

Leichtwerkstoffe aus natürlichen Gläsern: Einfluß von Wasserhaushalt und Gefüge

Light weight construction materials from natural glasses: Effects of state of water and microstructure

Helmut Schmidt, Horst Scholze

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Problemstellung

Unter den natürlich vorkommenden Gläsern finden besonders die Perlite eine technische Nutzung, da sie als körniges Gut die Eigenschaft zeigen, beim schnellen Erhitzen zu einem Produkt mit geringem Litergewicht (um 100 g/l) zu blähen. Die Ursache dafür liegt einmal in ihrer Glasigkeit, was ein langsames Erweichen beim Erhitzen bedingt, zum anderen in ihrem Wassergehalt von 2–6 Gew.-%, der das Aufblähen bewirkt. Dieser Wassergehalt senkt aber auch zunächst die Viskosität der als Alkalialuminosilicatgläser anzusprechenden Perlite, um beim Entweichen während des Blähens wieder zu einem Ansteifen zu führen.

Viele praktische Erfahrungen haben nun gezeigt, daß für ein optimales Blähergebnis die Perlite einen Mindestgehalt an Wasser haben müssen, daß aber zu hohe Wassergehalte die Litergewichte auch ansteigen lassen. Man hat empirisch gefunden, daß dann ein Vortrocknen zu einem besseren Produkt führt. Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, diesen Einfluß des Wassers näher zu erfassen, um den Blähprozeß zu optimieren.

Eine wichtige Rolle spielt dabei die Wasserbindung, die trotz zahlreicher Arbeiten bisher noch nicht ausreichend bekannt ist. Die hier eingesetzte infrarotspektroskopische Methode ermöglichte die quantitative Bestimmung des als H₂O-Molekül und in Form von Si-OH-Gruppen vorliegenden Wassers sowie die Verfolgung des Trocknungsprozesses, bei dem im wesentlichen nur H₂O-Moleküle entweichen, aber durchaus nicht alle. Da in der Glasstruktur nur OH-Gruppen eingebaut sind, müssen die H₂O-Moleküle sich in Rissen oder Poren befinden. Sie tragen deutlich zum Blähprozeß bei, so daß dem Gefüge der Perlite eine wichtige Bedeutung zukommt, indem geeignete Blasenkeime eine Voraussetzung für ein gutes Blähen sind.

Die erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Trocknung und damit das Blähen zu optimieren. Sie zeigen darüber hinaus die Kriterien für die Beurteilung von Perliten und auch von anderen natürlichen Gläsern als Rohstoffe zur Herstellung von Leichtwerkstoffen.

1. Einleitung

Unter den Mineralen bzw. Gesteinen nehmen die natürlichen Gläser eine Sonderstellung ein. Obwohl man sie an geographisch sehr verschiedenen Lagerstätten findet, sind sie in ihrer chemischen Zusammensetzung doch meist sehr ähnlich mit (in Gew.-%) 70–75 SiO₂, 12–15 Al₂O₃, 1–2 Fe₂O₃, 1–2 CaO, 0–1 MgO und 5–8 (Na₂O + K₂O). Deutliche Unterschiede treten jedoch im Wassergehalt auf, der auch das wesentliche chemische Merkmal der Unterscheidung der drei wichtig-

sten Typen ist. So weisen die Obsidiane Wassergehalte von 0,5–2 Gew.-%, die Perlite von 2–6 Gew.-% und die Pechsteine von 5–10 Gew.-% auf.

Sowohl die Glasigkeit als auch der Wassergehalt ist entscheidend für die technische Nutzung als Rohstoff für Leichtwerkstoffe. So bewirkt die Glasigkeit beim Erhitzen ein langsames Erweichen, wobei die Erweichungstemperaturen durch den Wassergehalt stark gesenkt werden. Beim Erhitzen wird gleichzeitig das Wasser abgespalten, das zu einem inneren Druckaufbau und zu einem Aufblähen führt. Es entsteht dabei ein Produkt mit sehr niedrigem Schüttgewicht, das in der Baustoffindustrie als wärme- und schalldämmender Zuschlag Verwendung findet.

Die praktischen Erfahrungen haben nun gezeigt, daß für den Blähprozeß ein bestimmter Gehalt an Wasser erforderlich ist, daß aber zu hohe Wassergehalte ungünstig sind. So sind Obsidiane nicht nutzbar, und bei Perliten ist es oft nötig, einen Vortrocknungsprozeß durchzuführen, um ein gutes Produkt zu erhalten. Bisher geschieht dies empirisch. Es war daher das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, den Einfluß des Wassers näher zu erfassen, um die Voraussetzungen für das günstigste Blähen angeben zu können.

2. Wasserhaushalt

2.1 Bisherige Vorstellungen

Der Einfluß von Wassermenge und -art auf den Blähprozeß wurde schon frühzeitig erkannt. Nach Albert [1] liegt der nach dem Vortrocknen verbleibende Gehalt an „wirksamem“ Wasser bei etwa 1 Gew.-%. Differentialthermonalytische Untersuchungen zeigen bis zu fünf Effekte, die von Lehmann und Rößler [2] verschiedenen Wasserarten zugeordnet werden. Knauf und Lehmann [3] weisen auf drei mit dem Blähverhalten korrelierbare Wassertypen hin.

Vom chemischen Standpunkt aus bieten sich zwei unterschiedliche Wassertypen an: Wasser in Form von H₂O-Molekülen und in Form von OH-Gruppen, hier benachbart zum Si oder Al als ≡Si-OH oder =Al-OH. Epelbaum u.M. [4] konnten anhand der aus Dichte- und Brechzahlmessungen berechneten Molrefraktionen auch zeigen, daß die zuerst abgegebenen Wassermengen mit den Werten des H₂O-Moleküls verträglich sind, während die der restlichen Gehalte denen der OH-Gruppe entsprechen.

Wenn nun andere Methoden mehr als zwei Wasserarten erkennen lassen, dann müssen die H₂O-Moleküle und/oder die OH-Gruppen in verschiedenen Bindungszuständen vorkommen. Von den handelsüblichen Natronkalkgläsern ist bekannt, daß sie auch Wasser enthalten, allerdings nur in geringen Mengen (um 0,03 Gew.-%) und nur in Form von OH-Gruppen. Letztere treten allerdings in drei verschiedenen Bindungsarten auf [5]. Wasserreichere Zustände mit H₂O-Molekülen finden sich jedoch in den ausgelaugten Gelschichten [6].

Zur Aufklärung letzterer Befunde hat besonders die Infrarotspektroskopie beigetragen. Im IR-Bereich um 3500 cm⁻¹ liegt die sehr intensive Bande der OH-Valenzschwingung, um 1600

cm^{-1} die charakteristische Bande der H_2O -Deformations-schwingung. Allerdings ist eine eindeutige Auswertung anhand nur dieser Banden kaum möglich, weil die OH-Bande sowohl von der Si-OH-Gruppe als auch vom H_2O -Molekül gezeigt wird. Deshalb konnten die ersten Anwendungen dieser Methode durch Keller und Pickett [7] und auch späterer Autoren nur Hinweise ergeben. Eine Unterscheidung ist jedoch möglich, wenn man die jeweiligen Kombinationsschwingungen verwendet, die beim H_2O -Molekül bei 5200 cm^{-1} , bei der Si-OH-Gruppe bei 4500 cm^{-1} , also im näheren Infrarot liegen [8]. Einer Anwendung auf die Probleme des Perlits standen bisher meistechnische Schwierigkeiten, u. a. wegen der geringen Intensität dieser Banden, entgegen, da die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für beide nur etwa $1\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ betragen [9].

2.2 Quantitative Wasserbestimmung

Wegen des unbefriedigenden Standes der Kenntnisse erschien eine bessere Wasserbestimmung vordringlich. Bei der Erprobung verschiedener Präparationstechniken (Dünnschnitte, KBr-Preßlinge) erwies sich die Einbettung des gepulverten Materials in Polyfluorkohlenwasserstoffe als der beste Weg, wobei sich die Probe zwischen zwei Objektträgern befand. Zur Vermeidung von Verfälschungen durch Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre – besonders bei temperaturbehandelten Proben – mußte die gesamte Prozedur unter strengem Wasserausschluß erfolgen. Kontrollversuche ergaben ϵ -Werte von $1,0\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ für die H_2O -Bande bei 5200 cm^{-1} und von $0,9\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ für die OH-Bande bei 4500 cm^{-1} .

Bild 1 zeigt ein so gewonnenes Spektrum, wobei die Streustrahlung der Probe dadurch verringert wurde, daß sich im Vergleichsstrahl eine analoge Probe mit Kieselglaspulver befand. Die ermittelten Extinktionen E und die sich ergebenden Wasserverteilungen sind dort angegeben, bezogen auf den durch Glühverlust bestimmten Gesamtwassergehalt. Die Anwendung dieser Methode auf drei unbehandelte europäische Perlite erbrachte bei einem griechischen Perlit 2,40 Gew.-% Gesamtwasser mit 1,50 Gew.-% als H_2O -Moleküle und 0,90 Gew.-% in Form von Si-OH-Gruppen. Die entsprechenden Zahlen für einen ungarischen Perlit lagen bei 3,40 – 2,60 – 0,80 Gew.-% Wasser und für einen bulgarischen Perlit bei 4,20 – 2,90 – 1,30 Gew.-% Wasser. Es treten also deutliche Unterschiede auf.

Das Verhalten des Wassers beim Trocknen des technisch wichtigen griechischen Perlits zeigen die Bilder 2 und 3. Bei 300°C entweicht das molekulare H_2O erst rasch, dann langsam, während sich das OH-Wasser kaum ändert. Ähnliches gilt im Prinzip auch bei 550°C , nur daß durch die innere Umwandlung nach $\text{H}_2\text{O} + \equiv\text{Si-O-Si}\equiv \rightarrow 2 \equiv\text{Si-OH}$ das OH-Wasser zunächst etwas zunimmt.

Man kann diese Messung dahingehend zusammenfassen, daß Perlite Si-OH-Gehalte von etwa 1 Gew.-% H_2O aufweisen, der Rest liegt in Form von H_2O -Molekülen vor. Beim Trocknen entweicht zunächst nur letzteres; in kleinen Mengen wandelt es sich daneben in OH um. Anzeichen auf mehrere Bindungsarten dieser zwei Grundtypen lassen sich nicht erkennen.

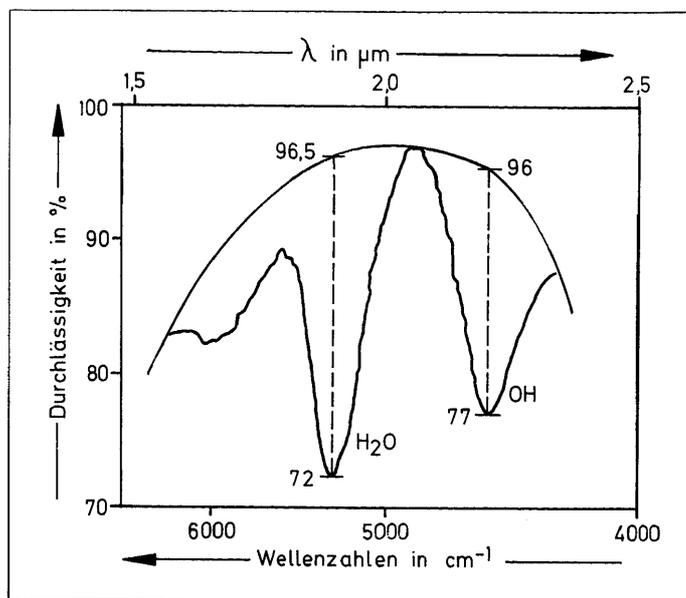


Bild 1: Nahes-IR-Spektrum eines vorgetrockneten Perlits mit 1,50 Gew.-% Gesamtwassergehalt. ($E_{5200} = 0,123$; $E_{4500} = 0,096$; d. h. 0,80 Gew.-% als H_2O -Moleküle und 0,70 Gew.-% als Si-OH-Gruppen.)

2.3 Löslichkeit von Wasser in Perliten

Es gibt einige Untersuchungen der Wasserlöslichkeit in Substanzen mit perlitähnlicher Zusammensetzung, die bei 900°C und einem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ von 1000 bar ergaben, daß sich etwa 5 Gew.-% H_2O lösen. Mildere Bedingungen (500°C , 25 bar) erbrachten etwa 1,5 Gew.-% gelöstes Wasser.

Wesentlich ist, daß diese Löslichkeiten Gleichgewichtswerte darstellen und außerdem gefunden wurde, daß die Löslichkeiten proportional $\sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ sind, woraus folgt, daß auch in diesen Substanzen das Wasser in Form von OH-Gruppen gelöst ist.

Eigene Untersuchungen an drei Perliten haben diesen Befund bestätigt. Bei 500°C ergibt sich die Wasserlöslichkeit $w_{\text{H}_2\text{O}}$ (in Gew.-%) zu $0,28 \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ (mit $p_{\text{H}_2\text{O}}$ in bar) und bei 700°C zu $0,18 \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$. Daraus folgt eine Lösungswärme von etwa 14 kJ/mol. Die Werte gelten für alle drei untersuchten Perlite.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das molekulare H_2O keinem Gleichgewichtszustand entspricht, d. h., es befindet sich wahrscheinlich in Rissen oder Poren. Für die Anwesenheit von Rissen spricht oft das Aussehen der Perlite und die leichte Abgabe eines Teils des Wassers, für die Anwesenheit von Poren die teilweise Umwandlung von molekularem H_2O in Si-OH-Gruppen, wenn sich beim Erhitzen innerhalb der Poren ein entsprechender Druck aufbaut.

Ein Perlit mit 1 Gew.-% OH-Wasser steht nach obigen Angaben bei 500°C unter einem Gleichgewichtsdruck von 12,75 bar, d. h., Perlite sind stark an Wasser übersättigt; sie stehen unter einem großen inneren Überdruck, der sich dann bemerkbar machen wird, wenn mit steigender Temperatur das Erweichen und Fließen des Glases möglich wird.

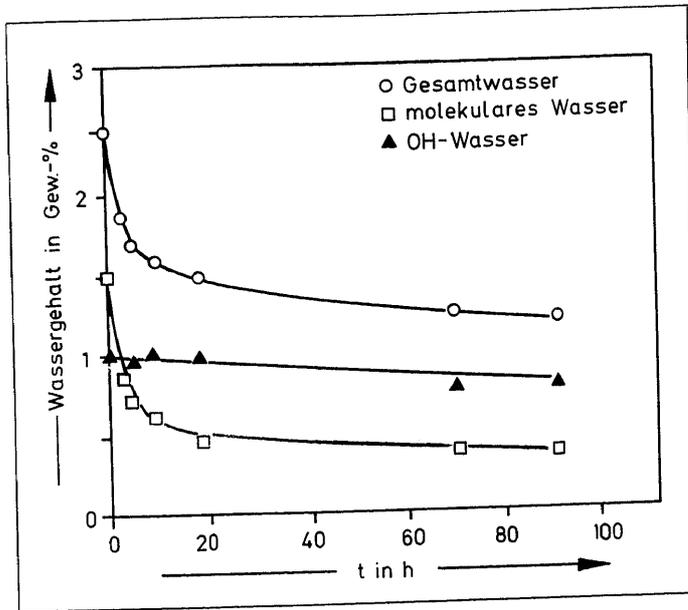


Bild 2: Wasserabgabe beim Trocknen von griechischem Perlit bei 300°C (Mittelwerte der Kornfraktionen 0,20–0,50; 0,50–0,75; 0,75–2,50 mm).

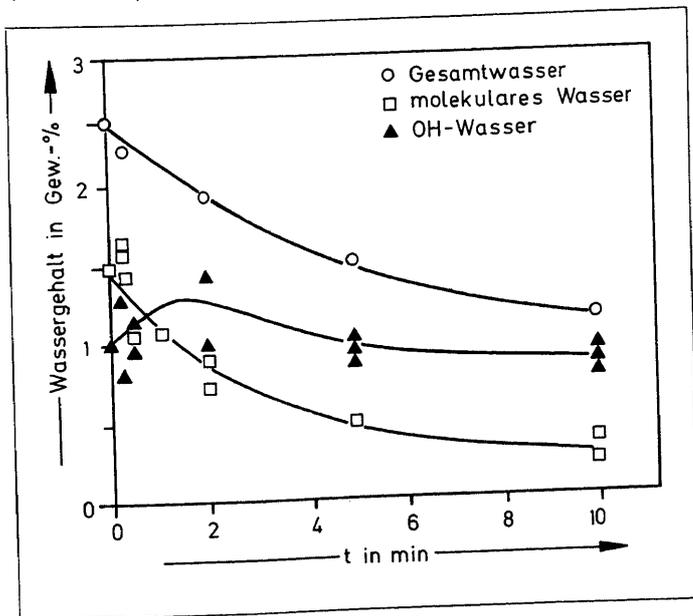


Bild 3: Wie Bild 2, nur bei 550°C.

2.4 Einfluß auf Viskosität

Mit dem zuletzt geschilderten Sachverhalt wird die Frage der Viskosität dieser Gläser angeschnitten. Man weiß einerseits, daß wasserfreie Gläser mit perlitischer Zusammensetzung erst bei hohen Temperaturen erweichen, aber auch andererseits, daß das gelöste Wasser die Viskosität von üblichen Gläsern erheblich verringern kann. Daß dies auch für natürliche Gläser gilt, ist experimentell bestätigt worden. Dabei ist wie bei den normalen Gläsern der Einfluß des Wassers um so

größer, je höher die Viskosität ist. Im Bereich der Transformationstemperatur senkt 1 Gew.-% gelöstes Wasser die Viskosität um drei Größenordnungen.

Shaw [10] hat auch aufgezeigt, wie man aus der Zusammensetzung die Viskositäten berechnen kann. Danach erniedrigt 1,0 Gew.-% Wasser die Viskosität einer typischen Perlitzusammensetzung bei 1000°C von 8,6 auf 7,3 dPa·s. Bei tieferen Temperaturen ist der Einfluß noch größer.

3. Blähverhalten

3.1 Bisherige Vorstellungen

Nach obigen Angaben bewirkt die Übersättigung an gelöstem Wasser im Perlit einen Überdruck, dem dann nachgegeben wird, wenn dieser Druck die zur Verformung nötigen Kräfte übersteigt oder wenn diese Kräfte geringer werden. Letzteres ist bei steigender Temperatur durch die sinkende Viskosität der Fall. Besonders günstig macht sich nun der Umstand bemerkbar, daß mit dem Entweichen des Wassers die Viskosität ansteigt und sich so eine bestimmte Form erhalten kann.

Das technische Ziel ist ein Blähprozeß, bei dem möglichst viele hohlkugelartige Gebilde entstehen. Das setzt jedoch voraus, daß sich ein Druck von innen her aufbauen kann, d. h., das Wasser in offenen Rissen ist dazu nicht geeignet. Knauf und Lehmann [3] nehmen dafür Blähzellen an, die mehr oder weniger häufig in jedem Perlitkorn vorhanden sein müssen; nach Budnikow [11] wird der Blähprozeß durch das den Perlitkorn meist eigene Gefüge und dessen Kombination mit vorhandenen Bläschen begünstigt.

Die Praxis zeigt immer wieder, daß ein zu hoher Gesamtwassergehalt schädlich ist, da dann durch eine zu starke Zerkleinerung das Litergewicht erhöht wird. Eine gezielte Vortrocknung führt dagegen nach Tóth [12] zu einer gewünschten und günstigen Zerkleinerung, während Knauf und Lehmann [3] auch eine Entwässerung der Blähzonen der äußeren Randzonen der Perlitkörner annehmen, die dadurch steif bleiben und so das Blähen begünstigen.

3.2 Blähversuche

Zur Simulation des technischen Blähprozesses wurde ein auf eine bestimmte Temperatur elektrisch vorgeheizter Reaktionsraum vorgegeben, in den der Perlit schnell ein- und ausgeführt werden konnte. Als Träger dienten dünnmaschige Platinnetze, auf die die Perlitkörner flach eingestreut waren. Für kleine Mengen (0,2 g) dienten ein kleines Netz und ein Rohrofen, der die besten Blähergebnisse bei 1300°C in 3 s erbrachte. Größere Mengen (bis zu 3 g) wurden auf einem größeren Netz in einem Muffelofen mit 1100°C in 10 s gebläht.

Einige Ergebnisse sind in den Bildern 4 und 5 dargestellt. Man erkennt, daß kurzzeitiges Trocknen deutlich zu geringeren Litergewichten, also zu besseren Blähergebnissen führt. Die optimalen Trocknungszeiten richten sich nach der Trocknungstemperatur. Darüber hinaus zeigt sich ein Einfluß der Korngröße, indem die größeren Fraktionen besser blähen. Der Vergleich mit den Wasserhaushalten in den Bildern 2 und 3 zeigt, daß beim optimalen Blähen der Gehalt an molekula-

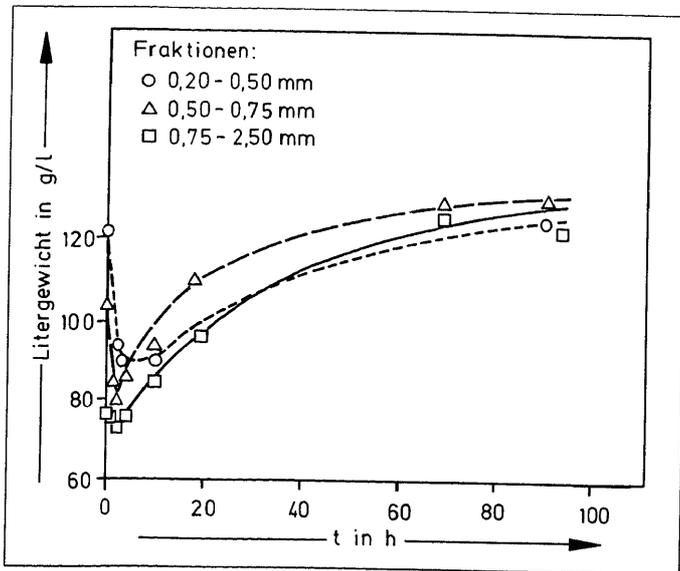


Bild 4: Verlauf der Litergewichte von griechischem Perlit in Abhängigkeit von der Vortrocknungszeit bei 300°C.

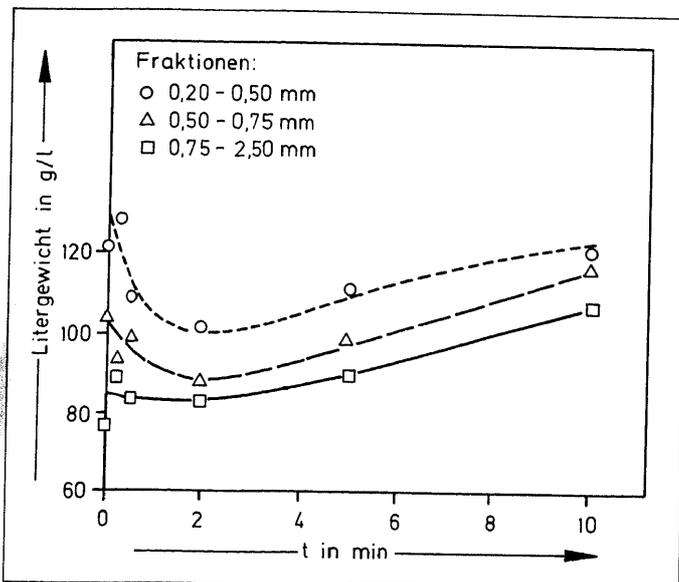


Bild 5: Wie Bild 4, nur bei 550°C.

rem H_2O etwa dem des OH-Strukturwassers entspricht. Für andere Perlite liegt dieses Verhältnis anders, beim ungarischen Perlit z. B. beträgt beim Blähoptimum der molekulare H_2O -Gehalt nur 60% des Strukturwassers.

Größerer Wasserverlust läßt die Litergewichte wieder ansteigen. Daraus könnte man folgern, daß das molekulare Wasser wesentlich am Blähprozeß beteiligt ist. Zur Überprüfung dieser Frage wurde aus Perlitpulver ein Preßling hergestellt, der hydrothermal so behandelt wurde, daß er 0,7 Gew.-% Wasser nur in Form von OH-Gruppen enthält. Er zeigte danach ein sehr gutes Blähverhalten. Daraus folgt, daß neben dem Wassergehalt mindestens noch eine weitere Einflußgröße bestehen muß.

3.3 Einfluß des Gefüges

Eine solche Einflußgröße ist im Gefüge der Perlitkörner zu sehen. Es wurden deshalb elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, die deutlich Poren in der Glasphase erkennen ließen, wie Bild 6 zeigt. Ihre Größen erfaßten alle Bereiche. Es ist daher anzunehmen, daß diese Poren als Blähkeime wirken und dafür sorgen, daß sich die notwendigen Hohlkörper ausbilden können. Im Falle der natürlichen Perlite ist in diesen Poren und Rissen molekulares H_2O anzunehmen, aber es reicht auch die Gegenwart dieser Poren aus, um ein stark an Wasser übersättigtes Glas zum Blähen zu bringen, wie der am Ende des vorherigen Abschnitts geschilderte Versuch zeigt.

4. Zusammenfassende Diskussion mit praktischen Folgerungen

Die vorliegenden Untersuchungen haben bestätigt, daß das Blähverhalten von Perlit deutlich durch das Vortrocknen beeinflusst werden kann, indem es für jeden Perlit einen optimalen Wassergehalt gibt, bei dem das geringste Litergewicht erreicht wird.

Die weiteren Untersuchungen haben gezeigt, daß in Perlit zwei grundsätzlich verschiedene Wasserarten enthalten sind, nämlich das in Form von Si-OH-Gruppen in der Glasstruktur gelöste Wasser und das in Rissen oder Poren befindliche Wasser.

Das OH-Wasser, das meist in Gehalten um 1 Gew.-% H_2O auftritt, wird durch das Trocknen nicht nennenswert beeinflusst, kann also vor dem Blähprozeß nicht manipuliert werden. Dagegen ist es der entscheidende Anteil des Wassers, der die Viskositätserniedrigung bedingt. Diese OH-Wassergehalte stellen eine hohe Übersättigung dar. Bei höheren Temperaturen entweichen sie daher und tragen so zum Blähprozeß bei.

Das molekulare H_2O , das in Gehalten von 2-5 Gew.-% im Rohperlit enthalten ist, verhält sich beim Trocknen unterschiedlich. Ein Teil kann schnell entweichen, muß sich also in offenen Poren oder Rissen befinden. Wird dieses Wasser vorher nicht entfernt, dann führt dies zu einem Zersprätzen, wodurch ein Teil des Perlits dem Prozeß verlorenght und das Litergewicht hoch ist. Daneben gibt es einen weiteren Teil an molekularem H_2O in geschlossenen Poren. Dieser Teil ist ebenfalls nicht manipulierbar, aber wichtig für die Bildung von Blasenkeimen. Die Trocknungsversuche zeigen einen weiteren Teil an molekularem H_2O , der langsam auszutrocknen ist. Es ist anzunehmen, daß er sich in sehr engen Rissen befindet. Da seine Entfernung das Litergewicht ansteigen läßt, muß er zum Blähprozeß beitragen, wahrscheinlich in der Art, daß beim schnellen Erhitzen während des Blähens dieses H_2O nicht entweichen kann und daher in den Rissen als Blasenkeim wirkt.

Damit muß also die Vortrocknung so geführt werden, daß das leicht austretende molekulare H_2O , das zum Sprätzen neigt, entfernt wird, daß aber das restliche H_2O im Korn verbleibt. Die Mengenverhältnisse hängen wesentlich vom jeweiligen Gefüge des Perlits ab, d. h., für jeden Perlit muß eine getrennte Optimierung erfolgen. Dann kann jedes Vorkommen optimal ausgenutzt und die Wirtschaftlichkeit gesteigert werden.