl und Größe der Silikatteilchen als Eingangsparameter für das Perkolationsmodell wird aus der mittleren Silikat-Molmasse nach Kapitel 4.1.6 bestimmt. Dabei entspricht die mittlere Silikat-Molmasse (oligomere Silikatanionen) im jeweiligen Wasserglas der mittleren Clustergröße S .

→ Mittlere Clustergröße Wasserglas Typ A:
 $810 \text{ (g/mol)} / 60 \text{ (g/mol)} = 14 \text{ SiO}_{4/2}\text{-Einheiten}$

→ Mittlere Clustergröße Wasserglas Typ B:
 $420 \text{ (g/mol)} / 60 \text{ (g/mol)} = 7 \text{ SiO}_{4/2}\text{-Einheiten}$

Durch Erhöhung der Besetzungswahrscheinlichkeit wird eine Aggregation vergleichend für das Wasserglas A und B simuliert. Über die Anzahl der Besetzungsschritte des Wasserglases A und B bis zum Gelpunkt soll die Gelbildungsgeschwindigkeit der beiden Wassergläser abgeleitet bzw. bewertet werden. Aus dem Perkolationscluster am Perkolationspunkt des Wasserglases A und B sollen zusätzlich Rückschlüsse relativ auf die zu erwartenden mechanischen Festigkeiten und das Schwindverhalten der beiden Wassergläser gezogen werden.

Auf den mathematischen Algorithmus zur Berechnung eines Perkolationsmodelles wird hier nicht näher eingegangen. Die Berechnung erfolgt mit einem Algorithmus der Universität von New York [37].

4.7. Ableitungen aus den Theorien zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung

Zum Aufbau einer stabilen und dauerhaften Silikatbeschichtung ist die Kenntnis über das entstehende Silikatnetzwerk bei der Gelbildung, die Gelbildungsgeschwindigkeit und die Silikatspezies in den Ausgangswassergläsern von entscheidender Bedeutung.

Die Ursache von Rissbildungen, Spättrissbildungen, Ausschwitzungen von Salzen, sowie der Verlust der Wasserbeständigkeit muss in dem Aufbau von weniger dichten bzw. weniger kompakten Silikatnetzwerken nach der Gelbildung liegen. Durch den Einsatz eines speziell ausgewählten Gelinitiators und Ausgangswasserglases soll bei der Gelierung ein möglichst kompaktes Silikatnetzwerk erzeugt werden, welches einer geringen Selbstorganisation

(nachteilige Reifung) unterliegt und wenig Schwindspannungen durch Trocknungsvorgänge aufbaut. Nur dadurch kann früh die Dauerhaftigkeit des gebildeten Silikatnetzwerkes und somit Anwendungssicherheit erzielt werden. 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 feinverästelte Netzwerke zu erwarten sind. Ebenso wird durch Säurezugabe das Zetapotential und somit die Stabilität des Alkalisilikatsols merklich abgebaut. Eine Gelbildung zum Aufbau von kompakten Silikatnetzwerken ist durch Säurezugabe nicht umsetzbar.

Als Gelinitiator soll daher 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. Aus der DLVO-Theorie wird im experimentellen Teil 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. Der Aufbau von möglichst dichten Silikatstrukturen durch die Verwendung eines geeigneten Gelinitiators bedeutet ebenso frühere Wasserbeständigkeit. Durch eine eingeleitete Gelbildung wird das Netzwerk verdichtet, wodurch Spannungen aufgebaut werden. Um diese Spannungen infolge Verdichtung gering zu halten, muss ein ausreichend gut vorstrukturiertes Wasserglas verwendet werden und es muss möglichst viel Wasser vor der Steifigkeitsentwicklung des Silikatnetzwerkes, also vor der Gelbildung, abgegeben werden. Dadurch werden Spannungen aus Trocknungsschwinden und Verdichtung bzw. Reifungsprozesse verringert. Dies wiederum hängt von dem Wasserglastyp ab. Dabei ist unter Vorstrukturierung zu verstehen, dass die Wassergläser

hauptsächlich aus oligomeren und nicht monomeren Silikatspezies bestehen. Das Oligomer/Monomer-Verhältnis ist bei Wasserglas A und B nahezu gleich, während es sich bei Wasserglas C deutlich in Richtung monomeren Silikatspezies verschiebt. Im experimentellen Teil werden daher die Wassergläser A und B näher in Ihrem Gelierungsverhalten untersucht. Um Unterschiede im Gelierungsverhalten von Wasserglas A und B zu bestimmen und somit die Merkmale eines RLA- oder DLA-Mechanismus abzuleiten, wird die Gelbildungsgeschwindigkeit der beiden Wassergläser theoretisch durch die Perkolationstheorie hinterfragt („geometrische“ Aspekte) und experimentell über Gelbildungsversuche verifiziert. Durch die Perkolationstheorie sollen auch Rückschlüsse auf die zu erwartenden mechanischen Festigkeiten und das Schwindverhalten der beiden Wassergläser vergleichend gezogen werden.

Zum Einsatz für eine stabile Silikatbeschichtung soll dann das Wasserglas kommen, welches die geringe Gelbildungsgeschwindigkeit hat. Dadurch wird eine Gelierung nach den RLA-Merkmalen erwartet und es kann mehr Wasser vor dem Aufbau der Festigkeitsentwicklung abgegeben werden, wodurch Trocknungsspannungen reduziert werden können.

Durch die Verdichtung des Silikatnetzwerkes bei Gelbildungen werden hohe Spannungen bzw. Verformungen ausgelöst werden, die bei einer Verbundbeschichtung durch die Verformungsbehinderung des aufgetragenen Silikatbelages auf das zementäre Substrat zu Spannungen und somit Rissen führen können. Hier soll der Gegensatz von früher Wasserbeständigkeit zu Festigkeit, Rissanfälligkeit und Langzeitstabilität einer Wasserglasbeschichtung im Verbund geklärt werden. Möglicherweise kann nur ein Kompromiss aus früher Wasserbeständigkeit und Rissfreiheit erzielt werden. Ob eine Härtung in zwei Stufen sinnvoller ist und so nach einem Tag gute Festigkeit bei gleichzeitiger Rissfreiheit und Wasserbeständigkeit erreicht werden kann, wird ebenfalls untersucht.

Dabei soll der Wasserglasbinder in einer ersten Stufe gezielt zur Gelbildung gebracht werden, um ausreichende Festigkeiten aufzubauen. In der zweiten Stufe soll die Beschichtung durch Dehydratisieren am nächsten Tag seine Wasserbeständigkeit erreichen. Die Verformungen aus der Dehydratisierung können dann durch die aufgebaute Beanspruchbarkeit des Wasserglasbinders aufgenommen werden.

Die Material- und Struktureigenschaften des aus den Erkenntnissen abgeleiteten Schichtmaterials, aber auch der Schichtkomponenten, werden abschließend ermittelt.

Der schematische Ablauf der Arbeit ist in Abb. 21 zusammengefasst. Die Anmerkungen neben den Pfeilen stehen in Bezug zu Entscheidungen aus den jeweiligen Betrachtungen bzw. Untersuchungen.

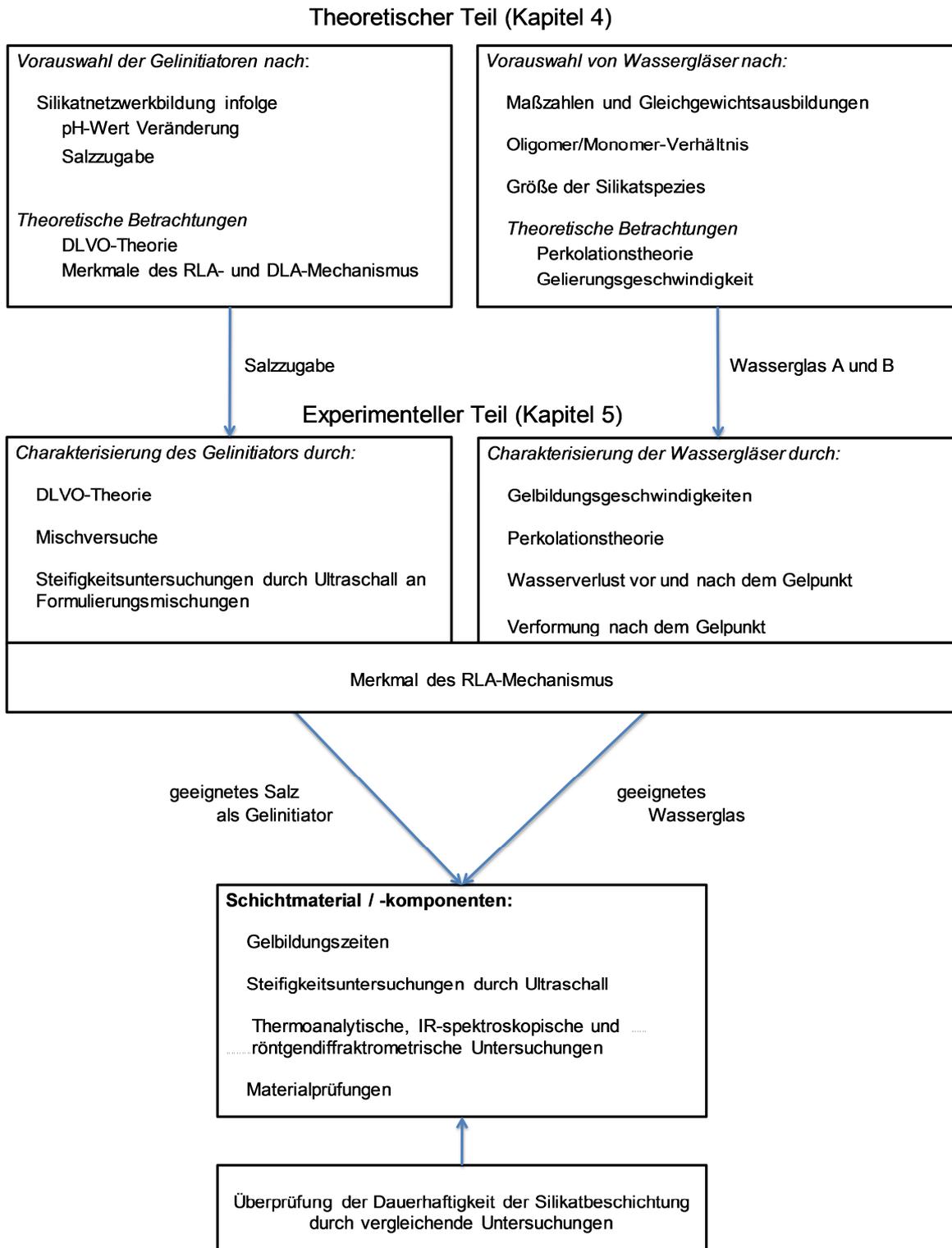


Abb. 21: Schematischer Ablauf der Arbeit

5. Experimentelle Untersuchungen

5. Diskussion der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es eine silikatische Beschichtung auf Wasserglasbasis aufzubauen, die in Schichtstärken von größer zwei Millimetern auf ein zementäres Substrat aufgebracht wird und der beschichteten Oberfläche technische Funktionen, wie Säureschutz, Dichtigkeit, Verbesserung der Oberflächenhärte etc. bietet. Da Wassergläser keine Eigenfarbe haben, kann durch Zugabe von Pigmenten oder Füllstoffen zur Wasserglasformulierung (Bindemittelsystem BS 1) zusätzlich die Oberfläche der Silikatbeschichtung optisch sehr anspruchsvoll gestaltet werden.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist im Allgemeinen eine Silikatbeschichtung aus einem Wasserglas, mineralischen Füllstoff und Zusatz nicht wasserfest oder zeigt Rissbildungen bzw. Spättrissbildungen und Ausschwitzeffekte. Zusätze als Gelinitiatoren für eine Sol-Gel-Transformation des Wasserglases können dabei Salze, Ester, Säuren oder eine CO₂-Begasung etc. sein. Um die Grundlagen zum Aufbau einer rissfreien, wasserfesten und dauerhaften Silikatbeschichtung auf Wasserglasbasis zu erarbeiten, wurde der Gelbildungsprozess von zwei Kaliumwassergläsern A und B in modellhaften Theorien, Gelbildungsversuchen, Eigenschaft- und Strukturuntersuchungen an Schichtmaterialien bzw. Schichtkomponenten evaluiert. Die Molverhältniszahl des Wasserglas A beträgt 3,9 und wird als hochmodulig bezeichnet. Die Molverhältniszahl des Wasserglases B beträgt 2,9 und ist ein mittelmoduliges Wasserglas. Für ergänzende und vergleichende Untersuchungen und zur Überprüfung der Dauerhaftigkeit wurde auch das niedrigmodulige Wasserglas C mit einer Molverhältniszahl von 1,0 herangezogen.

Die beiden Wassergläser A und B sowie die Wirkung der Gelinitiatoren konnten - unter Beachtung der Eingangs avisierten fünf Fragenkomplexe (Kapitel 3) - durch die nachfolgenden Aspekte charakterisiert werden:

- a) Chemische Gleichgewichte und mittlere Größen der anionischen Silikatstrukturen in den Wasserglaslösungen / -solen
- b) Wesentliche Merkmale einer Aggregation nach dem RLA-Mechanismus (Reaktions-limitiert) im Vergleich zum DLA-Mechanismus (Diffusions-limitiert)
- c) Theoretische und experimentelle Unterschiede der Wassergläser in ihrem Gelierungsverhalten mit Bezug auf die Merkmale der Aggregation (Bildungsgeschwindigkeiten)

- d) Initiierung der Gelierung in den Wassergläsern durch verschiedenartige Zusätze und die daraus abzuleitenden Folgen im Hinblick auf die Kompaktheit der gebildeten Silikatnetzwerke und die Auswirkungen für eine Silikatbeschichtung (Auswahl eines geeigneten Gelinitiators)
- e) Festigkeits-, Beständigkeits- und Verformungsprüfungen an Proben des Beschichtungsmaterials
- f) Thermoanalytische, IR-spektroskopische und röntgendiffraktometrische Untersuchungen an dem Schichtmaterial / -komponenten

zu Punkt a:

Die mittlere Größe der Silikatspezies der verwendeten Wasserglaslösungen, ihr Oligomer/Monomere-Verhältnis (n_O/n_M) und die Gleichgewichtszustände in den Wassergläsern wurden aus theoretischen Aspekten abgeleitet. Die mittlere Größe der Silikatspezies beträgt beim Wasserglas A 810 g/mol beim Wasserglas B 420 g/mol. Mit 14 Silikattetraedern ist das Wasserglas A im Mittel etwas vorstrukturierter als das Wasserglas B mit 7 Silikattetraedern. Der Partikeldurchmesser liegt im Bereich von einem Nanometer, so dass bei den verwendeten Wassergläsern von kolloidalen Solen gesprochen werden kann. Der pH-Wert beider Wassergläser liegt bei 11,4 bzw. 11,9. Das molare Oligomer/Monomer-Verhältnis n_O/n_M von Wasserglas A und B ist nahezu gleich und liegt bei 27,2 und 26,4. Die entsprechenden Werte des niedrigmoduligen Wasserglases weisen mit pH = 13,0 und $n_O/n_M = 13,8$ eine deutlich geringere Vorstrukturierung des stärker basischen Wasserglases aus. Die Zugabe von Wasser oder eine pH-Wert-Erhöhung bewirkt eine Verschiebung der chemischen Gleichgewichte der Silikatspezies zu niedermolekularen bzw. weniger kondensierten Silikatspezies.

zu Punkt b:

Bei „schnell“ ablaufenden DLA-Aggregationen lagern sich die Silikatspezies an ein entstehendes Silikatnetzwerk bevorzugt an der Peripherie an, wodurch weniger kompakte Strukturen aufgebaut werden können. Bei „langsam“ ablaufenden RLA-Aggregationen werden kompaktere Silikatnetzwerke aufgebaut, da auch innere, reaktive Zentren im Silikatnetzwerk für die Polykondensation (Sol-Gel-Transformation) zum Tragen kommen. Die Silikatnetzwerke werden mathematisch über die fraktale Dimension beschrieben und verbildlichen den markanten Unterschied der Silikatnetzwerke der beidem Aggregationsmechanismen.

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
- geringes Schwindbestreben nach dem Gelpunkt

zu Punkt c:

Durch Zugaben kleinerer Mengen acid-wirkenden Stoffen zu Wasserglaslösungen kann eine Gelierung eingeleitet werden. Um die Gelbildungsgeschwindigkeiten der Wassergläser A und B zu bestimmen, wurden unterschiedliche Triacetinmengen zugesetzt und anhand des Beginns eines messbaren Viskositätsanstieges die Gelzeit ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen die gelierte Silikatmenge – bezogen auf eine konstante Menge eingesetzten Triacetins bzw. auf eine durch Esterspaltung freigesetzte Menge Acetat – zeitproportional anwächst. Für beide Wassergläser resultieren unter diesen Bedingungen zeitkonstante, aber unterschiedliche Gelbildungsgeschwindigkeiten. Die Bildungsgeschwindigkeit $\Delta(n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{AC}}) / \Delta t$ des Gels aus Wasserglas A ist höher ($0,40 \text{ min}^{-1}$) als die des Gels aus Wasserglas B ($0,18 \text{ min}^{-1}$). Wird die Menge des im Prozess aggregierenden Start-Silikat-Cluster betrachtet, so verringern sich die Geschwindigkeiten $\Delta(n_{\text{Cluster}}/n_{\text{AC}}) / \Delta t$ zahlenmäßig auf $0,028 \text{ min}^{-1}$ bzw. $0,025 \text{ min}^{-1}$, wobei der verbleibende geringe Unterschied offensichtlich Ausdruck verschiedenartiger Aggregationsmechanismen ist. Die Merkmale des vorteilhaften RLA-Mechanismus im Vergleich zum DLA-Mechanismus sind beim Wasserglas B also ausgeprägter als beim „schnelleren“ Wasserglas A. Die unterschiedlichen Gelbildungsgeschwindigkeiten von den beiden Wassergläsern konnten mit der Perkolationstheorie modellhaft nachvollzogen werden. Bei der Modellierung der Gelbildungen über die Perkolationstheorie wurden die Größe und die Anzahl der Star-Silikat-Cluster als Ausgangsparameter angesetzt. Wegen der größeren Anzahl der Besetzungsschritte bis zum Perkulationspunkt ist der Perkulationscluster (entspricht Besetzungsmuster am Gelpunkt) bei Wasserglas B ausgeprägter und dichter als beim Wasserglas A. Dies spiegelt sich auch in höheren mechanischen Festigkeiten und einem geringeren Schwindmaß beim Wasserglas B wieder. Bei der etwas langsameren Sol-Gel-Transformation (Gelbildungsprozess) des Wasserglases B wird weniger Wasser in das kompaktere und dichtere Gelnetzwerk eingeschlossen, was durch vergleichende Messungen der Wasserabgabe vor und nach dem Gelpunkt durch moderate Temperaturerhöhung (+ $65 \text{ }^\circ\text{C}$) experimentell nachgewiesen werden konnten.

Damit sind beim Wasserglas B gute Voraussetzungen für ein geringeres Schwindmaß, höhere mechanische Festigkeit zum Aufbau einer rissfreien Beschichtung gegeben.

zu Punkt d:

Neben der Zugabe kleinerer Mengen von acid-wirkenden Stoffen zur Wasserglaslösung bzw. –solen kann auch durch Neutralsalze eine Gelierung eingeleitet werden.

Die theoretische Abschätzung von elektrolytischen Zusätzen (Gelinitiatoren) auf die elektrostatische Stabilität von Wassergläsern erfolgte durch die DLVO-Theorie, welche rein formell die Löslichkeit und Wertigkeit von Salzzusätzen, sowie die Stabilität (d.h. Potentialverlauf und Partikeldurchmesser) des Ausgangswasserglassols berücksichtigt. Bei den Berechnungen wurde die Veränderung der stabilisierenden Energiebarriere E_{\max} in der Gesamtwechselwirkungskurve der kolloidalen Silikatpartikel nach Salzzugabe ermittelt und die Wirkungen untersucht.

Kommt es durch eine zu hohe Kationenlöslichkeit des zugegebenen Salzes zum totalen Abbau der Energiebarriere des Ausgangswasserglassols, so wird die Aggregation der Silikateilchen beschleunigt erfolgen (DLA-Aggregation), was im Schichtmaterial zu Frührissbildung oder Rissbildung nach Wasserbeanspruchung führt. Bei der angestrebten Kationenlöslichkeit eines Salzes wird die Energiebarriere merklich abgesenkt, um eine Aggregation einzuleiten, aber nicht vollständig aufgehoben, um kompakte, spannungsarme und stabile Silikatnetzwerke (RLA-Aggregation) zu erzeugen. Diese Kationenlöslichkeit liegt nach den Auswertungen der DLVO-Gesamtwechselwirkungskurven für das Wasserglas B bei einem zweiwertigen Kation im Bereich von 0,022 mol/l, wodurch die Energiebarriere von 0,076 eV auf 0,03 eV gesenkt wird. Eine Löslichkeit von kleiner 0,005 mol/l des beschriebenen Kations setzt die Energiebarriere des Wasserglases B nicht hinreichend wirksam herab, weshalb keine effektive Gelierung eingeleitet werden kann. Die theoretischen Erkenntnisse aus der DLVO-Theorie wurden experimentell durch Ultraschallmessungen und Viskositätsmessungen an Wasserglasformulierungen im Hinblick auf die Ansteifung bzw. primäre Festigkeitsentwicklung hinterfragt.

Aus den Ergebnissen wurde als chemischer Zusatz ein Calciumsulfat in der Form des Anhydrits mit einer Löslichkeit von ca. 2,7 g/l in Wasser, bezeichnet als Gelinitiator KS, abgeleitet. Dieses „Neutralsalz“ erhöht den pH-Wert von Wasser nicht und senkt den berechneten Wert der Energiebarriere des Ausgangswasserglases B effektiv auf etwa 0,03 eV ab. Die Ultraschalluntersuchungen bestätigten die Ergebnisse der DLVO-Theorie – abgestuft gemäß der Löslichkeit der Salze mit 2-wertigen Kationen - bei CaSO_4 in den Form

des Anhydrits und α -Halbhydrats, bei BaSO_4 und bei MgCO_3 . Abweichungen ergaben sich bei $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, welches in Wasser basisch reagiert. Hier 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 entsprechend dem Weg I in Abb. 16 (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.

Bei Salzen mit einer zu hohen Kationenlöslichkeit kommt es beim Wasserglas B zu einer beschleunigten DLA-Aggregation, wodurch solche Gelinitiatoren beim Zusammenmischen der Schichtkomponenten nicht wirksam verteilt werden können. Bei MgSO_4 als Repräsentant für ein solches Salz konnte durch Viskositätsmessungen die Unwirksamkeit dieses Gelinitiators in einer Wasserglasformulierung nachvollzogen werden.

Zweiwertige Salze, deren pH-Wert in Wasser größer als der pH-Wert des Ausgangswasserglases, haben einen deutlichen Einfluss auf das Säure-Base-Gleichgewicht des Wasserglases, wodurch es zu einer Verschiebung zu kleineren Silikatspezies kommt. Dementsprechend wurde bei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Gelinitiator in Mischversuchen ein „Ausschwitz“ des gelierten Materials beobachtet. Diese Ausschwitzerscheinungen konnten auch an einer Silikatbeschichtung, welche aus einem niedrigmoduligen Wasserglas besteht, festgestellt werden und deuten auf ausgeprägte elektrolytische Stabilitäten und hohe Anteile an monomere Silikatspezies in dem Ausgangswasserglas hin (siehe Langzeitversuche). Diese Salze sind als Gelinitiator für eine gezielte Aggregation, ebenso wie Säuren, ungeeignet.

zu Punkt e:

Die Zusammensetzung des Schichtmaterials besteht aus 3% des Gelinitiators KS, 45 % Wasserglas B und 55% eines Quarzmehles QM. In dieser Formulierung lag die Verarbeitungszeit bei ca. 7 min. Bei Mischungen mit größeren Verarbeitungszeiten kann die Wasserbeständigkeit innerhalb der ersten 12 Tage nicht erreicht werden und schnellere Geschwindigkeiten sind nicht anwendungsgerecht. Die Beschichtung ($d \approx 5,0$ mm) mit dieser Zusammensetzung ist auf eine Faserzementplatte rissfrei und erreicht bereits nach einem Tag eine Oberflächenfestigkeit von 70 Shore-D, welche im Bereich der Oberflächenendfestigkeit von Epoxydharzbeschichtungen liegt. Wird das Schichtmaterial dahin modifiziert, dass anstellen des Wasserglases B das Wasserglas A eingesetzt wird, so kommt

es zu ausgeprägten Rissbildungen durch die beschriebene schnellere Aggregation unter Zusatz des Gelinitiators KS. Die merklich schneller ablaufende Aggregation des Wasserglases A im Vergleich zum Wasserglas B im Schichtmaterial wurde durch Steifigkeitsuntersuchungen mit Ultraschall, durch Viskositätsmessungen und durch die theoretische Erkenntnisse aus der Perkolationstheorie an den reinen Wassergläsern A und B bestätigt. Bei beiden Wassergläsern konnten in den Ultraschallmessungen ohne den Gelinitiator KS keine Steifigkeitsentwicklung und somit Festigkeitsaufbau gemessen werden. Um frühere Wasserbeständigkeit zu erreichen, kann durch gemäßigte Wärmebehandlung in einem Bereich von 80 bis 100 °C das Schichtmaterial einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Dadurch wird nach der eingeleiteten Aggregation des Systems Wasserglas B / Quarzmehl QM durch den Gelinitiator KS zunächst Festigkeit aufgebaut. Anschließend wird dann durch die Wärmebehandlung dem Netzwerk weiter Wasser entzogen. Die dabei entstehenden Spannungen durch eine weitere Verdichtung des Netzwerkes im Schichtmaterial können durch die bereits vorhandene mechanische Festigkeit aufgenommen werden. Voraussetzung hierzu sind das günstigere Schwindverhalten und die höheren mechanische Festigkeit des Schichtmaterials mit dem Wasserglas B, die aus einer kompakten Netzwerkbildung des Wasserglases B gegenüber dem Wasserglas A resultieren. So erreicht die Silikatformulierung mit dem Wasserglas B unter Verwendung des Gelinitiators KS höhere Biegezug- und Druckfestigkeiten, eine größere Oberflächenhärte bei einer gleichzeitig geringeren Schwindverformung und längeren Verarbeitungszeiten als die Silikatformulierung aus dem Wasserglas A.

Zu Punkt f:

Durch thermoanalytische, IR-spektroskopische und röntgendiffraktometrische Untersuchungen an dem Schichtmaterial und an unterschiedlichen Kombinationen der Schichtkomponenten nach moderater Wärmebehandlung wurde die Wirkung des Gelinitiators KS und des Quarzmehles QM auf die Aggregation des Wasserglases B untersucht. Nach Wärmebehandlung (100 °C, 12h) des reinen Wasserglases B sind nur in Anwesenheit des Gelinitiator KS amorphe Silikateinheiten und Silikatstrukturen mit hoher Ordnung, welche sich in den DSC-Kurven durch Glastransformationstemperaturen im Bereich von 400 °C und einem endothermen Effekte bei 585 °C darstellen, aufbaubar. Die Bildung von glasartigen amorphen Silikatnetzwerken wurde ebenso röntgendiffraktometrisch bestätigt. Ergänzend konnten im IR-Spektrum ausgeprägte IR-Silikatbanden, die eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von „trocknen“ Cristobalit (insbesondere bei 621cm^{-1}) aufweisen, nur in der Kombination Wasserglas B / Gelinitiator KS

nachgewiesen werden. Lediglich nach einem Schmelzvorgang bei 1000 °C konnten auch amorphe Anteile in der DSC-Kurve beim reinen Wasserglas B ohne den Gelinitiator KS festgestellt werden. Durch die Präsenz des Gelinitiators KS werden also geordnete Silikatstrukturen deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Wasserglases B aufgebaut, d.h. die Kondensation von Silikatspezies wird dadurch nachweislich initiiert.

Diese durch den Gelinitiator KS interimistisch im Wasserglas B aufgebauten amorphe und teilkristalline (endothemer Effekt bei 585 °C) Silikatstrukturen, führen unter Mitverwendung des Quarzmehles QM zu kristallinen Silikatnetzwerken (quarzähnlich), mit einer hohen Ordnung und Packungsdichte. Das Quarzmehl QM hat dabei keine direkt förderliche Wirkung auf die Gelbildung des Wasserglases, was auch in den Ultraschalluntersuchungen nachgewiesen wurde. Das entsprechende Diffraktogramm weist beim Schichtmaterial BS 1 kristallinen Quarz und geringen Mengen an Arcanit (K_2SO_4), welches sich aus dem Kalium-Wasserglas und dem Gelinitiator $CaSO_4$ bildet) und Anhydrit aus.

Die (Wasserglas B / Quarzmehl QM) - Kombination hat ohne den Gelinitiator KS nach einer Wärmebehandlung (100 °C, 12h) in der DSC-Kurve einen ausgeprägten Dehydroxylierungsbereich von 380 bis 500 °C, welcher nach Zusatz des Gelinitiator KS weitgehendst abgebaut wird. Die ausgeprägte Dehydroxylierung ohne Gelinitiator KS (Wasserglas B, Quarzmehl QM) deutet auf eine niedrige fraktale Dimension und somit große spezifische Oberfläche des Silikatnetzwerkes, an welches viel Wasser in Form von Si-OH angelagert wurde, hin.

Dagegen lässt der fehlende Dehydroxylierungsbereich in der DSC-Kurve bei Gegenwart des Gelinitiator KS auf eine hohe fraktale Dimension mit einer kleinen spezifischen Oberfläche und somit auf eine kompakte Silikatnetzwerkbildung schließen.

Die kristalline Struktur der gebildeten Silikatnetzwerke unter Verwendung des Gelinitiator KS bekräftigt also die angenommenen RLA-Aggregation mit einer hohen fraktalen Dimension.

Langzeituntersuchungen an den Silikatschichten ($d \approx 5$ mm) auf Faserzementplatten:

Durch die Langzeitversuche wurde abschließend geklärt, ob eine weitere Absenkung des Wasserglasmoduls sinnvoll ist. Dazu wurden die Wassergläser A, B und C jeweils in der Zusammensetzung des Schichtmaterials vergleichend auf Dauerhaftigkeit untersucht.

Bei der Beschichtung mit dem Wasserglas A und B konnte bereits nach einem Tag ausreichende mechanische Festigkeit aufgebaut werden, während sich beim Wasserglas A die zu erwartende Rissbildung im Belag einstellte. Die Beschichtungen aus beiden Wassergläsern A und B sind im Gegensatz zum Wasserglas C dauerhaft und zeigten über

die Lagerung (etwa 1 Jahr) keine Veränderungen mehr. Bei der Beschichtung mit dem Wasserglas C konnten die nachteiligen Erscheinungen wie Spättrissbildung, Aussalz- und Ausschwitzeffekte nachgestellt werden. Diese Erscheinungen sind auf ausgeprägte Reifungsprozesse, bei denen sich die Silikatspezies über einen längeren Zeitraum zu kompakten Silikatnetzwerken zusammenlagern, zurückzuführen. Die Ursache dieser Spätfolge wiederum liegt der Startpräsenz von zu hohen Monomergehalten im Ausgangswasserglas und somit in einer zu schlechten Vorstrukturierung des niedrigmoduligen Wasserglases C, wodurch der Gelinitiator KS nicht mehr wirksam ist. Dadurch ist ein gezielter Strukturaufbau zu einem frühen Zeitpunkt nicht möglich. Durch Zugabe von Kieselgelen oder Al(OH)_3 könnten niedrigmodulige Wassergläser auf das Modul des Wasserglases B angehoben und somit vorstrukturiert werden.

Auch aus den Langzeitversuchen folgt, dass das Wasserglas und der Gelinitiator einschließlich des Quarzmehlzusatzes in Hinblick auf die Art (Zusammensetzung und Struktur) und das Mengenverhältnis ein hohes Maß an spezifischer Abstimmung erfordern. Bei Vorhaltung im Produktionsprozess „altern“ die Ausgangswassergläser, was eine stetige Abstimmung mit dem Gelinitiator erforderlich macht.

Durch die Erkenntnisse der Arbeit ist der Aufbau von dauerhaften und rissfreien Silikatbeschichtungen auf Wasserglasbasis unter Berücksichtigung der Verarbeitungszeiten, der frühen Wasserfestigkeit nach moderater Wärmebehandlung und den Gelbildungsgeschwindigkeiten in Bezug auf die Gelinitiatormenge praktisch umsetzbar.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

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 langfristig 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.

Die wässrigen Alkalisilikatlösungen sind Forschungsgegenstand bei feuerfesten Bindern für Wärmedämmmaterialien, Silikatfarben oder auch alumosilikatischen Bindern (Geopolymeren), wobei hier Reaktionen mit nichtsilikatischen Komponenten zum Tragen kommen und dem Kalium-Wasserglas hinsichtlich verminderter Salzeffloreszenz verschiedentlich der Vorzug gegeben wird. Das Kalium-Wasserglassystem (SiO₂-K₂O-H₂O) 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). 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. 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. 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. 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 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}} = 3,9$; mittlere Clustergröße etwa 14 $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten) und B ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}} = 2,9$; mittlere Clustergröße etwa 7 $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten) modellhaft beschrieben („geometrische“ Aspekte). Dabei konnte für das Wasserglas B eine deutlich größere Anzahl an erforderlichen Perkolationsschritten und ein dichteres Perkulationsmuster bis zum Perkulationspunkt (Gelpunkt) im Vergleich zu Wasserglas A ausgewiesen werden. Das Wasserglas B 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 Wasserglas A ($0,40 \text{ min}^{-1}$), wodurch beim Ersteren das Merkmal eines RLA-Mechanismus aufgezeigt wird. 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). 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. 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 Erdalkalisalzen 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 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. 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 quarzsprungähnliche 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 initierende 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 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$: 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 Auswitzeffekten (Salzeffloreszenz) auf.

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.

Die gewonnenen Erkenntnisse sind auch auf andere Technologien, wie z.B. dem Schutz von Stahlbetonbauteilen oder Betonwerksteinen, der Steinkonservierung, der Modellierung und Gestaltung, der Bindung von nichtbrennbaren Dämm-Materialien etc. übertragbar.

Abbildungsverzeichnis

<i>Abb. 1: Schematischer Ablauf des theoretischen Teils</i>	6
<i>Abb. 2: Löslichkeitskurve amorpher Kieselsäure nach [11]</i>	11
<i>Abb. 3: Silikatbausteine in Wassergläsern</i>	12
<i>Abb. 4: Silikatbausteine in Wassergläsern nach [12]</i>	12
<i>Abb. 5: kubisches Oktamer $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$</i>	14
<i>Abb. 6: Darstellung der mittleren Molmasse der Silikatspezies nach ENGLER [16]</i>	15
<i>Abb. 7: Silikatspezies in Wasserglas A</i>	16
<i>Abb. 8: Silikatspezies in Wasserglas B</i>	15
<i>Abb. 9: Darstellung der Silikatpartikel in wässriger Lösung</i>	18
<i>Abb. 10: Doppelschicht mit Potentialverlauf in Anlehnung an [20]</i>	18
<i>Abb. 11: Abhängigkeit der Doppelschicht von der Konzentration und dem Formeltyp des gelösten Elektrolyten in Anlehnung an [22]</i>	19
<i>Abb. 12: Zetapotential unter Verwendung der Werte von [23]</i>	20
<i>Abb. 13 Wechselwirkungsenergien</i>	22
<i>Abb. 14: Gesamtwechselwirkungskurven</i>	21
<i>Abb. 15: Stabilität von Kieselsoleen als Funktion des</i>	22
<i>Abb. 16: Kondensation der Kieselsäure in Anlehnung an [27]</i>	24
<i>Abb. 17: Darstellung der Strukturen bei unterschiedlicher fraktaler</i>	27
<i>Abb. 18: Aggregationsstrukturen bei unterschiedlicher Anlagerungswahrscheinlichkeit nach [32]</i>	27
<i>Abb. 19: Reifungsprozesse nach [33]</i>	28
<i>Abb. 20: Perkolationsgitter mit unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten</i>	30
<i>Abb. 21: Schematischer Ablauf der Arbeit</i>	35
<i>Abb. 22: Schematischer Aufbau Ultraschallmessung</i>	
<i>Abb. 23: Viskositätsanstieg bei der Gelierung und Gelierungszeiten in</i>	
<i>Abb. 24: Darstellung der Gelbildungsgeschwindigkeiten</i>	
<i>Abb. 25: Cluster von Wasserglas A und Wasserglas B am Perkolationpunkt</i>	
<i>Abb. 26: Resultierende Wechselwirkungskurve des reinen Wasserglas B</i>	
<i>Abb. 27 Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve von Wasserglas B nach Zusatz eines zweiwertigen Kations mit $C_{\text{Zusatz}} = 0,022 \text{ mol/l}$</i>	
<i>Abb. 28: Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve von Wasserglas B nach Zusatz eines zweiwertigen Kations mit $C_{\text{Zusatz}} = 0,92 \text{ mol/l}$</i>	
<i>Abb. 29: Resultierende Gesamtwechselwirkungskurve von Wasserglas B nach Zusatz eines einwertigen Kations mit $C_{\text{Zusatz}} = 11,0 \text{ mol/l}$</i>	
<i>Abb. 30: Steifigkeitsentwicklung von WG B innerhalb der ersten 4 Stunden</i>	
<i>Abb. 31: Steifigkeitsentwicklung von WG B nach 3 Tagen</i>	
<i>Abb. 32: Gelbildung bei 65 °C</i>	
<i>Abb. 33: Gelierungszeiten der Bindemittelsysteme BS 1 bis BS 5</i>	

- Abb. 34: Steifigkeitsentwicklung mit Gelinitiator KS der aushärtenden Bindemittelsysteme*
- Abb. 35: Prüfkörper BS1 bis BS 5 im Alter von einem Tag nach einstündiger Wasserbeanspruchung*
- Abb. 36: Prüfkörper BS 1 bis BS im Alter von 21 Tagen nach einstündiger Wasserbeanspruchung*
- Abb. 37: DSC-Kurve des Schichtmaterials BS 1 nach 20 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur an Luft*
- Abb. 38: IR-Spektrum des Schichtmaterials BS 1 nach 20 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur an Luft*
- Abb. 39: Diffraktogramm des Schichtmaterials BS 1 nach 20 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur an Luft*
- Abb. 40: XRD-Aufnahme der Probe 5*
- Abb. 41: IR-Spektrum der Probe 1 und Probe 5*
- Abb. 42: IR-Spektrum der Probe 6 und Cristobalit*
- Abb. 43: IR-Spektrum der Probe 7, Probe 8 und des Quarzmehls QM*
- Abb. 44: Oberfläche von BS 4-Beschichtung*
- Abb. 45: Oberfläche von BS 1-Beschichtung*
- Abb. 46: Oberflächen der Beschichtung BS 1 und BS 4 zwischen einem und 110 Tagen*
- Abb. 47: Oberfläche der Beschichtung BS 5 zwischen einem und 120 Tagen*
- Abb. 48: Oberfläche der Beschichtung BS 6 zwischen einem und 30 Tage*
- Abb. 49: Oberfläche der Beschichtung BS 6 zwischen 70 und 110 Tagen (Tabelle 11)*

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Kennwerte und Bezeichnung der Wassergläser.....</i>	9
<i>Tabelle 2: Beispielwerte einer Perkolation in Bezug auf Abb. 20.....</i>	31
<i>Tabelle 3: Gelbildungszeiten von A und B bezogen auf die Stoffmenge Ac</i>	
<i>Tabelle 4: Eingabewerte Perkolation für Gelpunktbestimmung.....</i>	
<i>Tabelle 5: Ausgabewerte Perkolation für Gelpunktbestimmung.....</i>	
<i>Tabelle 6: Wasserverlust bis zum Gelpunkt</i>	
<i>Tabelle 7: Schwindmaß nach dem Gelpunkt</i>	
<i>Tabelle 8: Energiebarriere von verschiedenen Zusätzen mit zweifach geladenen Kationen.....</i>	
<i>Tabelle 9: Wasserglasformulierung mit verschieden Zusätzen</i>	
<i>Tabelle 10: Vergleich der Viskositätsänderung im Wasserglas B mit Ca- und Mg-Sulfat.....</i>	
<i>Tabelle 11: Bindemittelsysteme</i>	
<i>Tabelle 12: Mechanische Materialeigenschaften von BS 1 und BS 4.....</i>	
<i>Tabelle 13: Schwindwerte von BS 1 und BS 4</i>	
<i>Tabelle 14: Zeitliche Entwicklung der Oberflächenhärte nach Shore-D (BS nach Tabelle 11).....</i>	
<i>Tabelle 15: Korrigierter Substanzverlust nach Wasserlagerung der Prüfkörper in Gramm</i>	
<i>Tabelle 16: Ergebnisse der DSC-, IR- und XRD-Untersuchungen an den Schichtkomponenten nach . Wärmebehandlung.....</i>	
<i>Tabelle 17: Verhalten der Silikatbeschichtungen im Langzeitversuch</i>	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Schultze, „Dispersions-Silikatsysteme,“ Bd. 473, Expert Verlag, pp. 78-81, 1994.
- [2] S. Stern, „Versteinerte Erdgeschichte,“ in Heft 4, Papyrus-Magazin, p. 29, 2011/2012.
- [3] J. Helber und N. Lichtenstein, „Organische Pyrolyseprodukte aus Formstoffen in Giessereien,“ Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, BGIA Report 5/2009.
- [4] C. Kaps, „Polycondensation in water glass solutions - a geopolymer generation,“ A. Buchwald, K. Dombrowski, M. Weil, Geopolymer Binders - Interdependence of composition, structure and properties, Shaker Verlag, Aachen, p. 87, 2007.
- [5] G. Gettwert, „Alkalisilikat-Bindemittel,“ ConChem, International technical journal for the the construction materials, 5. Jahrgang, p. 51, 2/1997.
- [6] H. Zellmann, Metaphosphat-modifizierter Silikatbinder als Basis säurebeständiger Beschichtungsmaterialien, Weimar, Dissertation, 2008.
- [7] S. Weber, F. Wahl und T. Staffel, „Polymere Aluminiumphosphate als Wasserglashärter,“ in Farbe & Lacke, Vincentz Verlag, p. 103, 10/2002.
- [8] C. J. Brinker und G. W. Scherer, „Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,“ Academic Press, p. 319, 1990.
- [9] Lagaly, Schulz und Zimehl, „Dispersionen und Emulsionen,“ Steinkoff Darmstadt, pp. 16-49, 1997.
- [10] H. u. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie,“ Berlin, Walter de Gruyter, p. 942, 1995.
- [11] K. Kühne, „Werkstoff Glas,“ Berlin, Akademie der Wissenschaften der DDR, p. 105, 1976.
- [12] W. Schultze, „Dispersions-Silikatsysteme,“ Bd. 473, Expert Verlag, p. 99, 1994.
- [13] R. E. Dagobert Hoebbel, „Natriumwassergläser - Aufbau, Eigenschaften und Probleme,“ Zeitschriften für Chemie, Bd. Heft 2, Nr. 28. Jahrgang, p. 42, 1988.
- [14] J. D. Hunt, A. Kavner, E. A. Schauble und C. E. M. Don Snyder, „Chemical Geology 283,“ p. 161 bis 170, 2011.
- [15] D. Hoebbel und W. Wieker, Z. Chem. 12, p. 295, 1972.
- [16] Y. Smolin, Y. Shepelev und I. Batikova, Kristallografiya 17, p. 15, 1972.
- [17] R. Engler, Sonderdruck aus der Zeitschrift Seifen-Öle-Fette-Wachse, Bd. 7, p. 165, 1974.
- [18] H. Stuff, A. Brown und A. Brady, „The polymerization of aqueous potassium silicate solutions,“ J. Colloid Sci., 8, p. 256, 1953.
- [19] J. Osswald, „Die Struktur und Reaktion des Kieselsäuregels in den Silikatfarben der Keim'sche Mineralmalerei,“ Dissertation, pp. 30 - 50, 1996.

- [20] H. Roggendorf, „Strukturmodelle von Wassergläsern,“ XXVII Arbeitskreistagung, in Wolfersdorf, Vortrag, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, AK 4: Nichtkristalline, Partiekristalline, Nanokristalline Strukturen, 2006.
- [21] Lagaly, Schulz und Zimehl, „Dispersionen und Emulsionen,“ Steinkopff Darmstadt, p. 1, 1997.
- [22] T. Günther, „Zum Fällungsprozeß von SiO₂-Partikel,“ Universität Magdeburg, Dissertation, p. 33, 2008.
- [23] S. Sepeur, „Nanotechnologie,“ in Grundlagen und Anwendungen, Hannover, Vincentz Network, p. 65, 2008.
- [24] J.-B. M. Titze, „Theoretische und praktische Aspekte bei der Anwendung der Ladungstitrationsmethode zur schnelleren Vorhersagbarkeit der kolloidalen Stabilität untergäriger Biere,“ Dissertation, pp. 25-25, 2012.
- [25] 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.
- [26] B. Salopek, D. Krasic und S. Filipovic, „Measurement and Application of Zeta-Potential,“ Rudarsko-geolosko-naftni zbornik, p. 150, 1992.
- [27] C. J. Brinker und G. W. Scherer, „Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,“ London, Academic Press, pp. 244 - 245, 1990.
- [28] R. K. Iler, „The Chemistry of Silica,“ p. 367, 1979.
- [29] R. K. Iler, „The Chemistry of Silica,“ p. 174, 1979.
- [30] P. Wijnen, „Diffusion- and reaction-limited aggregation of aqueous silicate solutions,“ Journal of Non-Crystalline Solids 136, pp. 119 - 125, 1991.
- [31] G. Fritz, „Kolloidchemie,“ Universität Graz, pp. 54 - 60, 2006.
- [32] R. Jullien und R. B. , „Aggregation and fractal aggregates,“ Singapore, World Scientific, p. 120, 1987.
- [33] J. Schlomach, „Feststoffbildung bei technischen Fällungsprozessen,“ Universität Karlsruhe, Dissertation, 2006.
- [34] C. Rößler, „Untersuchung der Gelbildung und der Ionenmobilität nach Zugabe von oxidischen bzw. nitridischen Nanopartikeln zu Ionischer Flüssigkeit,“ in Dissertation, Phillip-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, p. 61, 2013.
- [35] R. Witten und S. Forrest, T. A., J. Phys., A 12, 1979.
- [36] P. W. e. a. Wijnen, „The Molecular Basis of Aging of Aqueous Silica Gel,“ Journal of Colloid and Interface Science, Bd. 145, Nr. No 1, p. 30, 1991.
- [37] R. Gonsalves, „Percolation,“ Department of Physics, University of New York, 1999.

- [38] T. Greim, „Handbuch "Vikasonic - Schleibinger Ultraschall Datenlogger",“ Buchbach, 08.2012.
- [39] J. Thomas, „Elektrochemische Doppelschicht,“ Universität Magdeburg, Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik, Vorlesung, WS 2011.
- [40] R. Benedix, „Einführung in die Chemie für Bauingenieure,“ Wiesbaden, B.G. Teubner, p. 463, 2006.
- [41] A. Kessler, C. Nitsch , B. Richter und M. Sunder, „Maschinengeschirrspülmittel mit Zusatznutzen“. Patent EP 1 299 517 B2, 2001.
- [42] R. Ropp, „Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds,“ Elsevier B.V., p. 244, 2013.
- [43] Hollemann und Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie,“ Berlin, Walter de Gruyter, p. 213, 1985.
- [44] M. Müller, „Die Beschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat,“ Universität Weimar, Dissertation, 2007.
- [45] R. Ropp, „Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds,“ Elsevier B.V., p. 150, 2013.
- [46] Dickerson, Gray und Haight, „Prinzipien der Chemie,“ Berlin, Walter de Gruyter, p. 210, 1978.
- [47] P. F. McMillan, L. Richard und J. Remmele, „Hydroxyl sites in SiO₂ glass: A note on infrared and Raman spectra,“ American Mineralogist, Bd. 71, p. 774, 1986.
- [48] H. Roggendorf, D. Böschel und J. Trempler, „Weitere Untersuchungen zur Struktur und Eigenschaften getrockneter Wassergläser,“ XXI Arbeitskreistagung , in Wolfersdorf, Vortrag, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, AK 4: Nichtkristalline, Partiiellkristalline, Nanokristalline Strukturen, 2000.
- [49] A. Meyer, „Wachstumsmodelle,“ Institut für Materialphysik im Weltraum, 2011.
- [50] J. Osswald, L. Masch und R. Snethlage, ConChem-Journal, Nr. 5, p. 64, 1997.
- [51] P. D.W. Fuerstenau, „Zeta potentials in the flotation of oxid and silicate minerals,“ Advances in Colloid and Interface Science, Bd. Advances in Colloid and Interface Science 114–115, pp. 9 - 26, 2005.