

## Zusammenfassung zur Promotionsschrift

### **Steuerung des Aggregationsprozesses in wässrigen Alkalisilikatsolen durch spezielle Gelinitiatoren und moderate Wärmebehandlung zum Aufbau einer stabilen Silikatbeschichtung**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor – Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der  
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von  
Kai Schuch

Mentor:  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps

Satus des Doktoranden: extern

Weimar, den 19.März 2014

## Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. 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.
2. Wasserglaslösungen bzw. -sole stellen eine Basiskomponente für eine derartige Beschichtung dar, die langsam im Kontakt mit Luft ansteifen, wobei der Feuchteaustrag – verschiedentlich durch leichte Wärmebehandlung unterstützt – zu Produkten führt, die i.a. werkstofflich nicht nutzbar sind.
3. 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, CO<sub>2</sub>-Begasung) wird dabei gewöhnlich versucht eine Kieselsäurekondensation und somit eine schnellere Verfestigung zu erreichen, was wiederum zu Rissen in der Beschichtung führt.
4. Um den Aufbau einer rissfreien, wasserfesten und somit dauerhaften Silikatbeschichtung auf Wasserglasbasis zu realisieren, wurde der Aggregationsprozess von Kalium-Wassergläsern anhand von modellhaften Theorien analysiert und durch Gelbildungsversuche, Eigenschaft- und Strukturuntersuchungen an Schichtmaterialien / -komponenten experimentell ein geeigneter Beschichtungsweg abgeleitet.

## Stand der Wissenschaft

5. Die wässrigen Alkalisilikatlösungen sind Forschungsgegenstand bei feuerfesten Bindern für Wärmedämmmaterialien, Silikatfarben-Anstrichen oder auch alumosilikatischen Bindern (Geopolymeren), wobei hier Reaktionen mit nichtsilikatischen Komponenten zum Tragen kommen und dem Kalium-Wasserglas hinsichtlich verminderter Salzeffloreszenz den Vorzug geben.
6. Das Kalium-Wasserglassystem (SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O) zeigt mit wachsendem molarem Modul ( $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{K}_2\text{O}}$ : 1,0; 2,9; 3,9) fallende pH-Werte (pH: 13,0; 11,9; 11,4) und eine zunehmende Vorstrukturierung in Form von größeren Silikat-Clustern (Partikelgröße bis zum nm-Bereich) bzw. steigende Oligomer/Monomer-Verhältnisse ( $n_{\text{O}}/n_{\text{M}}$ : 13,8; 26,4; 27,2). n: Stoffmenge
7. In den Wasserglassolen sind die jeweiligen strukturellen Gleichgewichte durch Energiebarrieren um die Silikat-Cluster gegen spontane Zusammenlagerung elektrostatisch stabilisiert bzw. „fixiert“. Für ein mittelmoduliges Kalium-Wasserglassol mit einem Modul von 2,9 kann nach der DLVO-Theorie eine Energiebarriere von etwa 0,075 eV abgeschätzt werden.
8. Das Zusammenlagern (Aggregation) der Silikatspezies unter Bindungsverknüpfung kann durch pH-Wert-Absenkung oder Modulerhöhung (saure Zusätze) oder auch durch Verminderung der Energiebarrieren (Salzzugaben) erreicht werden. Dadurch entstehen Wasserglasgele, die durch amorphe Silikatnetzwerke gekennzeichnet sind.
9. 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 Silikatnetzwerken sind. Bei den RLA-Aggregationen, die durch die Zugabe von Salzen (1- und 2-wertigen Kationen) als Gelinitiatoren bewerkstelligt werden kann, wird die elektrostatische Energiebarriere der Wassergläser effektiv, aber nicht vollständig, abgebaut. Das geeignete Maß ist für das konkrete Gelierungssystem nur experimentell ermittelbar.
10. Eine dauerhafte, rissfreie und wasserbeständige Silikatbeschichtung ( $d > 2,0$  mm) ist nur ziel-sicher ausführbar, wenn die Wechselwirkungen von Wasserglassol (Modul), silikatischen Füllstoffen und dem Gelinitiator-Zusatz hinreichend bekannt sind.

## Eingesetzte Methoden

### Theoretische Methoden:

11. Die DLVO-Theorie (Berechnung von Potentialverläufen) wurde zur Bestimmung von Veränderungen der stabilisierenden Energiebarriere  $E_{\max}$  in der Gesamtwechselwirkungskurve der kolloidalen Silikatpartikel nach Zugabe verschiedener Salze herangezogen.
12. Die Perkolationstheorie (Berechnung von statistischen Aggregationsschritten) wurde zur modellhaften Beschreibung der Netzwerkbildung für verschiedene Silikat-Cluster (Vorstruktur) angewandt, wobei die erforderliche Schrittzahl bis zum Perkulationspunkt (Gelpunkt) und das entstandene Perkulationsmuster (Netzwerkdichte) bewertet wurden.

### Experimentelle Methoden:

13. Viskositätsmessungen zur Bestimmung der Gelierungsgeschwindigkeiten (Gelzeiten) von Wasserglassolen mit unterschiedlichen Modulen nach Zugabe kleiner Mengen acid-wirkender Stoffe (Auswahl des Wasserglases).
14. Ultraschallmessungen an wasserglashaltigen Formulierungen für eine Silikatbeschichtung im Hinblick auf das Ansteifen und die primäre Festigkeitsentwicklung (Auswahl des Gelinitiators).
15. Festigkeits-, Wasserbeständigkeits-, Härte- und Verformungs-Prüfungen an Proben des Schichtmaterials sowie lichtoptische Charakterisierung der Oberflächengüte (Rissbildung).
16. Thermoanalytische (DSC), IR-spektroskopische und röntgendiffraktometrische (XRD) Untersuchungen an dem Schichtmaterial und an den Schichtkomponenten zur Aufklärung des Aggregationsprozesses bei der Schichtbildung.

## Wesentliche Ergebnisse

17. Die beiden Wassergläser A (Modul = 3,9) und B (Modul = 2,9) haben eine merkliche Vorstrukturierung ( $n_o/n_M$ : 27,2 bzw. 26,4; mittlere Clustergröße etwa 14 bzw. 7  $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten). Das Wasserglas B zeigt 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.
18. Die Perkolationstheorie beschreibt modellmäßig ebenso für das Wasserglas B eine deutlich größere Anzahl an erforderlichen Perkolationsschritten und ein dichteres Perkulationsmuster bis zum Perkulations- bzw. Gelpunkt im Vergleich zu Wasserglas A.
19. Die zeitlichen Verläufe der Steifigkeits- und Festigkeitsentwicklungen des Wasserglases B (45 ma.-%) und dem Quarzmehl QM (55 ma.-%) zeigten nach Zusatz (3 ma.-%) von verschiedenen Erdalkaliensalzen (zweiwertige Kationen), dass mit fallender Löslichkeit der Kationen ein zunehmend langsames Ansteifen mit gleichmäßigerem Verlauf stattfindet. Abweichungen gab es bei  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Dihydrat) und  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Für  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit;  $L \approx 2,7 \text{ g/l}$ ) wird ein für den Einsatz als Gelinitiator (bezeichnet als KS) optimales Verhalten (Gelzeit ca. 7 bis 10 min) gefunden. Berechnungen gemäß der DLVO-Theorie weisen für die Wirkung dieses Gelinitiators eine Absenkung der Energiebarriere von 0,076 eV auf 0,029 eV aus.
20. Die Formulierung für eine geeignete Silikatbeschichtung besteht aus dem Wasserglassol B (45 ma.-%) und dem Füllstoff Quarzmehl QM (55 ma.-%) mit einem Zusatz des Gelinitiator KS von 3 ma.-%, wobei zunächst die Feststoffe hinreichend vermischt werden und anschließend die Pulvermischung gleichmäßig in das Wasserglassol B eingerührt wird.
21. 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. 5,0 Millimeter und einer Verarbeitungszeit von ca. 7 min innerhalb der ersten 12 Tage. Dieser Zeitraum kann durch eine gemäßigte Wärmebehandlung in einem Bereich von 80 bis 100 °C auf 2 Tage verkürzt werden. Die Biegezugfestigkeit  $\beta_{\text{BZ}}$  des Schichtmaterials liegen nach 28 Tagen bei 10  $\text{N/mm}^2$  und die Druckfestigkeiten  $\beta_{\text{D}}$  bei 27  $\text{N/mm}^2$ . (mit Wasserglas A:  $\beta_{\text{BZ}} = 5,2 \text{ N/mm}^2$ ;  $\beta_{\text{D}} = 13 \text{ N/mm}^2$ )

22. Nach 20 Tagen Lagerung des Schichtmaterials (mit B, KS und QM gemäß Pkt. 20) zeigten thermoanalytische Messungen Entwässerungen (30 bis 40 °C / 100 bis 160 °C), eine CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus bereits gebildeten KHCO<sub>3</sub> (ca. 200 °C) und einen ausgeprägten endothermen Peak bei 575 °C, der für eine quarzprungähnliche Strukturumwandlung spricht. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung belegt die dominante kristalline Phase Quarz, neben etwas Arcanit (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>). Wesentliche amorphe Anteile sind nicht nachweisbar. Die IR-Spektroskopie stützt die Dominanz von kristallinen Silikatstrukturen.
23. Die moderate Wärmebehandlung (100 °C, 2 bis 12 h) von verschiedenen Schichtkomponenten (B, KS und QM) und die Charakterisierung nach einem Tag ermöglichen Informationen über die spezifische Wirkungen der einzelnen Komponenten im Schichtbildungsprozess. Nach dieser Behandlung zeigt das Wasserglassol B keine nennenswerten Veränderungen, dagegen ist thermoanalytisch nach einer Hochtemperatur-Behandlung bei 1000 °C (3h) eine Glastransformationstemperatur (T<sub>g</sub> = 465 °C) nachweisbar und die Proben sind vollkommen röntgenamorph (glasig). Im Infrarotspektrum konnten keine ausgeprägten Silikatbanden ausgewiesen werden.
24. Mischungen des Wasserglassols B (95 ma.-%) und des Gelinitiators KS (5 ma.-%) weisen nach moderater Wärmebehandlung (100 °C, 2 bis 12 h) mit zunehmender Behandlungszeit in thermoanalytischen Messungen verminderte Wasserabgaben, sinkende Glastransformationstemperaturen (T<sub>g</sub>: 440 bis 375 °C) und einen ausgeprägten endothermen Peak bei 585 °C aus. Die Röntgendiffraktometrie bestätigt ausgeprägte amorphe Anteile, neben etwas Arcanit, während bei der IR-Spektroskopie Silikatbanden, die auf höher kondensierte Silikatspezies hindeuten und eine Übereinstimmung mit der Bandenlage (insbesondere bei 621 cm<sup>-1</sup>) von reinem Cristobalit haben, gefunden wurden. Der Gelinitiator KS hat im Wasserglassol B eine die Netzwerkbildung initiiierende und damit eine binderfördernde Wirkung. Es gibt keine direkten für die Kristallisation des Wasserglassols B einleitende Nebenwirkung.
26. 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 gemäß der Schichtzusammensetzung (45 ma.-% B, 55-ma.-% QM und 3 ma.-% KS) zeigt nach moderater Wärmebehandlung (100 °C, 12h) in der thermoanalytischen Charakterisierung einen endothermen Effekt bei 575 °C und keine Glastransformationstemperatur T<sub>g</sub>. Eine Mischung von Quarzmehl QM (45 ma.-%) und Wasserglas B (55 ma.-%) - ohne den Gelinitiator KS - zeigt thermoanalytisch nach moderater Wärmebehandlung (100 °C, 12h) zusätzlich einen ausgeprägten Dehydroxylierungsbereich (380 bis 460 °C), welcher auf weniger kompakte Silikatnetzwerke mit einer hohen Wasserbindung in Form von Silanolgruppen hindeutet.
25. Die Dauerhaftigkeit, Stabilität und Rissfreiheit der Silikatbeschichtung (Wasserglas B mit Modul n<sub>SiO<sub>2</sub></sub>/n<sub>K<sub>2</sub>O</sub> = 2,9) bestätigten sich auch durch langzeitliche Lagerungsversuche (bis 1 Jahr). Im Gegensatz dazu waren an Schichten nachteilige Erscheinungen wie Frührisbildungen bei Verwendung des schneller aggregierenden Wasserglas A mit n<sub>SiO<sub>2</sub></sub>/n<sub>K<sub>2</sub>O</sub>: 3,9 festzustellen. Ebenso wiesen Beschichtungen, die mit dem deutlich weniger vorstrukturierten, niedrigmoduligen Wasserglas C (n<sub>SiO<sub>2</sub></sub>/n<sub>K<sub>2</sub>O</sub> = 1,0) hergestellt wurden, Spätrisbildungen mit Auschwitzeffekten (Salzeffloreszenz) auf.
26. Durch die Realisierung einer hinreichenden langsam ablaufenden reaktionslimitierten Aggregation (RLA) mit der Ausbildung eines ausreichend dichten Silikatnetzwerkes im Schichtmaterial (Wasserglassol B; Modul 2,9 mit Gelinitiator KS und Füllstoff QM) ist der Aufbau von dauerhaften, rissfreien und frühwasserfesten Silikatbeschichtungen, nach moderater Wärmebehandlung, bei Verwendung des geeigneten Wasserglases B und des Gelinitiators KS unter spezifischer Abstimmung der Verarbeitungszeiten, der Gelbildungsgeschwindigkeiten und Gelinitiatormenge praktisch umsetzbar.
27. Die gewonnenen Erkenntnisse sind auch auf andere Technologien, wie z.B. dem Schutz von Stahlbetonbauteilen oder Betonwerksteinen, der Steinkonservierung, der Modellierung und Gestaltung, als Binder von nichtbrennbaren Dämm-Materialien etc. übertragbar.