

Strukturelle Analyse phosphatischer Bindephasen in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ -Hochtemperaturkeramiken

vorgelegt von

Dominik Hahn, M.Sc.

aus Neuwied

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften

Universität Koblenz-Landau

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

2. Gutachter: Prof. Dr. Joachim Scholz

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Joachim Scholz

Prof. Dr. Thomas Götz

Tag der mündlichen Prüfung: 07.10.2021

Structural analysis of phosphate-bonded
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ -high-temperature ceramics

by

Dominik Hahn, M.Sc.
from Neuwied

Accepted Dissertation thesis for the partial fulfilment of the requirements for a
Doctor of Natural Sciences
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau

Reviewer:

1st Reviewer: Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

2nd Reviewer: Prof. Dr. Joachim Scholz

Examiner:

Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. Joachim Scholz

Prof. Dr. Thomas Götz

Date of the oral examination: 07.10.2021

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Arbeitsgruppe „Technische Chemie und Korrosionswissenschaften“ unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach am Institut für Integrierte Naturwissenschaften der Universität Koblenz-Landau angefertigt. An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützten und diese Promotion ermöglichten.

Zunächst danke ich meinem Doktorvater und Mentor, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Quirnbach, für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Promotionsarbeit. Ich bedanke mich für sein unermessliches Engagement, meine Forschung zu unterstützen und mich in meiner Entwicklung vielseitig zu fördern, für die gegebene Forschungsfreiheit sowie für das Vernetzen innerhalb der Wissenschaft und Industrie.

Bedanken möchte ich mich zudem bei Herrn Prof. Dr. Joachim Scholz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein ausdrückliches Dankeschön gilt Frau AkadD Dr. Almuth Sax und den Mitarbeitenden unserer Arbeitsgruppe für die optimalen Arbeitsbedingungen und die hilfsbereite und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind insbesondere Frau Dr. Vanessa Hopp und Herr Dr. Ali Masoudi Alavi, die durch ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft in wissenschaftlichen und privaten Gesprächen den Arbeitsalltag deutlich verbesserten und erleichterten.

Ich bedanke mich zudem bei allen Teilnehmenden des Graduiertenkollegs „CerMaProS“. Die Zusammenarbeit im Kolleg, sei es durch interessante Gesprächsrunden oder durch die Teilnahme am Kompetenzaufbauprogramm, prägte meine Promotionszeit mit.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Alexander Tutsek-Stiftung. Auch möchte ich der RefraTechnik-Gruppe, der Hochschule Koblenz und dem DIFK Deutsches Institut für Feuerfest und Keramik GmbH für die fachliche Unterstützung danken.

Letztlich richte ich einen besonderen Dank an meine Freunde und Familie, insbesondere an meine Eltern und Geschwister, die durch ihre bedingungslose Hilfe und ihrem ständigen Zuspruch wesentlich zur erfolgreichen Gestaltung und Bewältigung dieser Arbeit beigetragen haben. Sie standen mir in dieser Zeit geduldig und rücksichtsvoll zur Seite und sorgten für den notwendigen Rückhalt.

Kurzfassung

Speziell in Anwendungen mit intensiver Temperatur- und Korrosionsbeanspruchung finden vermehrt Phosphate als sogenannte chemische Binder für Hochleistungskeramiken Verwendung. Konkret ist die Summe der Reaktionsverläufe während des Bindemechanismus in Folge einer thermisch-induzierten Aushärtung und somit die Wirkungsweise von Phosphatbindern prinzipiell innerhalb der Fachliteratur nicht eindeutig untersucht.

Innerhalb dieser Arbeit wurden aufbauend auf einer umfangreichen strukturanalytischen Prüfungsanordnung (Festkörper-NMR, RBA, REM-EDX) einer exemplarischen phosphatgebundenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ -Hochtemperaturkeramikzusammensetzung unter Einbeziehung verschiedenartiger anorganischer Phosphate grundlegende Bindemechanismen charakterisiert. Mechanisch-physikochemische Eigenschaftsuntersuchungen (STA, Dilatometrie, DMA, KBF) deckten zudem den Einfluss der eingesetzten Phosphate auf die Eigenschaftsentwicklungen der Feuerfestkeramiken bezüglich des Abbindeverhaltens, der Biegefestigkeit sowie der thermischen Längenänderung auf, welche mit Strukturänderungen korreliert wurden.

Es wurde gezeigt, dass sich Bindemechanismen bei Verwendung von Phosphaten temperaturgeleitet ($20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$) grundsätzlich aus zwei parallel ablaufenden Reaktionsabfolgen zusammensetzen, wobei die sich entwickelnden Phosphatphasen innerhalb der Keramikmasse quantitativ und qualitativ bezüglich ihrer Bindewirkung bewertet wurden. Zum einen wurde die Bildung eines festigkeitssteigernden Bindenetzes aus Aluminiumphosphaten meist amorpher Struktur identifiziert und charakterisiert. Dieses bindungsfördernde, dreidimensionale Aluminiumphosphatnetzwerk baut sich innerhalb der Initialisierungs- und Vernetzungsphasen temperaturgeleitet kontinuierlich über multiple Vernetzungsreaktionen homogen auf. Zum anderen werden Reaktionsabfolgen durch parallel ablaufende Strukturumwandlungen nicht aktivbindender Phosphatspezies wie Magnesium-, Calcium- oder Zirkoniumphosphate ergänzt, welche lediglich thermische Umwandlungsreaktionen der Ausgangsphosphate darstellen. Vermehrt bei $T > 800\text{ °C}$ geht das phosphatische Bindenetzwirk Festkörperreaktionen mit MgAl_2O_4 unter Ausbildung und Agglomeration von Magnesium-Orthophosphat-Sinterstrukturen ein. Die Bildung dieser niedrigschmelzenden Hochtemperaturphasen führt zu einem teilweisen Bruch des Bindenetzes.

Abstract

Phosphates are increasingly used as so-called chemical binders for high-performance ceramics, especially in applications with intensive thermal and corrosion stress. However, the overall reaction schemes of phosphates during the binding mechanism as a result of thermally induced curing and firing, thus the mode of action of phosphate binders, have not yet been clearly investigated in scientific literature.

In this thesis, fundamental binding mechanisms of an exemplary phosphate-bonded Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -high-temperature ceramic composition have been characterized. This was based on a comprehensive structural analysis (solid-state NMR, XRD, SEM-EDX) using various inorganic phosphates as binders. Furthermore, by investigating mechanical-physicochemical properties (STA, dilatometry, DMA, CMOR), the influence of the phosphates on the property development of the refractories has been determined. For example, differences in the setting behavior as well as changes in the flexural strength and the thermal linear expansion have been correlated with structural changes.

It has been shown that the temperature-controlled binding mechanisms of phosphatic binders ($20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$) in general consist of two parallel reaction sequences, evaluating the developing phosphate phases within the ceramic quantitatively and qualitatively regarding their binding effects. On the one hand, the formation of a strength-increasing binding network of aluminium phosphates, mostly of an amorphous structure, has been identified and characterized. This homogeneous three-dimensional aluminium phosphate bonding network continuously forms with increasing temperature via multiple crosslinking reactions within the initialization and network-forming stages. On the other hand, reaction sequences are complemented by simultaneous structural changes of phosphate species which do not show binding capacities, such as magnesium, calcium or zirconium phosphates. These merely represent thermal conversion reactions of the starting phosphates. Increasingly at $T > 800\text{ °C}$, the phosphatic binding network reacts with MgAl_2O_4 to form magnesium-orthophosphates and to agglomerate as sintered structures. The formation of these low-melting high-temperature phases leads to a partial break in the binding network.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzfassung	II
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis	IX
1 Einleitung und Motivation	1
2 Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1 Keramische Hochtemperatur- und Feuerfestmaterialien	3
2.2 Bindungstypen in Hochtemperaturanwendungen	8
2.3 Phosphate als chemische Binder	11
2.3.1 Anorganische Phosphate und Phosphatstrukturen	11
2.3.2 Thermisches Verhalten anorganischer Phosphate	14
2.3.3 Phosphatische Bindung	15
3 Methodik und Konzept der Arbeit	25
4 Experimentelle Durchführung	27
4.1 Materialien und Präparationsmethoden	27
4.1.1 Keramikzusammensetzungen	27
4.1.2 Präparative Arbeiten	29
4.2 Untersuchungsmethoden	29
4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	29
4.2.2 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	30
4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie	33
4.2.4 Simultane Thermoanalyse	33
4.2.5 Thermische Dilatometrie	34
4.2.6 Dynamisch-Mechanische Analyse	34
4.2.7 Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen	35
5 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung	36
5.1 Thermisches Strukturumwandlungsverhalten der reinen Phosphatbinder	36
5.2 Charakterisierung phosphatgebundener Keramikversätze	47
5.2.1 Strukturanalytische Untersuchungen	47
5.2.1.1 Aluminiumphosphat-gebundene Keramikversätze	47

5.2.1.2	Calcium-, Magnesium-, und Zirkoniumphosphat-gebundene Keramikversätze	54
5.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	62
5.2.3	Mechanisch-physikochemische Analysen	66
5.2.3.1	Dynamisch-Mechanische Analysen.....	66
5.2.3.2	Simultane Thermoanalysen	67
5.2.3.3	Längenausdehnung phosphatgebundener Keramiken	70
5.2.3.4	Biegefestigkeitsuntersuchungen	74
5.2.4	Bindestrukturen innerhalb phosphatgebundener Keramikversätze	77
6	Diskussion.....	95
6.1	Neue Erkenntnisse über Bindemechanismen phosphatisch- gebundener Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Hochtemperaturkeramiken.....	95
6.2	Aufbau-Eigenschafts-Korrelation und Kationeneffekte	103
6.3	Auswirkungen von Magnesium-Aluminat-Spinell-Zusätzen auf die Ausbildung einer Phosphatbindung	107
7	Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	109
	Anhang	113
	Literaturverzeichnis	124
	Eidesstattliche Erklärung	136

Abkürzungsverzeichnis

A	Aluminiumoxid (Al_2O_3)
Abb.	Abbildung
Al	Aluminium
AP	Aluminiumphosphatbinder; Hauptphase: $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
ASTM	Internationale Standardisierungsorganisation; engl. American Society for Testing and Materials
BSE	Mikroskopieverfahren über Detektion von Rückstreuелеktronen; engl. backscattered electrons
Ca	Calcium
CA_2	Grossit (CaAl_4O_7)
CA_6	Hibonit ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)
CAC	Calcium-Aluminat-Zement; engl. Calcium aluminate cement
CP	Kreuzpolarisations-NMR-Experiment; engl. cross polarization
CP1	Calciumphosphatbinder; Hauptphase: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
CP2	Calciumphosphatbinder; Hauptphase: CaHPO_4
DIN	Deutsche Industrienorm
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie; engl. differential scanning calorimetry
DTGA	zeitliche Ableitung der TGA
E'	Speichermodul
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie; engl. energy dispersive X-ray spectroscopy
EN	Europäische Norm
F	Feinanteil
G	Gibbs-Energie; freie Enthalpie
ISO	Internationale Organisation für Normung engl. International Organization for Standardization
KBF	Kaltbiegefestigkeit
KZ	Koordinationszahl
MAS	NMR-Experimente unter Probenrotation; engl. magic angle spinning
Mg	Magnesium
MP1	Magnesiumphosphatbinder; Hauptphase: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
MP2	Magnesiumphosphatbinder; Hauptphase: $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
NE	Nichteisenmetalle

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie; engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy
NNN	Übernächste Nachbaratome; engl. next nearest neighbor
P	Phosphor
PDF	Pulverbeugungsdatei; engl. powder diffraction file
Q ⁿ , Q ⁿ (mM)	Notation zur Beschreibung von Phosphatstrukturen
RBA	Röntgenbeugungsanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Magnesium-Aluminat-Spinell; MA-Spinell; Spinell (MgAl ₂ O ₄)
SP	Einzelimpuls-NMR-Experiment; engl. single pulse
STA	Simultane Thermoanalyse
Tab.	Tabelle
T _E	Erweichungspunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _{mp}	Schmelztemperatur; engl. melting point
T _s	Sintertemperatur
ZP	Zirkoniumphosphatbinder; Hauptphase: Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O
Zr	Zirkonium

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Thermisches Verhalten ausgewählter anorganischer Phosphate	15
Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung der Keramikrohstoffe	27
Tabelle 3: Verwendete Phosphate mit Bezeichnung und ausgewählten Eigenschaften	28
Tabelle 4: Beschreibung der Probensysteme	28
Tabelle 5: Zusammensetzung von AS3AP	29
Tabelle 6: Allgemeines thermisches Verhalten der Phosphatbinder	42
Tabelle 7: EDX-Analysen der Keramikversätze AS3AP und AS3CP2	65
Tabelle 8: Masseverluste der phosphatgebundenen Hochtemperaturkeramiken	69
Tabelle 9: Allgemeines thermisches Verhalten der phosphatgebundenen Keramiken	70
Tabelle 10: Längenänderungen der Keramikkörper bei Aufheiz- und Abkühlvorgang bis $T = 1500\text{ °C}$	73
Tabelle 11: Zusammensetzung phosphatischer Phasen der Aluminiumphosphat- gebundenen Probenversätze AS3APF und AS5APF nach Temperaturbehandlungen von $200\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verbrauch an Feuerfestmaterialien weltweit prozentual bezogen auf Anwendungsfelder im Jahr 2017	3
Abbildung 2: (a) Gefügeschema eines keramischen Hochtemperaturwerkstoffs nach einer Wärmebehandlung von $T = 1000\text{ °C}$ (Digitalmikroskopie-Aufnahme) (b) Grundstoffpyramide feuerfester Werkstoffe nach Barthel mit Schmelztemperaturen ausgewählter anorganischer Oxidverbindungen	4
Abbildung 3: Strukturaufbau und kristallographische Daten des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gezeigt ist die Elementarzelle in der [010]-Projektion entlang der b-Achse; grau = Al; blau = O; AlO_6 -Oktaeder hervorgehoben)	5
Abbildung 4: Strukturaufbau und kristallographische Daten des MgAl_2O_4 (gezeigt ist die Elementarzelle in der [110]-Projektion; grau = Al; blau = O; hellblau = Mg; AlO_6 -Oktaeder hervorgehoben)	6
Abbildung 5: Inversion des MgAl_2O_4 -Spinells: (a) Kationenanordnungen innerhalb der Spinell-Struktur (b) Inversionsgrad in Abhängigkeit der Temperatur, in Anlehnung an Seko und Redfern	8
Abbildung 6: Schematische Darstellung (a) eines PO_4 -Tetraeders sowie (b) einer Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktion von Hydrogenphosphaten	12
Abbildung 7: Darstellung von Phosphatstrukturen: (a) Kristallgitter von Ortho-, Di-, Poly- und Metaphosphaten (Phosphatkoordination in Gold hervorgehoben) sowie (b) ausgewählte phosphatische Strukturelemente mit Klassifizierung anhand der $\text{Q}^n(\text{mM})$ -Nomenklatur (schwarz = PO_4 -Tetraeder; grau = AlO_x -Polyeder)	13
Abbildung 8: Löslichkeiten C verschiedener anorganischer Oxide in Abhängigkeit vom pH-Wert, nach Wagh	18
Abbildung 9: Gibbs-Energie als Funktion der Temperatur zur Ausbildung von Orthophosphatverbindungen, berechnet mittels FactSage (Version 8.0)	22
Abbildung 10: Untersuchtetes Materialsystem	25
Abbildung 11: Konzept der Forschungsarbeit – Strukturanalytisch-gestützte Aufklärung von Bindemechanismen durch Struktur-Eigenschafts-Korrelationen	26
Abbildung 12: Typische Regionen der chemischen Verschiebung (ppm) von ^{27}Al - und ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von Aluminiumoxid- und Aluminiumphosphat-Verbindungen (die Zuordnungsbereiche von $\text{Al}(\text{OP})_x$ wurden zur besseren Unterscheidung aus denen der AlO_x exkludiert und separat dargestellt)	32

Abbildung 13: ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von AP nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$	37
Abbildung 14: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) CP1 (b) CP2 (c) MP1 (d) MP2 (e) ZP nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$	38
Abbildung 15: Simultane Thermoanalyse der Phosphatbinder: (a) DSC (b) TGA (c) DTGA	41
Abbildung 16: Quantitative mineralogische Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$ der Phosphatbinder (a) AP und (b) ZP	43
Abbildung 17: Quantitative mineralogische Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$ der Phosphatbinder (a) CP1 und (b) CP2	44
Abbildung 18: Quantitative mineralogische Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1400\text{ }^\circ\text{C}$ der Phosphatbinder (a) MP1 und (b) MP2.....	44
Abbildung 19: Strukturelle Umwandlungsverhalten der Phosphatbinder.....	45
Abbildung 20: Röntgenbeugungsanalysen von AS3APF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	48
Abbildung 21: Ausschnitte ($65^\circ \leq 2\theta \leq 67^\circ$) der Röntgenbeugungsdiffraktogramme von AS3APF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$ (Referenz = Keramikgefüge ohne Binder)	48
Abbildung 22: (a) ^{31}P - und (b) ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von AS3APF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$ (SP = kompakte Linie; CP = gestrichelte Linie; Referenz = Keramikversatz ohne Binder).....	49
Abbildung 23: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3AP (b) AS5APF (c) AS3APF6M (jeweils grüne Linie) im Vergleich mit AS3APF (schwarze Linie) nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	51
Abbildung 24: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) A3APF und (b) A2S3APF (jeweils grüne Linie) im Vergleich mit AS3APF (schwarze Linie) nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	53
Abbildung 25: Röntgenbeugungsanalysen von AS3CP1F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	54
Abbildung 26: Röntgenbeugungsanalysen von AS3CP2F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	55
Abbildung 27: Röntgenbeugungsanalysen von AS3MP1F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	55
Abbildung 28: Röntgenbeugungsanalysen von AS3MP2F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	56
Abbildung 29: Röntgenbeugungsanalysen von AS3ZPF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$	56

Abbildung 30: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3CP1F (b) AS3CP2F (c) AS3MP1F (d) AS3MP2F (e) AS3ZPF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$	58
Abbildung 31: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3CP1F und (b) AS3MP1F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$	61
Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3AP ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung	63
Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3AP ($T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung	63
Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3CP2 ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung	64
Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3CP2 ($T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung	64
Abbildung 36: Dynamisch-Mechanische Analysen phosphatgebundener Keramikzusammensetzungen.....	66
Abbildung 37: Simultane Thermoanalyse phosphatgebundener Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Keramiken: (a) DSC (b) TGA und (c) DTGA	68
Abbildung 38: Dilatometeraufnahmen der Keramikversätze: (a) relative Längenänderung dL/L_0 (b) zeitliche Ableitung der Längenänderung dL/dt	71
Abbildung 39: Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen mittels Dreipunktbiegung	74
Abbildung 40: Phasenevaluationsschema der Aluminiumphosphat-gebundenen Keramikzusammensetzung AS3APF	78
Abbildung 41: Reaktionsschema der Umwandlung eines Aluminiumhydrogenphosphates über Q^0 -Interphasen erhöhter Al-O-P-Konnektivität	79
Abbildung 42: Reaktionsverhalten der Phosphatbinder innerhalb ihrer Anwendung in Hochtemperaturkeramiken: (a) AS3APF (b) AS3ZPF (c) AS3CP1F (d) AS3CP2F (e) AS3MP1F (f) AS3MP2F (Reaktionen mit Keramikoxiden sind in Blau hervorgehoben)	84
Abbildung 43: Überlagerung der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3CP2F und AS3CP1F sowie (b) AS3CP2F und CP2 (AS3CP2F jeweils in Grün hervorgehoben)	86
Abbildung 44: Überlagerung der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3MP2F und AS3MP1F sowie (b) AS3MP2F und MP2 (AS3MP2F jeweils in Grün hervorgehoben)	87
Abbildung 45: Zusammensetzungen phosphatischer Strukturen innerhalb AS3APF, AS3CP1F, AS3MP1F, AS3CP2F, AS3MP2F und AS3ZPF in Abhängigkeit von Temperaturbehandlungen ($\pm 2\text{ wt.-%}$)	89

Abbildung 46: Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von Keramikzusammensetzungen nach Temperaturbehandlung von $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarze Linien) und $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ (grüne Linien): (a) A3APF (b) AS3APF (c) AS3ZPF (d) AS3CP1F (e) AS3CP2F (f) AS3MP1F (g) AS3MP2F	93
Abbildung 47: Phasenentwicklungsschema phosphatgebundener Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Hochtemperaturkeramiken	103
Abbildung 48: Korrelation der Biegefestigkeitsentwicklung mit Strukturentwicklungen	105

1 Einleitung und Motivation

Unter dem Begriff *Keramik* werden im Wesentlichen anorganisch-nichtmetallische Materialsysteme zusammengefasst, die durch Einwirkung hoher Temperaturen meist bei $T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ verfestigen. Durch diesen sogenannten Brand versintern keramische Grundmaterialien und konsolidieren zu einem festen Werkstoff. Die Sinterung verläuft hierbei durch Festkörperreaktionen auf Basis von Diffusionsprozessen. Erst durch den Sintervorgang erhalten keramische Bauteile ihre typischen Werkstoffeigenschaften wie u. a. eine hohe Festigkeit oder mechanische Stabilität. Technische Keramiken zeigen zudem spezielle anwendungsoptimierte Eigenschaftsprofile, die beispielsweise eine hohe Beständigkeit gegenüber Temperatur oder chemischer Korrosion einbeziehen. Wird innerhalb des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses einer Hochleistungskeramik jedoch technologisch ein definiertes Maß an Grünfestigkeit benötigt, werden sogenannte Bindemittel eingesetzt. Bindemittel ermöglichen hierbei eine verbesserte Verarbeitbarkeit der Keramikkörper, da diese die keramischen Grundmaterialien verkleben, zusammenhalten oder vernetzen. Darüber hinaus können durch den gezielten Einsatz von Bindemitteln Materialeigenschaften in Hinblick auf die Beständigkeit und mechanische Stabilität und demnach die Haltbarkeit und Langlebigkeit der Werkstoffe verbessert werden.

Prinzipiell unterscheiden sich Bindemittel in ihrer Eigenschaft, entweder temporär oder permanent zu binden. Temporäre Binder, meist organischer Zusammensetzung, wirken durch die Ausbildung von Punkt- oder Filmkontakten bindungsfördernd. Die hierbei funktionalen organischen Substanzen verbrennen jedoch in der Regel bei $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und erzielen ihre Bindewirkung demnach nur in einem begrenzten Temperaturbereich. In Hochtemperaturkeramiken werden deshalb permanent-wirkende, anorganische Binder eingesetzt, wobei grundsätzlich lediglich hydraulische oder chemische Binder eine Anwendbarkeit aufweisen. Hydraulische Bindemittel, überwiegend Zementbinder, erhärten bei Zufuhr von Wasser unter Ausbildung von meist stabilen Hydratphasen. Hierbei sind die Hydratation und Festigkeitsentwicklung von Zementen wissenschaftlich eingehend erforscht. Jedoch weisen Zementtechnologien Defizite beispielsweise aufgrund ihrer Umweltbilanz auf. In Hochtemperaturmaterialien werden deshalb insbesondere chemische Binder, wie beispielsweise anorganische Phosphate, eingesetzt.

Chemische Binder erzeugen eine permanente Bindung durch die Ausbildung von Binde-netzwerken, indem sie chemische Reaktionen mit den keramischen Materialkomponenten eingehen. Solche Bindephasen bestehen beispielsweise aus tetraedrischen Phosphatstrukturen.

In Keramikanwendungen können Phosphate nicht nur die Eigenschaft aufzeigen, Gefügebestandteile festigkeitssteigernd zu vernetzen. Als Funktionsmaterial für Hochtemperaturapplikationen können Phosphate zudem selbst unter korrosiven, wärmeintensiven und mechanisch-belastenden Einsatzbedingungen angewendet werden. Phosphatdotierte keramische Feuerfesterzeugnisse finden deshalb beispielsweise in der Stahl- und Eisenindustrie als hochtemperaturbeständige Auskleidungen von Industrieöfen und als Funktionalbauteile Verwendung.

Allerdings wechselwirken Phosphatbinder spezifisch in Abhängigkeit von Reaktionspartnern und -bedingungen (z. B. Gegenkationen, Phosphatkonzentration, Temperatur) sowie von Materialkomponenten (beispielsweise Keramikoxide). Dies resultiert in einer Ausbildung verschiedenartiger Phosphatstrukturen, die sich in ihrem Aufbau teils stark unterscheiden und Bindevorgänge maßgeblich beeinflussen.

Der bisherige Forschungsstand über strukturelle Analysen phosphatisch-gebundener Keramiken weist eine unzureichende Informationstiefe auf. Konkret ist der Reaktionsablauf als Bindemechanismus während der thermischen Aushärtung deshalb nicht eindeutig vorhersagbar und die Phosphatkomponenten damit unspezifisch in ihrer Wirkweise. Erst durch den gezielten Einsatz hochmoderner Analytik kann das Wesen der phosphatischen Bindung charakterisiert, Bindemechanismen als Reaktionsabfolgen im Brennvorgang definiert und ein grundlegendes Verständnis der Beziehung zwischen Struktur und Bindewirkung aufgeklärt werden.

Aus dieser Motivation heraus definiert sich als übergeordnetes Ziel dieser Arbeit, auf der Grundlage einer geeigneten analytischen Methodik phosphatische Keramikbestandteile in ihrem strukturellen Aufbau in sich schlüssig zu beschreiben und nachzuweisen sowie an der Bindung aktiv beteiligte Phosphatstrukturen zu identifizieren. Mit den Untersuchungsergebnissen der Forschung sollen diejenigen Stoffinformationen systematisch erarbeitet werden, die erforderlich sind, um das Anwendungspotential neu entwickelter, alternativer Phosphate als chemische Binder in Feuerfestmaterialien zu bestimmen und nutzbar zu machen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Keramische Hochtemperatur- und Feuerfestmaterialien

Als Hochtemperatur- oder Feuerfestmaterial werden allgemein Werkstoffe bezeichnet, die eine hohe Beständigkeit gegenüber thermischer Zersetzung und/oder chemisch-physikalischen Angriffen aufweist. Die DIN EN 993-12 definiert nichtmetallische, keramische Werkstoffe über deren Erweichungspunkt durch die sogenannte Segerkegelprüfung als Hochtemperaturmaterialien mit einem Erweichungspunkt von $T_E \geq 600 \text{ °C}$ sowie als feuerfest ($\geq 1500 \text{ °C}$) oder hochfeuerfest ($\geq 1800 \text{ °C}$) [1]. Nach der Definition der ASTM C71 werden nichtmetallische Materialien als feuerfest bezeichnet, die chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, welche sie einsetzbar für Strukturen oder als Komponente eines Systems machen, die Umgebungen von $T > 538 \text{ °C}$ ausgesetzt sind [2]. In der Technik ist die Bezeichnung als Feuerfestwerkstoff bei Einsatztemperaturen $T > 600 \text{ °C}$ gebräuchlich.

Feuerfeste Werkstoffe gelten als wichtiger Bestandteil von Anlagen zur Produktion von Bau- und Grundstoffen, sodass diese Materialklasse überwiegend als Business-To-Business-Produkt Anwendung findet. Im Jahr 2019 nahm der Feuerfestsektor ein weltweites Marktvolumen von ca. 23 Mrd. USD ein [3]. Typische Anwendungsfelder feuerfester Materialien liegen in der Eisen- und Stahlindustrie, der Zement- und Glasherstellung, der Chemie- und Erdölindustrie, der Abfall- und Energiewirtschaft oder der (Sekundär-)Metallurgie (Abb. 1).

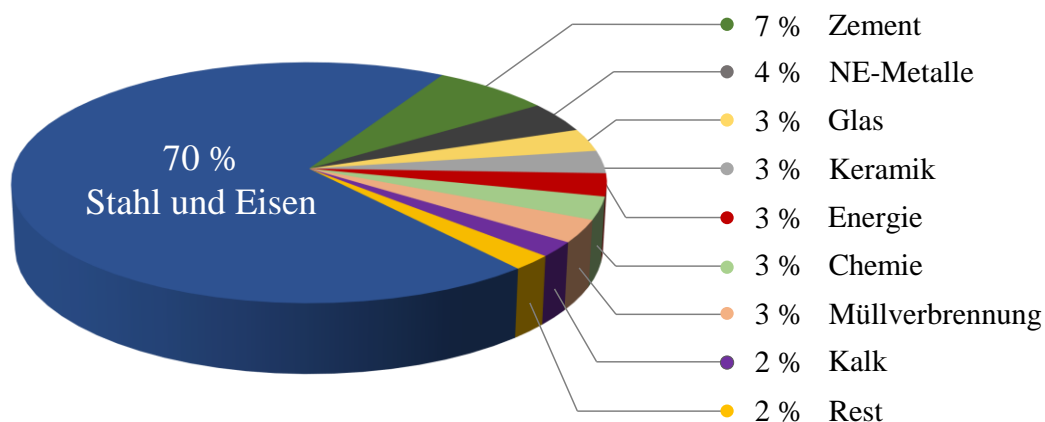


Abbildung 1: Verbrauch an Feuerfestmaterialien weltweit prozentual bezogen auf Anwendungsfelder im Jahr 2017 [4]

Klassisch dienen Feuerfestkeramiken als thermische Isolierung sowie räumliche Abgrenzung der in Hoch-, Koks- oder Drehrohröfen gebrannten oder geschmolzenen Werkstoffe (Wärmedämmung, Auskleidungen und Ausmauerungen). Während der Herstellung von Materialprodukten führen extreme Einsatzbedingungen zu einem kontinuierlichen Verbrauch feuerfester Materialien aufgrund von mechanischem, chemischem oder thermischem Verschleiß.

Grundsätzlich besteht ein typisches Feuerfestmaterial makroskopisch aus verschiedenen Kornfraktionen, meist anorganisch-oxidischer, nichtmetallischer Zusammensetzung, die in einer Bindephase (Matrix) eingebettet sind (Abb. 2a).

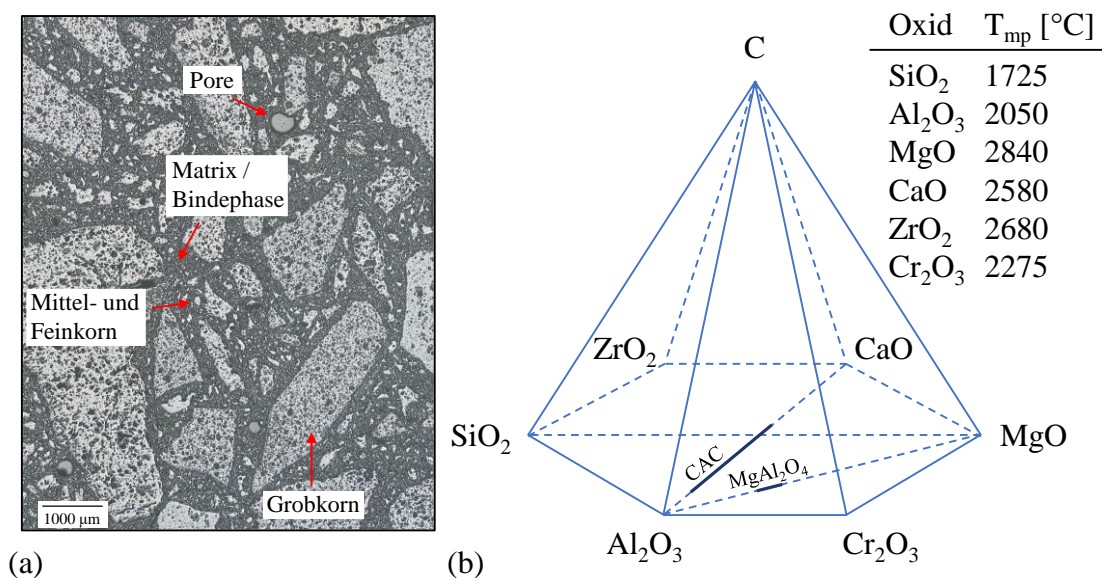


Abbildung 2: (a) Gefügeschema eines keramischen Hochtemperaturwerkstoffs nach einer Wärmebehandlung von $T = 1000$ °C (Digitalmikroskopie-Aufnahme) (b) Grundstoffpyramide feuerfester Werkstoffe nach Barthel mit Schmelztemperaturen ausgewählter anorganischer Oxidverbindungen [5]

Als Nachschlagewerke im Bereich Feuerfest sind Schriften von Schulle [6], Salmang/Scholze [7] und Routschka [5] etabliert. Allgemein weist das Anforderungsprofil eines Feuerfestmaterials eine außerordentliche Beständigkeit gegenüber Temperatur (Feuerfestigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit) und chemischen Angriffen (Korrosionsresistenz, Schlackenbeständigkeit) sowie eine mechanische Stabilität beispielsweise bezüglich Druck, Biegung, Erosion oder Abrasion auf. Den Anforderungen entsprechend eignen sich als Rohstoffe anorganische Oxide des

Aluminiums, Zirkoniums, Chroms, Calciums, Magnesiums oder Siliziums sowie unterschiedliche Kohlenstoffverbindungen. Barthel zeigte die Beziehungen der Feuerfestoxide als Grundstoffpyramide (Abb. 2b) gruppiert auf [5].

Die ISO Norm 10081 klassifiziert Feuerfesterzeugnisse anhand ihrer Zusammensetzung wie folgt [8]:

- tonerdenreiche Erzeugnisse ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 45 \%$)
- Schamotte-Erzeugnisse ($10 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 45 \%$)
- saure Erzeugnisse ($85 \% < \text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3 < 10 \%$)
- basische Erzeugnisse (Magnesit, Chromit, Dolomit, Forsterit)
- Sondererzeugnisse (Kohlenstoffe, Carbide, Nitride o. ä.)

Tonerdenreiche Steinsorten oder Silikat- und Schamottesteine werden überwiegend innerhalb eines Fusions- oder Sinterprozesses hergestellt. Der Herstellungsprozess keramischer Erzeugnisse setzt sich meist aus den Verfahrensschritten Mahlen, Granulieren, Trocknen, Mischen, Formgeben und Brennen zusammen. Durch Verfestigung und Verdichtung werden kompakte Werkstoffe generiert.

Das innerhalb dieser Arbeit exemplarisch untersuchte keramische Materialsystem besteht aus Aluminiumoxid, welches mit Magnesium-Aluminat-Spinell versetzt wird.

Das Aluminiumoxid kann in unterschiedlichen Modifikationen auftreten. Thermodynamisch stabil ist die als Korund bezeichnete $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur (Abb. 3).

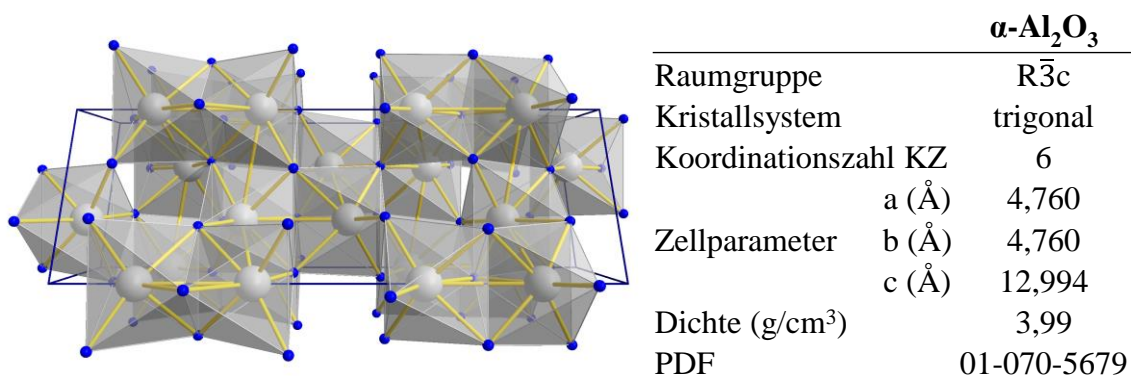
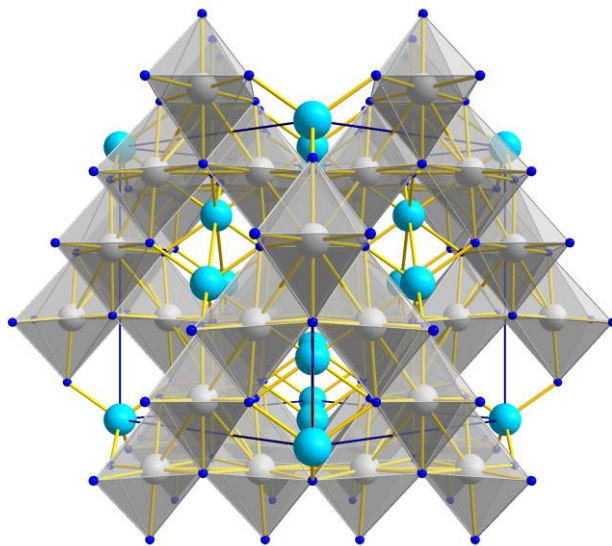


Abbildung 3: Strukturaufbau und kristallographische Daten des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gezeigt ist die Elementarzelle in der [010]-Projektion entlang der b-Achse; grau = Al; blau = O; AlO_6 -Oktaeder hervorgehoben)

Die rhomboedrisch-trigonale α -Struktur bildet sich als Hochtemperaturphase der Aluminiumhydroxide aus. Strukturell setzt sich Korund innerhalb einer hexagonal-dichtesten Packung als Netzwerk aus mehrartig verknüpften (kanten-, flächen-, eckenverknüpft) AlO_6 -Oktaedern zusammen [9]. Neben der α -Modifikation existieren verschiedenartige, kubische Aluminiumoxide, wie beispielsweise das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tonerde), welches ebenfalls als wichtige Modifikation des Aluminiumoxids gilt. Grundsätzlich unterscheiden sich Aluminiumoxide mit kubisch-dichtester Packung vom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgrund ihrer Eigenschaft sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Strukturen auszubilden [9].

In Keramiktechnologien können bei Zugabe von Magnesium-Aluminat-Spinell (MgAl_2O_4) zu tonerdenreichen Massen chemische und physikalische Hochtemperatureigenschaften spezialisiert und aufgewertet werden [8-13]. Hierzu zählen vor allem die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und Erniedrigung der Infiltrationsneigung gegenüber Schlacken [14] sowie die Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften wie Heißbiegefestigkeit oder Thermoschockbeständigkeit [15-17]. Je nach Anwendung sind zur Eigenschaftsoptimierung der Keramikzusammensetzung Zusatzmengen von 15-30 wt.-% an Magnesium-Aluminat-Spinell, demnach 3-7 wt.-% MgO , gebräuchlich [15].



		MgAl_2O_4
Raumgruppe		$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$
Kristallsystem		kubisch
Koordinationszahl KZ		8
Zellparameter	a (Å)	8,070
	b (Å)	8,070
	c (Å)	8,070
Dichte (g/cm^3)		3,586
PDF		01-070-6979

Abbildung 4: Strukturaufbau und kristallographische Daten des MgAl_2O_4 (gezeigt ist die Elementarzelle in der [110]-Projektion; grau = Al; blau = O; hellblau = Mg; AlO_6 -Oktaeder hervorgehoben)

Das Magnesium-Aluminat ist Namensgeber der Spinell-Struktur des Typs AB_2X_4 , in der zahlreiche Verbindungen auskristallisieren. Innerhalb der kubisch-dichten Kristallstruktur besetzen Mg^{2+} -Ionen Tetraederlücken und Al^{3+} -Ionen Oktaederlücken (Abb. 4) [18]. Neben der molar-stöchiometrischen Zusammensetzung ist auch die Ausbildung Magnesium- oder Aluminium-reicher Spinelle möglich. Aufgrund der Ladungsunterschiede von Mg^{2+} und Al^{3+} bilden sich freie Kationenstellen mit einem entsprechenden Kationendefizit aus. Hieraus resultiert ein großes Potential zum Einbau weiterer Kationen ($44 \text{ pm} \leq r_i \leq 100 \text{ pm}$, bspw. Ca, Mn, Zn, Fe) innerhalb des Kristallgitters [19, 20]. Der Elektronenausgleich bei Einbau dieser Kationen erfolgt hierbei über jene Gitterleerstellen innerhalb der Kristallstruktur ohne große Änderung der Gitterparametern. Aus dieser Eigenschaft ergeben sich unmittelbare Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise führt dies in der Stahlindustrie beim Eintrag von Schlacken zu einer Passivierung der Kontaktschicht aus Calcium-Aluminaten, wobei CaO aus der Schlacke an den vakanten Kationenstellen des Spinells mit Al^{3+} zu CA_2 (Grossit) und CA_6 (Hibonit) reagiert [19, 21, 22]. Diese Passivierungsschicht erhöht während der Stahlherstellung die Korrosions- und Infiltrationsbeständigkeit der feuerfesten Auskleidung beispielsweise von Gießpfannen. Auch können niedrig-schmelzende und niedrig-viskose Schlackenbestandteile wie FeO oder MnO in Gitterstellen des Spinells absorbieren, wodurch die Viskosität der Schlacke erhöht und somit die Infiltrationsneigung gesenkt wird [10, 23-25].

$MgAl_2O_4$ -Spinelle weisen zudem die Eigenschaft auf, dass Magnesium- und Aluminium-Ionen innerhalb der Oktaeder und Tetraeder der Spinell-Struktur ihre Gitterplätze austauschen können. Die Kationenwechsel werden hierbei als sogenannte Inversion charakterisiert. Seko und Redfern beschrieben, dass Spinell-Verbindungen unterschiedliche Grade der Ordnung (bezüglich der Kationenbesetzung der Al^{3+} - und Mg^{2+} -Gitterplätze eines geordneten Spinells) innerhalb der Kristallgitter aufzeigen können [26, 27]. Der Grad der Unordnung wird als Inversionsparameter x angegeben und ist temperaturabhängig (Abb. 5).

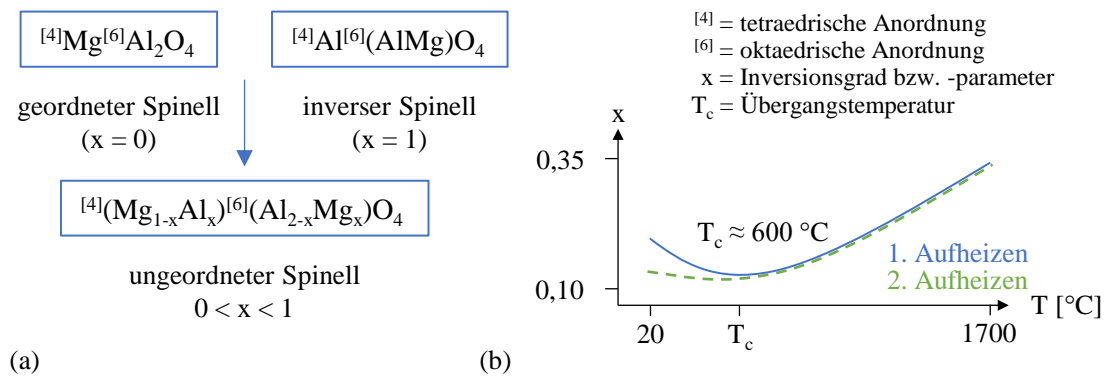


Abbildung 5: Inversion des $MgAl_2O_4$ -Spinells: (a) Kationenanordnungen innerhalb der Spinell-Struktur (b) Inversionsgrad in Abhängigkeit der Temperatur, in Anlehnung an Seko und Redfern [26, 27]

Ungeordnete Spinelle sind demnach als Strukturen definiert, in denen durch Inversion Magnesium- und Aluminium-Ionen die Gitterposition des anderen Kations einnehmen. Mittels in-situ-Neutronenstreuexperimenten konnte ein deutlicher Anstieg der Inversion (*order-disorder transition*) ab einer Temperaturbehandlung von $T > 600$ °C aufgezeigt werden, bei der die Unordnung innerhalb der Spinell-Struktur stark zunimmt. Es handelt sich hierbei nicht um einen diskreten Phasenwechsel, sondern um einen Kationenaustausch ohne Gitterstrukturwechsel. Zudem wurde beschrieben, dass diese Umwandlung Materialeigenschaften des Spinells verändern kann. Beispielsweise wird die Materialbeständigkeit gegenüber chemischen Reaktionen mit Schwefeloxiden (SO_x) durch die Inversion reduziert [28].

2.2 Bindungstypen in Hochtemperaturanwendungen

Generell zählen Bindemittel zu den wichtigsten Additiven in der Feuerfestindustrie. Auf die Bindephase, als Interphase zwischen den Körnungen des Feuerfestmaterials, wirken physikochemische und mechanische Einflüsse besonders empfindlich ein. Beispielsweise finden Korrosionsprozesse zwischen den Werkstoffen und Prozessprodukten (wie Gase, Schmelzen, Schlacken oder Salze) primär in der Matrix bzw. Bindephase infolge chemischer Wechselwirkungen bei hohen Temperaturen statt. Für die Effizienz feuerfester Werkstoffe ist folglich die Optimierung der Bindephase ein signifikanter, haltbarkeitsbestimmender Faktor.

Der Begriff Bindung ist hierbei im Unterschied zu seiner klassischen Verwendung als Beschreibung chemischer Bindungsarten (ionisch, metallisch, kovalent, u. w.) vielmehr als Ausdruck für Kornbindung zu verstehen - dem Vernetzen der Gefügebestandteile Füllmittel, Feinanteil und Bindephase zu einem Gesamtversatz. Ein bei Raumtemperatur eingesetztes Bindemittel soll hierbei als Skelett des Werkstoffs dienen und Bestandteile des Materialsystems in der gewünschten Form zusammenhalten. Die erzielte Bindung sorgt für eine Dauerhaftigkeit sowie Festigkeit innerhalb des Grünkörpers und ermöglicht die Herstellung und Verarbeitung größerer Bauteile. Bei Temperatureinwirkungen treten je nach Art des verwendeten Binders Entwässerungen und Verflüchtigungen oder eine Versinterung des Binders zu einer Hochtemperaturphase ein. Entsteht die Bindung im Gesamtversatz erst nach einer gezielten Wärmebehandlung, handelt es sich um eine „in-situ“-Bindung.

Parr veröffentlichte einen Review-Artikel über Bindungstypen im Bereich der Hochtemperaturanwendungen [29]. Grundsätzlich werden zwischen physikalischen (Entwässerung, Kohäsion, Adhäsion, keramisch) und chemischen (Vernetzungsreaktionen) Bindungsarten unterschieden.

Die *keramische* Bindung entwickelt sich beim Brennen meist anorganisch-oxidischer Werkstoffe oberhalb ihrer Sintertemperatur (meist $T_s > 800 \text{ °C}$) durch interpartikuläre, atomare Diffusion [30]. Die hohe Festigkeit und chemische Beständigkeit von Keramiken liegen in den sich ergebenden starken Bindungskräften (ionisch und kovalent) zwischen den Partikeln begründet. Vor Ausbildung der keramischen Bindung bei niedrigen Temperaturen unterhalb der Sintertemperatur weisen keramische Werkstoffe diese Materialeigenschaften entsprechend noch nicht auf.

Zur Steigerung der Grün- und Trockenbruchfestigkeit finden temporäre Bindemittel wie *organische* Polymere Verwendung. Als Beispiele sind Polyolefine oder Acrylharze zu nennen. Organische Prozessadditive steigern die Handhabbarkeit der geformten Teile bei weiteren technologischen Schritten und erleichtern den innerbetrieblichen Transport. Beim Aufheizen brennen organische Substanzen oft bereits bei niedrigen Temperaturen von $T \leq 300 \text{ °C}$ meist rückstandsfrei aus dem Bauteil, sodass ihr Wirkungstemperaturbereich entsprechend gering ist.

Als *adhäsive* Bindemittel, oder auch Haftbindemittel genannt, werden Klebstoffe bezeichnet, die Keramikrohstoffe aufgrund chemischer oder mechanischer Adhäsion binden. Hierzu zählen haftverbessernde Zusatzmittel wie beispielsweise thermoplastische

Polymere, Wachse oder Cellulosen. Auch anorganische Bindemittel können Adhäsionswirkungen erzielen.

Als *hydraulische* Binder werden jene Materialsysteme bezeichnet, die nach Wassergabe bereits bei Raumtemperatur abbinden und aushärten. Für Hochtemperaturanwendungen findet vor allem Calcium-Aluminat-Zement Verwendung [31]. Das Bindevermögen sowie die Einstellung hoher Anfangsfestigkeiten dieser Materialklasse resultiert aus ihrer Fähigkeit, bei der Reaktion mit Wasser Hydratphasen zu bilden [32]. Im Gegensatz zur keramischen Bindung wirken hier vor allem Van-der-Waals-Kräfte. Zementgebundene Massen können zwischen $500\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$ eine Verminderung der Festigkeitseigenschaften (sog. „Festigkeitsloch“) aufzeigen [32]. Hierbei brechen bei zunehmender Temperaturerhöhung die hydraulischen Bindungen auf und die Bindungsstärke sinkt. Erst nach Bildung einer keramischen Hochtemperatur-Bindung stellen sich gewünschte Endeneigenschaften ein. Die Beständigkeit von Calcium-Aluminat-Zementen gegenüber Reduktion ist im Vergleich zu anderen Bindungsarten zudem gering [33]. Kritisch zu bewerten ist zudem der hohe CO_2 -Ausstoß innerhalb des Herstellungsprozesses von Zementen [32].

Chemische Prozessadditive, die das Abbinden des Materials durch chemische Reaktionen hervorrufen, werden als chemische Binder bezeichnet. Dieser Materialklasse gehören beispielsweise Alkalisilikate, Phosphorsäure und Phosphatsalze an. Bedeutende Forschungsergebnisse zu chemischen Bindungen wurden von Kingery und Kalyoncu zusammengefasst [34, 35]. Grundsätzlich entstehen chemische Bindungen durch Vernetzungs- und Polymerisationsmechanismen, infolgedessen sich ein festes Gesamtsystem mit entsprechenden Bindeeigenschaften entwickelt. Chemische Bindemittel ermöglichen eine Verfestigung von Materialzusammensetzungen schon bei niedrigen Temperaturen und erleichtern so die Verarbeitbarkeit dieser. Außerdem können sie Hochtemperatureigenschaften des Materialsystems bei Anwendungstemperaturen verbessern, wie beispielsweise die Beständigkeit gegen Verschlackung und den Angriff von aggressiven Gasen oder Säuren.

Allgemein sind folgende Eigenschaften und Charakteristika eines Binders im Bereich Feuerfest erwünscht:

- moderate Reaktivität mit Füllstoffen bei gleichzeitigem Aufbau eines dreidimensionalen Bindenetzes
- einfache Handhabung und Mischbarkeit mit Feuerfestversatzkomponenten

- keine Erniedrigung der End- und Hochtemperatureigenschaften bzw. bestenfalls Aufwertung dieser
- Verbesserung der mechanischen Festigkeit des Grünlings und des getrockneten Körpers
- Einstellung einer gleichmäßigen Dichte und Versatzhomogenität
- verbesserte Beständigkeit beispielsweise gegenüber chemischer Korrosion
- Ermöglichen einer gezielt-angepassten Aushärtung
- minimierte Umwelt- und Gesundheitsgefahr
- angemessener Preis

Für Feuerfesthersteller ist die Auswahl eines geeigneten Bindemittels zur Steigerung der Produktionseffizienz und Einstellung des gewünschten Eigenschaftsprofils eines Produktes von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich existiert ein „All-in-one“-Bindemittel, welches sämtliche Eigenschaftsbereiche abdeckt, nicht. Vielmehr kommen häufig angepasste Bindeadditiv-Systeme zum Einsatz. Als Beispiel sei die Verwendung von Calcium-Aluminaten in Verbindung mit Phosphatsystemen genannt [29, 36].

2.3 Phosphate als chemische Binder

2.3.1 Anorganische Phosphate und Phosphatstrukturen

Als kleinste Einheit jedes Phosphatkristalls oder -glases liegt der PO_4 -Polyeder (Koordinationszahl 4) vor. Auf Grundlage dieses primären Hauptbausteins ist die Ausbildung räumlich-komplexer Phosphatstrukturen möglich.

Im einfachsten Strukturelement, dem Orthophosphat, liegen drei Einfachbindungen sowie eine Doppelbindung zum Sauerstoff vor (Abb. 6a). Der Ladungsausgleich des dreifach negativ geladenen Phosphat-Ions erfolgt durch entsprechende Kationenbindungen zum Sauerstoff. Das Auftreten und die erhöhte Stabilität des Tetraeders im Vergleich zu drei- oder fünffach-koordinierten Phosphatverbindungen liegt begründet in dem Energiebeitrag der Orbitale als Hybridbindungen (sp^3) und kann energetisch durch die Orbitaltheorie erklärt werden [37].

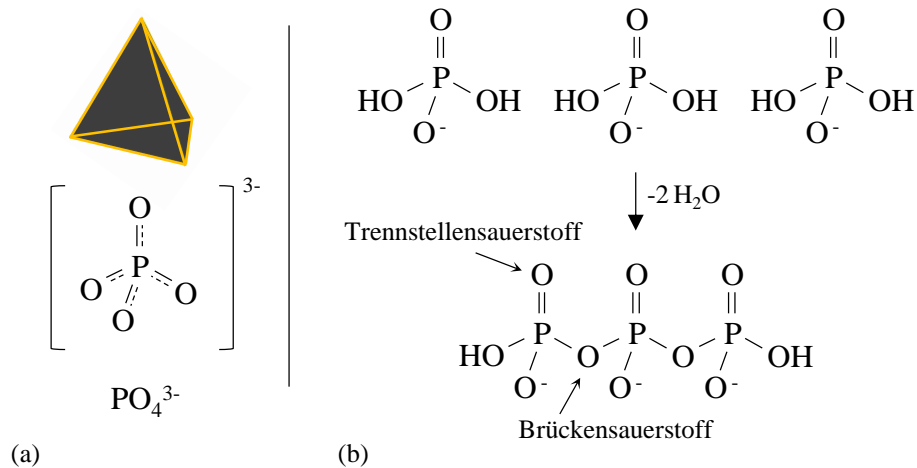


Abbildung 6: Schematische Darstellung (a) eines PO_4 -Tetraeders sowie (b) einer Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktion von Hydrogenphosphaten

Aufbauend auf diesem Grund-Tetraeder sind durch kovalente Bindungen über Brückensauerstoffe (Polymerisations- und Kondensationsreaktion, siehe Abb. 6b) zahlreiche Phosphatanionen in sämtlichen Verknüpfungsschemen vorstellbar, die sich in ihrer Lagesymmetrie, den O-P-O Bindungswinkeln ($95^\circ \leq \alpha \leq 125^\circ$) sowie in ihren Bindungslängen ($151 \text{ pm} \leq l_b \leq 157 \text{ pm}$) unterscheiden können [38]. Zur systematischen Klassifizierung der Strukturelemente ist die sogenannte Q^n -Notation verbreitet [39]. Hierbei wird unterschieden zwischen Brückensauerstoffen, die zwei PO_4 -Tetraeder miteinander verknüpfen, und Trennstellensauerstoffen, die nur an einen PO_4 -Tetraeder gebunden sind. Der Index n entspricht der Anzahl an Brückensauerstoffen pro Tetraeder. Mit aufsteigendem Polymerisationsgrad können Orthophosphate (Q^0), Diphosphate (Q^1), Metaphosphate (Q^2 -Ringstrukturen) und Polyphosphate (Linienstrukturen mit Q^1 -Endgruppen und Q^2 -Mittelgruppen) sowie Ultraphosphate (stark verzweigte Q^2 und Q^3) unterschieden werden (siehe Abb. 7). Im Vergleich zu strukturähnlichen SiO_4 -Tetraedern bilden Phosphate keine Q^4 -Polymere aus, da zum Ladungsausgleich des fünffach positiv geladenen Phosphors stets mindestens ein Nicht-Brückensauerstoff vorhanden sein muss. Zur Beschreibung amorpher Phosphatstrukturen ist als Erweiterung der Q^n -Notation die $Q^n(mM)$ -Notation (m beschreibt hierbei die Anzahl an Kationen M , bspw. Al, als Sauerstoff-überbrückte Nachbaratome des zentralen P) definiert, mit der die zweiten Nachbarverknüpfungen des Phosphors beachtet werden (Abb. 7b) [40]. Diese Notation wird innerhalb der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung von amorphen Phosphatstrukturen verwendet.

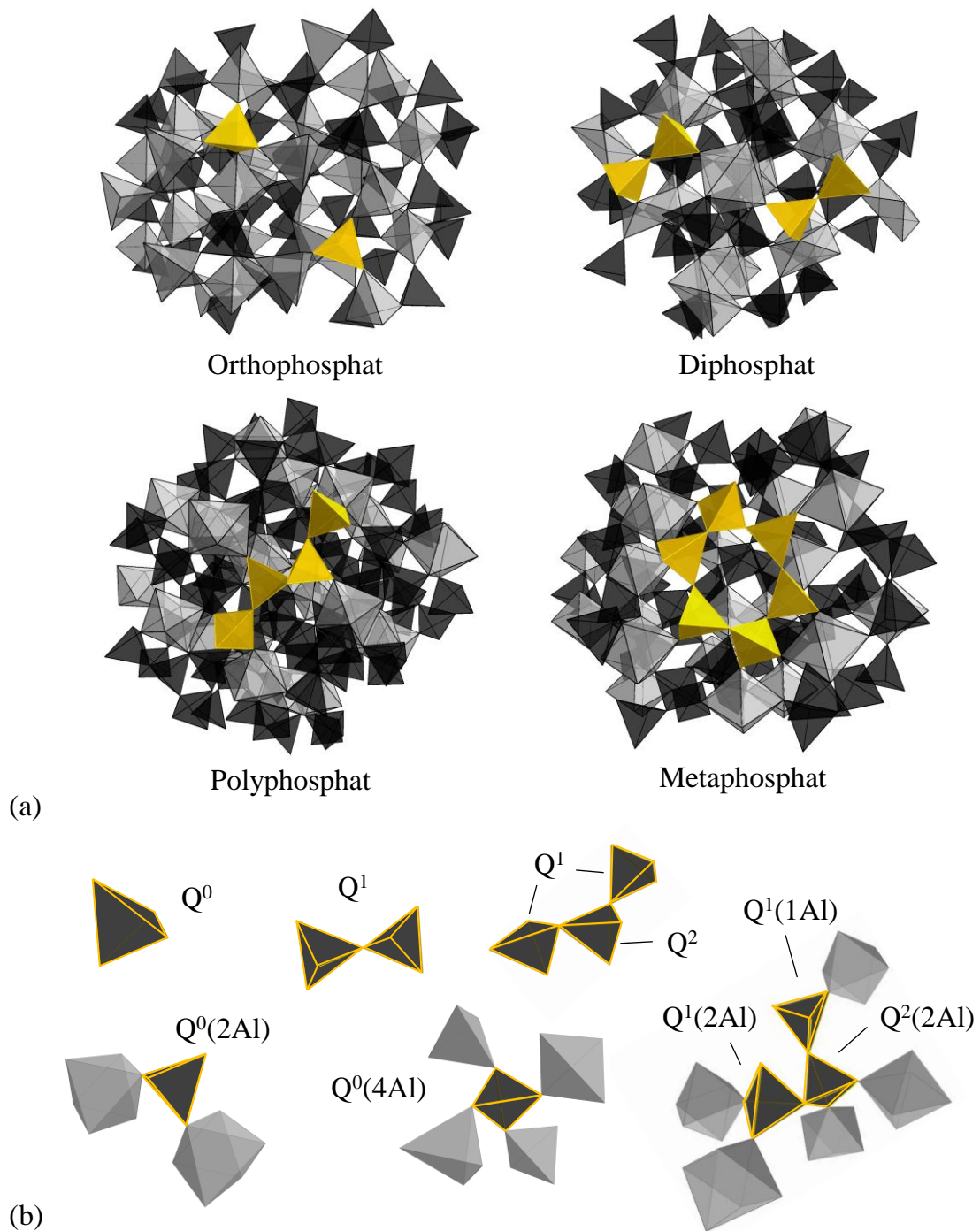
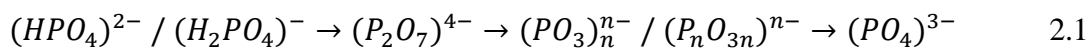


Abbildung 7: Darstellung von Phosphatstrukturen: (a) Kristallgitter von Ortho-, Di-, Poly- und Metaphosphaten (Phosphatkoordination in Gold hervorgehoben) sowie (b) ausgewählte phosphatische Strukturelemente mit Klassifizierung anhand der $Q^n(mM)$ -Nomenklatur (schwarz = PO_4 -Tetraeder; grau = AlO_x -Polyeder)

Zu den grundlegendsten Forschungsarbeiten im Bereich Synthese und Eigenschaften anorganischer Phosphate zählen die Werke von Berzelius [41], Maddrell [42], Graham [43], Glaum [44], Durif [45], Thilo [46], Clearfield [47] und Ray [48]. Ebenfalls wurde die Ausbildung amorpher glasähnlicher Strukturen [49, 50] und Ultraphosphaten [51-54] beschrieben. Bezüglich der Ausbildung amorpher Phosphatphasen postulierte Hudgens am Beispiel von Natriumphosphat-Gläsern, dass eine Aufteilung oder Phasentrennung in Bereiche hoher und niedriger Polymerisation, in Übereinstimmung mit dem Reorganisations-Model von Van-Wazer, nicht vorliegt [51, 53]. Seine Untersuchungen beschreiben eine binominale Verteilung der Phosphatstrukturen, d. h. es finden sich in einer bestimmten Zusammensetzung höchstens zwei verschiedene Arten von Q^n -Gruppen (Q^n und Q^{n-1}) lokal nebeneinander. Brown interpretiert den Verlauf der Strukturbildung als statistische Copolymerisation von entweder Q^2 - und Q^3 -Spezies bei P_2O_5 -Konzentrationen über 50 mol-% oder Q^1 - und Q^2 -Spezies bei niedrigeren P_2O_5 -Gehalten [49, 51].

2.3.2 Thermisches Verhalten anorganischer Phosphate

Anorganische Phosphate können bei Temperaturbehandlungen (meist $T > 200$ °C) in Kondensationsreaktionen polymere Strukturen ausbilden. Ausgehend von Hydrogenorthophosphaten entwickeln sich höher-polymerisierte Strukturen allgemein als Di-, Poly- oder Metaphosphate aus [54].



Neben dieser Strukturwechsel (P-O-P-Bindungen) können auch Modifikationswechsel (Wechsel in der räumlichen Anordnung der Atome im Kristallgitter einer Phosphatstruktur) eintreten. Bei hohen Temperaturen von $T > 1000$ °C können zudem Schmelzvorgänge oder ein P_2O_5 -Austrag als Zersetzung der Phosphatverbindung erfolgen.

In der Fachliteratur finden zur Aufklärung der thermischen Strukturänderungsverhalten anorganischer Phosphate vor allem Thermoanalysen in Verbindung mit Kristallstrukturanalysen nach einer bestimmten Temperaturbehandlung Anwendung (Tab. 1).

Tabelle 1: Thermisches Verhalten ausgewählter anorganischer Phosphate

Phosphat	Messmethode	Strukturwechsel	Quelle
Al(H ₂ PO ₄) ₃	STA, RBA	Al(H ₂ PO ₄) ₃ $\xrightarrow{220^{\circ}\text{C}}$ "amorph" $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C}}$ AlH ₂ P ₃ O ₁₀ $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ "Al(PO ₃) ₃ " $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ "amorph" $\xrightarrow{1300^{\circ}\text{C}}$ AlPO ₄ + P ₂ O ₅	[55-57]
Ca(H ₂ PO ₄)		Ca(H ₂ PO ₄) $\xrightarrow{250^{\circ}\text{C}}$ CaH ₂ P ₂ O ₇ + Ca ₃ (HP ₂ O ₇) ₂ + Ca(H ₃ P ₂ O ₇) ₂ $\xrightarrow{370^{\circ}\text{C}}$ Ca(PO ₃) ₂ + Ca ₄ H ₂ P ₆ O ₂₀	[37, 58-60]
CaHPO ₄	STA, RBA	CaHPO ₄ $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C}}$ γ-Ca ₂ P ₂ O ₇ $\xrightarrow{700^{\circ}\text{C}}$ β-Ca ₂ P ₂ O ₇	[37, 61, 62]
Mg(H ₂ PO ₄) ₃	STA, RBA	Mg(H ₂ PO ₄) ₃ $\xrightarrow{280^{\circ}\text{C}}$ Mg ₂ P ₂ O ₇ $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ Mg(PO ₃) ₂	[59, 63]
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	STA, RBA	MgHPO ₄ ·3H ₂ O $\xrightarrow{120^{\circ}\text{C}}$ MgHPO ₄ $\xrightarrow{300^{\circ}\text{C}}$ Mg ₂ P ₂ O ₇ (amorph) $\xrightarrow{670^{\circ}\text{C}}$ Mg ₂ P ₂ O ₇	[64, 65]
Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	STA, RBA, NMR	Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O $\xrightarrow{100^{\circ}\text{C}}$ Zr(HPO ₄) ₂ $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ ZrP ₂ O ₇ $\xrightarrow{1200^{\circ}\text{C}}$ Zr ₂ O(PO ₄) ₂	[66, 67]

Das thermische Verhalten der Phosphate (Art der Umwandlung, Polymerisationsgrad, Umwandlungstemperaturen) ist hierbei von der Bindungsstärke zu den Gegenkationen des Phosphations sowie von der Art der Temperaturbehandlung (Aufheizrate, Heizatmosphäre) abhängig [54].

2.3.3 Phosphatische Bindung

Phosphatbindungen sind auf dem Gebiet der Feuerfestmaterialien aufgrund der hohen Schmelztemperaturen ihrer Hochtemperaturphasen, ihres beständigkeitssteigernden Charakters beispielsweise gegenüber chemischer Korrosion sowie der Eigenschaft, durch chemisch-physikalische Prozesse feuerfeste Massen zu binden, von besonderem Interesse. Grundlegende Forschungsberichte im Bereich der Phosphatbindung wurden als Review-Artikel von Kingery (bis 1949) und Cassidy (1949-1977) [34, 68] sowie von Kalyoncu [35], Morris [55] und Wagh [69] zusammengefasst.

Bindemechanismus:

Zur Aufführung des aktuellen Literaturstandes über Bindemechanismen bei Verwendung eines Phosphatbinders wird der Bindeprozess allgemein in drei Kategorien unterteilt.

1. Initialisierungsphase (Raumtemperatur):

Die Bindefähigkeit von Phosphatbindern resultiert generell aus der chemischen Umsetzung einer Phosphorquelle mit einem Keramikoxid, die meist durch Wasserzugabe initiiert wird. Im Allgemeinen werden zwei Arten der Phosphatbindung in Abhängigkeit

von der Phosphatquelle unterschieden: Phosphatbindung über (i) Phosphorsäure oder (ii) anorganische Phosphatsalze. Bei Verwendung von Phosphorsäure reagieren freie Phosphationen mit Metallhydroxiden oder -oxiden unter Bildung von Salzen, die als Bindemittel wirken. Diese Säure-Base-Reaktion wird in Gleichung 2.2 vereinfacht am Beispiel des Aluminiumoxids mit Phosphorsäure dargestellt.



Das generell amphotere Aluminium-Oxid wirkt hierbei als Protonenakzeptor, die reaktive Phosphatquelle als Protonendonator. Die Umwandlung verläuft exotherm unter Wärmeentwicklung und Wasserabspaltung.

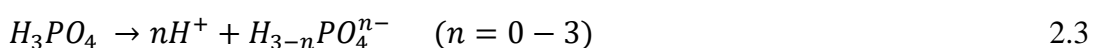
Bislang wurden Phosphatbindungen u. a. mit den Metalloxiden TiO_2 , CaO , FeO , Fe_2O_3 , NiO , ZnO , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 und Cr_2O_3 beschrieben [34, 69]. Je nach Reaktionspartner verläuft die Reaktion bereits bei Raumtemperatur schnell (z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$) oder langsam (z. B. Al_2O_3). Mit MgO oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ reagieren Phosphate stark exotherm zu im Vergleich mit aluminiumreichen Materialsystemen bindungsschwächeren Netzwerken [34, 70]. Bei Erhöhung der Säureaktivität steigt die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen signifikant an [34]. Eine Zunahme der Temperatur fördert grundsätzlich die Bindungsreaktionen.

Bei Verwendung von pulverförmigen Phosphatbindern wird zwischen schnell bindenden, wasserlöslichen und nach Temperaturbehandlung bindenden, wasserunlöslichen Phosphaten unterschieden.

Die Kinetik und Thermodynamik der chemischen Umsetzungen innerhalb der Initialisierungsphase sind wissenschaftlich eingehend untersucht. Bereits ohne Temperaturbehandlung treten hierbei verschiedenartige Reaktionsstufen auf, die im Folgenden mit Bezug auf die Einstellung der phosphatischen Bindung in Anlehnung an Löslichkeitsuntersuchungen von Wagh eingruppiert werden [69].

Lösen des anorganischen Phosphates:

Durch Wasserzugabe initiiert löst sich ein Teil des Phosphatbinders abhängig von der Wasserlöslichkeit des Phosphates unter Ausbildung einer phosphorsauren Phase [69, 71, 72]. Dieser Lösungsvorgang wird in Gleichung 2.3 verallgemeinert als Dissoziation der Phosphorsäure beschrieben.



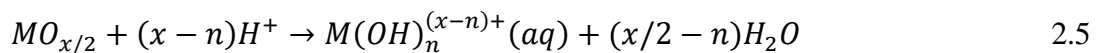
Die Umwandlung zu Phosphationen wird durch die Säureaktivität der Phosphatkomponenten beeinflusst. Eine hohe Säureaktivität ergibt einen hohen Dissoziationsgrad.

„Aquasol“-Entwicklung durch Dissoziation der Keramikoxide:

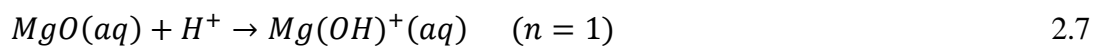
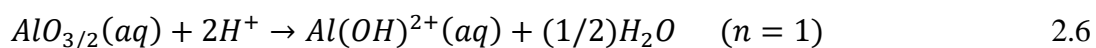
Bei Zugabe von Wasser treten Ionisations- und Dissoziationsprozesse der Keramikoxide auf [73-75]. Durch Kollisionen zwischen den keramischen Oxiden (im Folgenden als MO verallgemeinert) und dem polaren H_2O spalten sich Keramikoxide teilweise in Kationen und Anionen auf.



Die sich bildenden Ionen bleiben räumlich getrennt und werden durch Wassermoleküle stabilisiert. Es bildet sich ein „Aquasol“ aus [69]. Das Ionisationsvermögen bzw. die Löslichkeit der Oxide ist u. a. abhängig von der Kationenvalenz und -größe sowie vom pH-Wert der Lösung [76-78]. Im sauren Milieu folgen auf Dissoziationsreaktionen unmittelbar Hydroxylierungsvorgänge, die verallgemeinert als Reaktionsgleichung 2.5 dargestellt werden können.



Der Faktor n beschreibt hierbei die Abhängigkeit der Hydroxylierung vom pH-Wert des Reaktionsmediums. Beispielsweise kann der Dissoziationsvorgang von Aluminium- und Magnesiumoxiden wie folgt beschrieben werden [79]:



Demzufolge liegen neben gelösten Oxiden auch Hydroxide an den Keramikoberflächen vor. Diese Lösungsvorgänge unter Ausbildung von Hydroxylverbindungen erhöhen die Aktivität der Keramikkomponenten bezüglich Folgereaktionen mit einer Phosphatquelle. Die Löslichkeiten der Oxide werden durch das Löslichkeitsprodukt beschrieben und sind in der Fachliteratur als Löslichkeitsdiagramme beispielsweise in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgeführt (vgl. Abb. 8) [69].

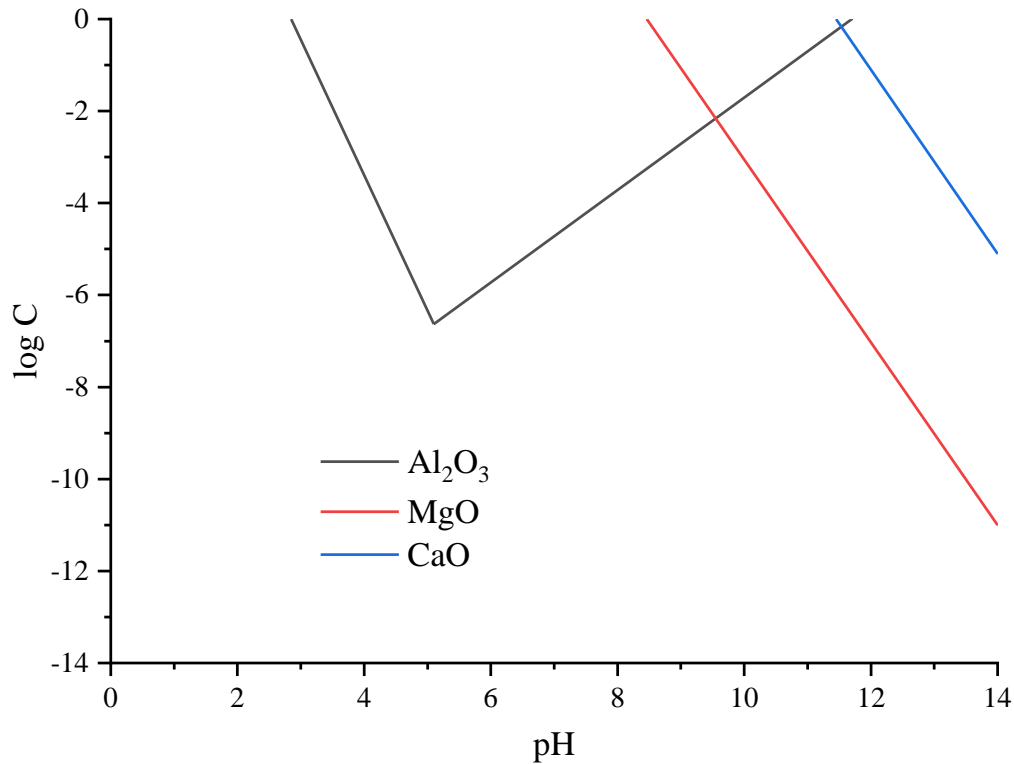


Abbildung 8: Löslichkeiten C verschiedener anorganischer Oxide in Abhängigkeit vom pH-Wert, nach Wagh [69]

Grundsätzlich nimmt die Löslichkeit bei Erhöhung des pH-Wertes ab. Al_2O_3 zeigt ein amphoterer Verhalten mit einem Minimum der Löslichkeit bei $\text{pH} = 5,1$ und Löslichkeiten sowohl im sauren als auch im basischen Milieu. Aus Abbildung 8 ist zu erkennen, dass die Oxide einen Grenzwert ($\log C = 0$) in Abhängigkeit des pH-Wertes aufzeigen, der folgende Bedingung widerspiegelt:

$$(2n)\text{pH} \geq \text{p}K_{sp} \quad 2.8$$

Daraus folgt:

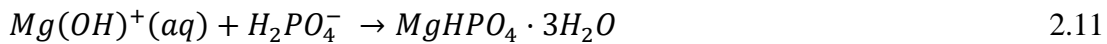
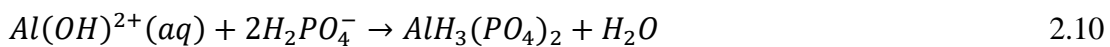
$$\text{pH}_{min} = \text{p}K_{sp}/2n \quad 2.9$$

Hierbei beschreibt $\text{p}K_{sp}$ das Löslichkeitsprodukt der Oxide, mit $\text{p}K_{sp}(\text{MgO}) = 16,93$, $\text{p}K_{sp}(\text{CaO}) = 22,91$ und $\text{p}K_{sp}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 8,55$ [80]. Laut Wagh wird der Dissoziationsvorgang als unkontrollierbar beschrieben, falls diese Bedingung, d. h. eine Unterschreitung dieses pH-Minimalwerts, nicht erfüllt wird [69]. In Bezug auf die Ausbildung einer phosphatischen Bindung sind moderate Löslichkeiten erwünscht, da eine erhöhte Reaktivität und

demnach eine zu schnelle Einstellung der Bindestrukturen zu einer verringerten Festigkeit innerhalb der Bindephase führen [34, 70, 81].

Säure-Base-Reaktion als Kondensationsvorgang zu Hydrogenphosphaten:

Die aus den zuvor beschriebenen Löslichkeitsprozessen hervorgegangenen Komponenten (gelöste Phosphatanionen und „Aquasol“) reagieren sukzessive an den Kornoberflächen unter Ausbildung von Hydrogenphosphaten. Dieser Vorgang wird als chemische Säure-Base-Reaktionen beschrieben und kann beispielsweise durch die Reaktionsgleichungen 2.10 und 2.11 dargestellt werden [82].



Bei Raumtemperatur bilden sich aus der Säure-Base-Reaktion der Hydroxide als Kondensation verschiedenartige Hydrogenorthophosphate. In Gleichung 2.10 ist zum Beispiel die Reaktion zu $AlH_3(PO_4)_2$ beschrieben. In der Fachliteratur wurde zudem die Bildung kristalliner Strukturen wie $MgHPO_4 \cdot xH_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $Al(H_2PO_4)_3$ oder $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ aufgeklärt [34, 83-85].

Diese Phosphate zeichnen sich durch ihre chemische und mechanische Adhäsionsfähigkeiten aus. Die Adhäsion resultiert aus der Entwicklung molekularer Anziehungskräfte, die zwischen der Bindungsphase und der Oberfläche des Füllstoffs wirken. Phosphate zeigen besonders gute Adhäsionseigenschaften mit anorganischen Massen, begründet in dem chemischen Prozess des Austauschs von sich an den Kornoberflächen befindlichen Hydroxylionen mit Phosphationen [34]. Zumeist wirken hierbei Van-der-Waals-Kräfte über Wasserstoffbrückenbildungen. Bei hoher Rauheit der Oberfläche und lokaler Nähe der Bindephasen tritt zudem eine mechanische Adhäsion auf.

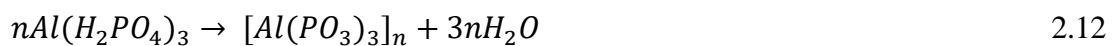
Das Auftreten amorpher Phosphatstrukturen innerhalb der Initialisierungsphase wurde bislang unzureichend untersucht, sodass deren Einwirkung auf die Phosphatbindung undefiniert ist. Es wird vermutet, dass hierbei restliche polare Kräfte, die aus dem Kräfteungleichgewicht amorpher Phosphatstrukturen (Unstrukturiertheit) resultieren, bindefördernd agieren können [55].

Da die Phosphatbindung auf Dissoziationsprozessen beruht, die zur Säure-Base-Reaktion führen, ist der Einfluss hierauf im Hinblick auf (a) die zugeführte Wassermenge (vermehrte Wasserzugabe führt zu erhöhter Dissoziation, Brownsche Molekularbewegung) und (b) die

Mischeinwirkung (erhöhte Mischenergie führt zu erhöhter Dissoziation) zu beachten. Zudem wirkt eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Keramikkörner reaktionsfördernd [34].

2. Vernetzungsphase ($110\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$):

Physikalische und chemische Prozesse innerhalb der Vernetzungsphase, durch die sich die phosphatische Bindung temperaturinduziert entwickelt, sind bislang in der Fachliteratur nicht ausreichend beschrieben. Grundsätzlich ist bekannt, dass bei Temperaturen von $T \leq 800\text{ °C}$ Kondensationsprozesse der Phosphatstrukturen erfolgen (Wasserverlust), welche die Aushärtung der Keramikmasse fördern und auf denen die Bindewirkung des Materials prinzipiell beruht [34, 55]. Hierzu zählen Polymerisationsreaktionen, bei denen die Phosphate über Sauerstoffbrücken bei gleichzeitiger Abspaltung und Verflüchtigung von Wasser temperaturinduziert zu höher-polymerisierten Strukturen verbunden werden [45]. Verallgemeinert können Polymerisierungsvorgänge beispielsweise als Kondensation von Aluminiumhydrogenphosphaten dargestellt werden, wobei das Polymerisationsprodukt als ein Polyphosphat $[Al(PO_3)_3]_n$ angegeben werden kann.



Durch die Energieeinwirkung bei Temperaturerhöhung gefördert, entstehen unterschiedliche Strukturgruppen (Ketten- oder Ringstrukturen) über P-O-P-Verknüpfungen. Diese resultieren aus der Reorganisation der Phosphattetraeder nach Abspaltung von Wasser [45].

In der Fachliteratur wird hierbei die Bildung verschiedenartiger kristalliner Di-, Meta- und Polyphosphatmodifikationen in Abhängigkeit des Materialsystems und des verwendeten Binders beschrieben. Analytisch nachgewiesen wurden beispielsweise $Mg_2P_2O_7$ [83, 85, 86], ZrP_2O_7 [66, 83, 87] sowie $Al(PO_3)_3$ [35, 36, 55, 86] und Magnesium-Polyphosphate [36]. Grundsätzlich wirken Polyphosphat-Strukturen aufgrund ihrer Kettenlänge und Ringanordnung sterisch unter Ausbildung von Adhäsionskräften innerhalb der Bindephase.

Zudem ist innerhalb der Vernetzungsphase die Bildung von Orthophosphaten nachgewiesen. Durch Kondensationen von hydroxylierten Phosphatverbindungen bilden sich beispielsweise in Materialsystemen mit Al_2O_3 - und MgO -Verbindungen die Phosphate $AlPO_4 \cdot xH_2O$ und $AlPO_4$ [35, 55, 85, 86, 88-91] oder $Mg_3(PO_4)_2$ aus [83-85]. Sie werden

als räumlich verzweigte ins Feuerfestmaterial integrierte Bindestrukturen beschrieben, auf denen die Bindewirkung des Materials prinzipiell beruht [34, 69].

Die strukturelle Zusammensetzung der Bindephasen wurde bislang zumeist durch Röntgenbeugungsuntersuchungen, Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen, Mikroskopie-Untersuchungen und Thermoanalysen nachgewiesen. Kritisch hierbei zu beurteilen sind die Nachweisgrenzen der Methoden, die Richtigkeit und Genauigkeit der erzielten Strukturinformationen, die isolierte Betrachtung einzelner Analysetechniken sowie, dass durch die genannten Methoden ausschließlich kristalline Strukturen detailliert analysiert werden konnten.

Es ist hingegen bekannt, dass Phosphate in Keramikzusammensetzungen prinzipiell amorphe Strukturen ausbilden können, deren räumliche Anordnung jedoch nicht genauer beschrieben ist [55]. Innerhalb der Fachliteratur ist die Bildung von amorphen Phosphatstrukturen des Magnesiums [70, 84, 86, 91], Aluminiums [36, 55, 91], Zirkoniums [83] und Siliziums [87] bei Anwendung von Phosphatbindern aufgeführt. Toy stellte in Untersuchungen an Phosphorsäure-gebundenen Al_2O_3 -Keramiken fest, dass mit steigendem Anteil kristalliner AlPO_4 -Strukturen die Druckfestigkeit abnimmt [89]. Er folgerte hieraus, dass amorphe Phosphatstrukturen bindungsaktiv sein könnten, deren Zusammensetzung jedoch nicht definiert wurde.

Eine bislang unzureichende analytische Betrachtung phosphatischer Bindephasen innerhalb der Vernetzungsphase, insbesondere von amorphen Strukturen, erlaubte keine direkte Beschreibung phosphatischer Bindephänomene. Konkret erfolgte deshalb eine konsistente Wertung der Bindewirkung auftretender Strukturelemente bislang nicht [70, 84-86]. Häufig werden Bindewirkungen lediglich direkt durch das Analysieren des Temperaturverhaltens der reinen Phosphatbinder (ex-situ) abgeschätzt [92-98].

3. Hochtemperaturphase ($T > 800 \text{ °C}$):

Bei hohen Temperaturen von $T > 800 \text{ °C}$ bilden Phosphate Sinterphasen aus, die innerhalb des Keramikgefüges permanent wirken [69]. Abhängig von der Keramikzusammensetzung können unterschiedliche, meist kristalline Orthophosphatstrukturen entstehen. Die Ausbildung von AlPO_4 ($T_{\text{mp}} = 1800 \text{ °C}$) ist als Hochtemperaturphase innerhalb von Al_2O_3 -Keramiksystemen bekannt [29, 34, 35]. Keramikzusammensetzungen auf Basis von MgO und CaO bilden $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ($T_{\text{mp}} = 1180 \text{ °C}$) und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($T_{\text{mp}} = 1670 \text{ °C}$) als

Hochtemperaturphosphate [99]. Vor allem bei Temperaturen von $T > 1500 \text{ °C}$ können Phosphate zudem Zersetzungsprozesse unter Austritt von P_2O_5 aufweisen.

Die Bildungs- und Umwandlungsmotivationen von Phosphatphasen innerhalb der Hochtemperaturphase sind nicht umfangreich untersucht. In einer Studie an phosphatgebundenen Al_2O_3 - MgO -Keramiken identifizierte Luz beispielsweise eine Umwandlung von AlPO_4 zu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ bei $T > 650 \text{ °C}$, ohne hierbei auf die Umwandlungsmotivation oder entsprechende Bindewirkungen der Phosphate einzugehen [86]. Grundsätzlich kann die Neigung zur Ausbildung von Orthophosphatverbindungen thermodynamisch durch einen Vergleich der Gibbs-Energie der Bildungsreaktionen abgeschätzt werden.

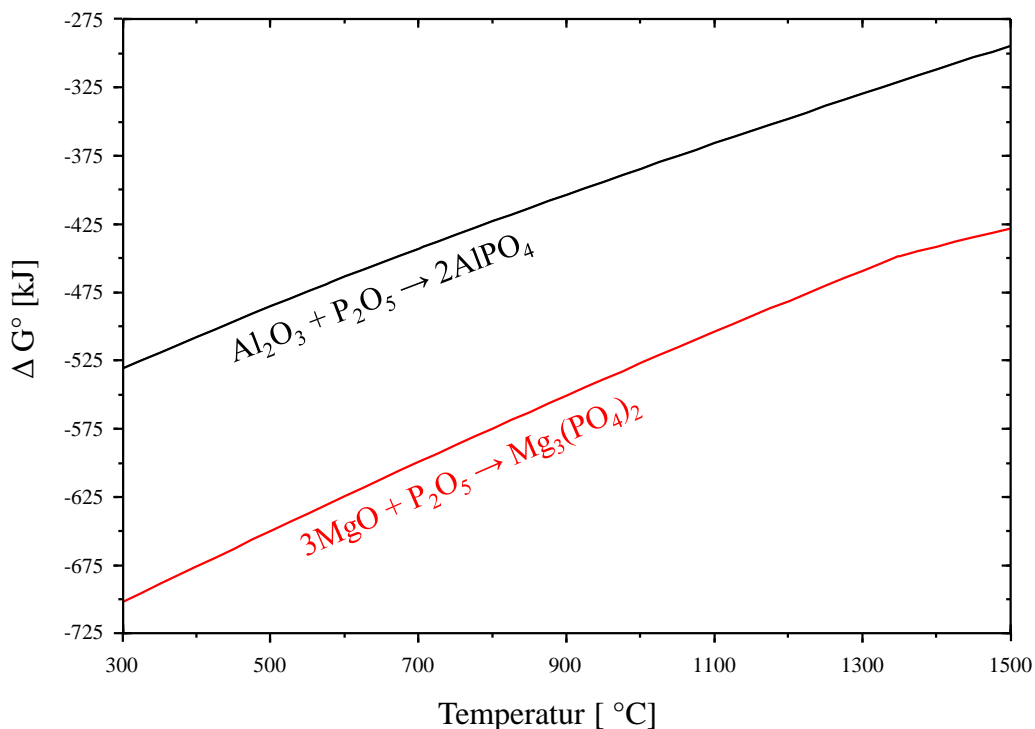


Abbildung 9: Gibbs-Energie als Funktion der Temperatur zur Ausbildung von Orthophosphatverbindungen, berechnet mittels FactSage (Version 8.0)

Der Vergleich der Gibbs-Energien bei der Bildung von AlPO_4 und $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ im Temperaturbereich $300 \text{ °C} \leq T \leq 1500 \text{ °C}$ zeigt auf, dass aufgrund der negativeren ΔG° -Werte die Bildung von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu AlPO_4 prinzipiell energetisch bevorzugt ist.

Eigenschaften und Anwendung:

Phosphatbinder fanden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts erste Anwendungen [100]. Als phosphatische Binder werden in der Fachliteratur die Phosphorsäure sowie zahlreiche Phosphatsalze und ihre Mischphosphate aufgeführt. Die Verwendung von Phosphorsäure wird zunehmend vermieden, da die Reaktion mit den Keramikrohstoffen in der Regel sehr schnell erfolgt und die Handhabung erschwert [89]. Außerdem weist Phosphorsäure im Vergleich zu Phosphatsalzen ein erhöhtes Gesundheits- und Umweltgefährdungspotential auf.

Als Einsatzgebiete phosphatisch-gebundener Hochtemperatur- und Feuerfestmaterialien gelten grundsätzlich die Stahl-, Glas-, Beton-, Keramik-, Petrochemie- und Abfallindustrie in verschiedenen Anwendungsformen, beispielsweise als monolithische, dichte Werkstoffe (Bauelemente, Auskleidungen, Rohrsysteme, Pfannen, Tiegel, Öfen) oder ungeformte Werkstoffe (Heißreparatur-, Press-, Spritz-, Gieß- und Stampfmassen, Dämmittel).

Die durch den Einsatz von Phosphatbindern hervorgerufenen mechanisch-physikochemischen Eigenschaftsveränderungen wurden für spezielle Applikationen ausführlich untersucht [101-104]. Im Allgemeinen konsolidieren phosphatgebundene Massen zu einem Material mit erhöhter Festigkeit und Beständigkeit sowie verbesserten Hochtemperatureigenschaften.

Lopes, Luz, Kumar, Wei, Morris und Kingery zeigten durch ihre Untersuchungen an Aluminiumoxid-reichen Keramiksyste men, dass die Thermoschockbeständigkeit und Biegefestigkeiten durch Einsatz eines Aluminiumphosphatbinders verbessert werden [34, 55, 86, 88, 90, 105]. Die Verschleißfestigkeit von Al_2O_3 -SiC-Beschichtungen konnte durch den Einsatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ - H_3PO_4 -Bindesystemen optimiert werden [106]. Innerhalb von MgO-Feuerfestmaterialien bewirkte der Einsatz von Zirkoniumphosphatlösungen eine Erhöhung der Druckfestigkeit [83]. Beim Einsatz von H_3PO_4 bzw. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ als Bindemittel wird die Druckfestigkeit von Al_2O_3 -Keramiken verbessert [89, 107]. Chen untersuchte die Bindeeigenschaften von ZrP_2O_7 in Si_3N_4 -Keramiken und stellte fest, dass bei steigender Binderkonzentration die Biegefestigkeit steigt und die Porosität sinkt [87].

Hochtemperatur- und Feuerfestmaterialien auf Basis einer Phosphatbindung zeichnen sich zudem durch eine erhöhte Elastizität, Haftfähigkeit und Formstabilität sowie durch eine verbesserte Energiebilanz im Vergleich zu anderen Bindevarianten aus [108]. Von

Vorteil ist vor allem die Eigenschaft des Phosphates, sich bei hohen Temperaturen nicht zu entbinden, sondern als struktureller Bestandteil des Werkstoffsystems das Hochtemperaturprofil der Keramik beeinflussen zu können (permanenter Binder).

Die jeweiligen Einsatz-Grenztemperaturen der phosphatisch-gebundenen Keramiken innerhalb ihrer Anwendung sind von den Schmelzverhalten der eingesetzten bzw. der sich entwickelnden Phosphatspezies abhängig. In der Feuerfestindustrie eignet sich deshalb die Verwendung von Phosphaten der Feuerfestoxide (siehe Abb. 2b), da diese gute chemische und mechanische Hochtemperatureigenschaften versprechen und gleichzeitig der Eintrag unerwünschter Fremdatome vermieden wird.

Aluminiumphosphate - und speziell das Aluminiumdihydrogenphosphat $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ - nehmen eine Sonderrolle im Bereich der Phosphatbinder ein. Das $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ findet aufgrund seiner hohen Bindungsstärke häufig Anwendung als Bindemittel für keramische Massen [55, 97, 109]. Aluminiumphosphate weisen eine Anwendungstemperatur von bis zu $T = 1700\text{ °C}$ auf.

Magnesiumphosphate zeichnen sich innerhalb ihres Einsatzes als Additiv durch schnelle Reaktionen mit den Keramikkomponenten und daraus resultierend durch eine beschleunigte Aushärtung aus, weshalb sie als Bindemittel in Reparaturmaterialien verwendet werden [34, 70, 79, 84, 86, 91, 110-113].

Calciumphosphate finden aufgrund ihrer Biokompatibilität vorzugsweise in Bio-keramiken Verwendung [114-116] und werden zudem als Calciumphosphat-Zemente eingesetzt [117-119].

Zirkonium- und Chromphosphate gelten als weitere alternative Phosphatbinder, da sie neben ihren guten thermischen Eigenschaften das Potential aufweisen, die Korrosionsbeständigkeit der Keramik zu erhöhen [66, 87].

Kommerzielle Phosphatprodukte werden meist mit Kleinstmengen an Zusätzen versehen, um die Rohstoffformulierung zu instantisieren (z. B. Erhöhung der Wasserlöslichkeit und Verarbeitbarkeit, Verringerung der Hygroskopie).

3 Methodik und Konzept der Arbeit

Innerhalb dieser Arbeit werden Strukturinformationen über Phasenentwicklungen bei Aushärtung und temperaturinduzierter Festigkeitsentwicklung von phosphatischen Additiven in ihrer Anwendung als Bindemittel in Keramikzusammensetzungen aufgeklärt. In einem Temperaturbereich von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$ sollen hierbei durch komplementäre strukturanalytische Untersuchungen die Bindemechanismen der Phosphatkomponenten in ihrer Gesamtheit erschlossen werden. Hierzu wird ein exemplarisches, keramisches Materialsystem bestehend aus Aluminiumoxiden sowie Zusätzen an Magnesium-Aluminat-Spinell in verschiedenen Körnungen untersucht (Abb. 10). Als Phosphatbinder werden pulverförmige, anorganische Dihydrogenorthophosphate ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) sowie Monohydrogenorthophosphate (CaHPO_4 , MgHPO_4 , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$) verwendet.

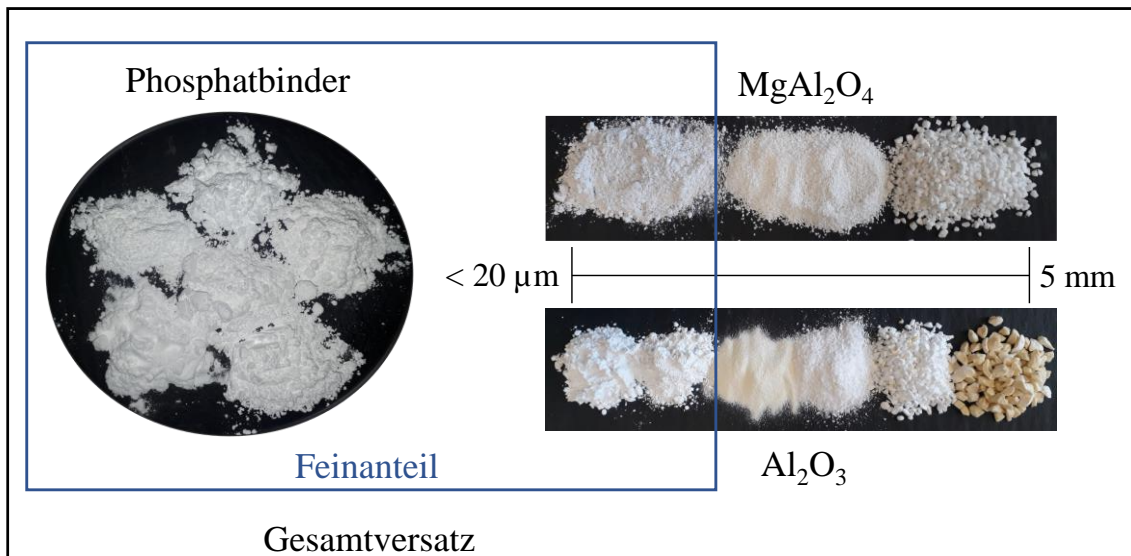


Abbildung 10: Untersuchtetes Materialsystem

Durch Anwendung verschiedenartiger physikochemisch-mechanischer Messmethoden werden zudem Struktur-Eigenschafts-Korrelationen aufgestellt, die zu einem umfangreichen Bindeverständnis führen (Abb. 11, vgl. Anhang A.1).

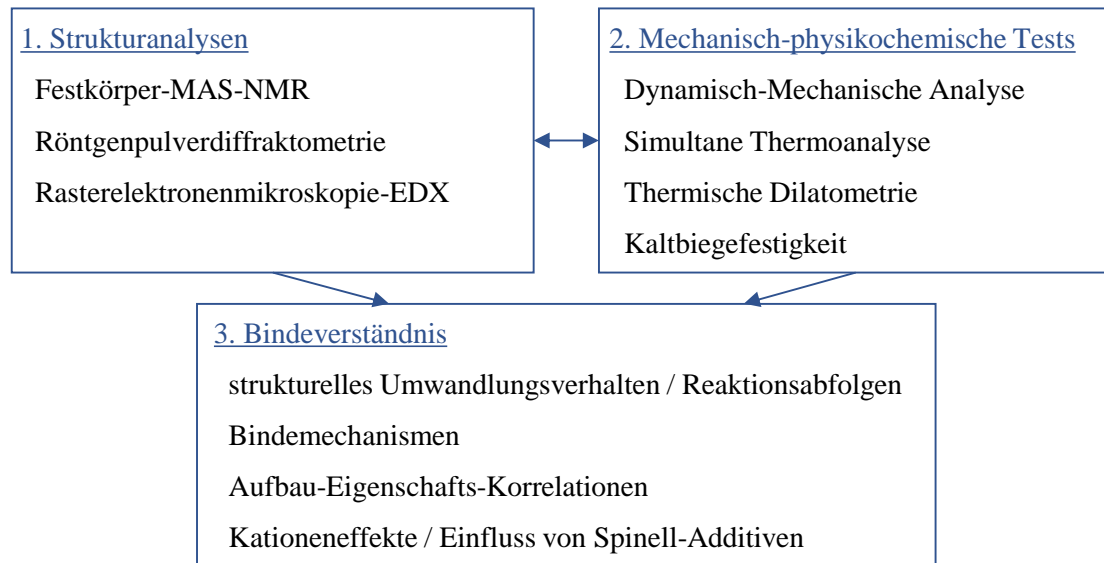


Abbildung 11: Konzept der Forschungsarbeit – Strukturanalytisch-gestützte Aufklärung von Bindemechanismen durch Struktur-Eigenschafts-Korrelationen

Als übergeordnete Ziele der Arbeit werden definiert:

- Beschreibung des thermochemischen Verhaltens ausgewählter Phosphatbinder (reine Ausgangsmaterialien, Referenzmessungen)
- Beschreibung des temperaturabhängigen mineralogisch-strukturellen Umwandlungsverhaltens phosphatischer und oxidischer Komponenten in Keramikmassen, sowohl der kristallinen als auch der amorphen Phasenanteile
- Evaluieren der Bindewirkung phosphatischer Bindemittel innerhalb von Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Hochtemperaturkeramiken, Kategorisieren von Bindemechanismen und Identifizieren der aktiv an der Bindung beteiligten Phosphatstrukturen
- Korrelieren von Strukturinformationen mit Eigenschaftsentwicklungen und Bindewirkungen
- Aufklären der Wirkung von Spinell-Zusätzen auf die Ausbildung der Bindephase
- Evaluieren von weiteren Einflussfaktoren bzgl. Bindewirkung und Eigenschaftsprofil (bspw. Kationeneffekte, Löslichkeiten, Reaktivitäten)

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Materialien und Präparationsmethoden

4.1.1 Keramikzusammensetzungen

Die innerhalb dieser Arbeit untersuchte Keramikzusammensetzung besteht zu ca. 85 wt.-% aus Al_2O_3 und 15 wt.-% aus MgAl_2O_4 -Spinell. Die Korngrößenverteilung setzt sich aus unterschiedlichen Kornfraktionen in Körnungen von $x < 20 \mu\text{m}$ (Feinanteil) sowie $20 \mu\text{m} < x < 5 \text{mm}$ (Grobanteil) mit einem grob/fein-Korn-Verhältnis von 68,5/31,5 (anwendungsoptimiertes Verhältnis) zusammen (Tab. 2 und 5).

Tabelle 2: Mineralogische Zusammensetzung der Keramikrohstoffe

Rohstoff	Hersteller	Chemische Oxid-Zusammensetzung [wt.-%]					
		Al_2O_3	MgO	CaO	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3
Tabulartonerde (T60/T64)	Almatis	99,50	0,04	0,04	0,10	0,20	0,02
Spinell (AR78)	Almatis	76,40	23,00	0,24	0,10	0,09	0,15
kalz. Tonerde (GKE-MF)	Silkem	99,70	0,04	0,03	0,03	0,18	0,02
reaktive Tonerde (CL370C)	Almatis	99,70	0,03	0,03	0,03	0,10	0,02

Als Bindemittel wurden pulverförmige, kristalline Dihydrogen- und Monohydrogenorthophosphate verwendet. Die Konzentration der eingesetzten Phosphate innerhalb der Keramikversätze wurde anhand des P_2O_5 -Gehalts der Phosphate berechnet und auf 3 wt.-% bzw. 5 wt.-% P_2O_5 (bezogen auf den Gehalt innerhalb der Gesamtkeramikmasse) normiert. Eine Auflistung der verwendeten Phosphate samt ausgewählter Eigenschaften dieser sind Tabelle 3 zu entnehmen (vgl. Anhang A.2).

Tabelle 3: Verwendete Phosphate mit Bezeichnung und ausgewählten Eigenschaften

Phosphat	Hauptphase	Hersteller	P ₂ O ₅ [wt.-%]	Wasserlöslichkeit (25 °C)
AP	Al(H ₂ PO ₄) ₃	Budenheim	60	> 250 g/L
CP1	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Budenheim	54	18 g/L
CP2	CaHPO ₄	ThermoFisher Scientific	52	< 1 g/L
MP1	Mg(H ₂ PO ₄) ₂	Budenheim	53	70 g/L
MP2	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	ThermoFisher Scientific	42	< 1 g/L
ZP	Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	Synthese [120]	49	< 1 g/L

Der experimentellen Untersuchung liegen demnach jeweils drei wasserlösliche und -unlösliche Phosphate zu Grunde. Untersuchungen erfolgen sowohl am Gesamtversatz als auch am Feinanteil (Versatz mit Körnungen $x < 20 \mu\text{m}$). Als Referenzsystem wurde ein mit 7 wt.-% Calcium-Aluminat-Zement (Secar71, Imerys Aluminates) gebundener Werkstoff gleicher Zusammensetzung untersucht. Außerdem erfolgten Vergleichsmessungen an Keramiken ohne Zusatz von MgAl₂O₄-Spinell sowie doppelter Menge an MgAl₂O₄-Spinell. Die im Folgenden verwendeten Probenbezeichnungen der verschiedenen Probensysteme werden in Tabelle 4 erläutert. Tabelle 5 gibt beispielhaft die Zusammensetzungen einer Aluminiumphosphat-gebundenen Keramikmasse als Gesamtversatz und Feinanteil an.

Tabelle 4: Beschreibung der Probensysteme

Probenbezeichnung	Beschreibung
AS3AP	Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ -Keramik (Gesamtversatz), gebunden mit AP (3 wt.-% P ₂ O ₅)
AS3PF	Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ -Keramik (Feinanteil), gebunden mit einem Phosphat <i>P</i> (3 wt.-% P ₂ O ₅ , vgl. Tab. 3)
AS5APF	Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ -Keramik (Feinanteil), gebunden mit AP (5 wt.-% P ₂ O ₅)
AS3APF6M	Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ -Keramik (Feinanteil), gebunden mit AP (3 wt.-% P ₂ O ₅), nach sechs-monatiger Alterung
A3APF	Al ₂ O ₃ -Keramik (Feinanteil), gebunden mit AP (3 wt.-% P ₂ O ₅)
A2S3APF	Al ₂ O ₃ -MgAl ₂ O ₄ -Keramik (doppelter Spinell-Zusatz, Feinanteil), gebunden mit AP (3 wt.-% P ₂ O ₅)

Tabelle 5: Zusammensetzung von AS3AP

Rohstoff	Fraktion [mm]	Anteil [wt.-%]	
Tabulartonerde	2 - 5	22,50	Gesamtversatz Feinanteil
	1 - 3	10,00	
	0 - 1	20,00	
	0 - 0,3	10,00	
Magnesium-Aluminat AR78	1 - 3	3,00	
	0,5 - 1	3,00	
	< 0,02	7,61	
Tonerde (reaktiv bimodal)	< 0,02	8,38	
Tonerde (kalziniert)	< 0,02	10,83	
AP		4,68	

4.1.2 Präparative Arbeiten

Die Rohstoffe wurden zunächst in einem Eirich-Mischer R02E bei einer Drehzahl von $n = 78 \text{ min}^{-1}$ (Gegenstrom) für $t = 60 \text{ s}$ homogenisiert. Anschließend wurde die Keramikmasse mit Wasser (6-8 wt.-%) versetzt, erneut verrührt ($n = 450 \text{ min}^{-1}$, $t = 120 \text{ s}$, Gegenstrom), in Form gebracht und verdichtet sowie 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Nach Trocknung für $t = 24 \text{ Stunden}$ bei $T = 110 \text{ °C}$ wurde die Probe für $t = 5 \text{ Stunden}$ bei $T_{\text{end}} = 200/300/600/1000/1500 \text{ °C}$ und einer Heizrate von $v_H = 2 \text{ K/min}$ im Ofen behandelt. Zur Vorbereitung von Pulverproben wurden die temperaturbehandelten Probenkörper nach freier Abkühlung manuell mit einem Achatmörser fein zerkleinert. Weitere Probenvorbereitungsschritte sind der Beschreibung einzelner Analysemethoden in Kapitel 4.2 zu entnehmen.

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (auch als **R**öntgen**b**eugungs**a**nalyse (*RBA*) bezeichnet) untersucht die materialspezifische Eigenschaft, Röntgenstrahlung am Kristallgitter zu streuen. Sie eignet sich deshalb zur Aufklärung kristalliner Strukturen sowie zur Beurteilung von Kristallgittern und -symmetrien generell. Grundlegende Erläuterungen

zur Methodik sowie theoretische Grundlagen sind einschlägigen Literaturquellen zu entnehmen [121-123].

Bestimmungen der mineralogischen Phasenzusammensetzungen pulverförmiger Proben erfolgten an einem Röntgendiffraktometer D8 Discover der Fa. Bruker, der mit einem Lynx-Eye-XT-E-Lineardetektor und einem Ni-Filter sowie Divergenz-, Soller- und Anti-Streu-Blenden ausgestattet war. Als Messparameter wurden eingestellt: Strahlungsquelle Cu K α (Wellenlänge Cu K α_1 1,5406 Å); Stromspannung 40 kV; Stromstärke 30 mA; Bragg-Brentano-Geometrie 300 mm Goniometer-Radius; Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; Schrittweite 0,02°; Zeit/Schritt 0,3 s; Probenrotation 15°/min. Die qualitative Zuordnung der auftretenden Reflexe der Diffraktogramme erfolgte im Auswertprogramm Diffrac.Suite EVA der Fa. Bruker unter Verwendung der PDF2-Datenbank (siehe Anhang A.3).

4.2.2 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. **n**uclear **m**agnetic **r**esonance spectroscopy, *NMR*) kommt aufgrund ihrer Möglichkeiten, sowohl kristalline als auch amorphe Strukturen aufklären zu können, eine besondere Bedeutung als Messmethode zur Strukturanalyse von Materialien zu. Seit der Entwicklung durch Bloch [124] und Purcell [125] 1946 entwickelte sich die Messmethode technisch stetig weiter und wird gegenwärtig in sämtlichen Bereichen der Natur- und Materialwissenschaften zur Beschreibung sowohl gelöster als auch fester Substanzen eingesetzt [126]. Prinzipiell bildet die NMR-Spektroskopie elektronische Umgebungen von Atomkernen und deren Wechselwirkungen mit Nachbaratomen ab und erlaubt Rückschlüsse auf den Molekülaufbau, Ortssymmetrien und Koordinationsgeometrien. Das Verfahren basiert auf der durch elektromagnetische Strahlung (Radiofrequenzbereich) induzierten Anregung von Atomkernen (Kernspin $I \neq 0$), welche unter dem Einfluss eines externen homogenen Magnetfeldes stehen. Besonders wertvoll ist die Eigenschaft der NMR-Spektroskopie, die Umgebung einzelner Atomkerne, beispielsweise des Aluminiums, Phosphors oder Protons, spezifisch darzustellen. Das Funktionsprinzip der NMR-Spektroskopie und deren Anwendung innerhalb der Festkörperanalyse ist in der Fachliteratur ausführlich beschrieben [127-130].

Durch den gezielten Einsatz unterschiedlicher NMR-Experimente, die sich in ihrer sogenannten Pulssequenz unterscheiden, lassen sich verschiedenartige Wechsel-

wirkungen der Atomkerne anregen und identifizieren. In dieser Arbeit wurden Protonen-entkoppelte Einzelimpuls-Experimente (engl. **s**ingle **p**ulse experiment, *SP*) sowie Kreuzpolarisations-Experimente (engl. **c**ross **p**olarization, *CP*) angewendet [131]. Innerhalb von CP-Experimenten erfolgt die Kernanregung über einen Polarisationstransfer angeregter Protonen. Mittels CP-NMR-Verfahren lassen sich demnach ausschließlich Kerne anregen, in deren unmittelbarer Umgebung Protonen vorliegen. Im Vergleich mit Protonen-entkoppelten Einzelimpuls-Experimenten können schließlich Protonen enthaltende Struktureinheiten (beispielsweise Hydrate oder Hydroxide) von solchen ohne Protonen in unmittelbarer Umgebung des zu untersuchenden Kerns unterschieden werden.

Festkörper-NMR-Untersuchungen finden meist unter starker Rotation des Probenkörpers (**m**agic-**a**ngle-**s**pinning-Bedingungen, *MAS*) statt, um die Auflösung der Signale signifikant zu verbessern [132, 133].

Innerhalb dieser Arbeit wurden ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Die hieraus erhaltenden Spektren geben Signale in Abhängigkeit der sogenannten chemischen Verschiebung (Angabe in *parts per million*, ppm) wieder, die aufgrund der Peaklage bestimmten Struktureinheiten zugeordnet werden können. Die chemische Verschiebung beschreibt den Vergleich der Resonanzlinie der zu untersuchenden Probe mit einem Referenzstandard [126]. Diese relative Größe eignet sich zur Angabe von Frequenzverschiebungen, da absolute Angaben eine gerätespezifische Abhängigkeit von der magnetischen Induktion aufweisen. Als Referenzmaterialien werden Adamantan relativ zu Tetramethylsilan und Ammoniumphosphat relativ zu 85 wt.-% H_3PO_4 verwendet. Abbildung 12 gibt typische ppm-Regionen der chemischen Verschiebung für Struktureinheiten von Aluminiumphosphaten an (vgl. Kapitel 2.3) [39, 40, 49, 57 134-142].

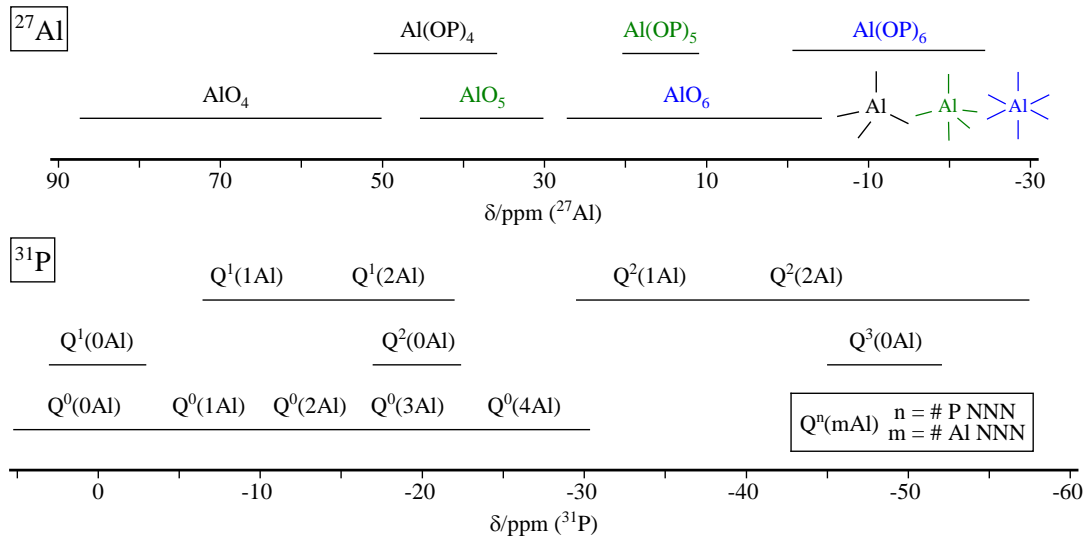


Abbildung 12: Typische Regionen der chemischen Verschiebung (ppm) von ^{27}Al - und ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von Aluminiumoxid- und Aluminiumphosphat-Verbindungen (die Zuordnungsbereiche von Al(OP)_x wurden zur besseren Unterscheidung aus denen der AlO_x exkludiert und separat dargestellt)

^{27}Al - und ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen von temperaturvorbehandelten pulverförmigen Proben erfolgten an einem Jeol 500MHz Spektrometer ECZR ($B_0 = 11,75 \text{ T}$) unter Verwendung eines Zwei-Kanal-Probenkopfs und 3,2 mm Rotoren. ^{27}Al - und ^{31}P -Einzelimpuls-Spektren wurden unter MAS-Bedingungen bei einer MAS-Spinning-Frequenz von $\nu_s = 15 \text{ kHz}$ sowie bei Resonanzfrequenzen von $\nu_r(^{27}\text{Al}) = 130,3 \text{ MHz}$ und $\nu_r(^{31}\text{P}) = 202,5 \text{ MHz}$ aufgenommen. Die Relaxations-Verzögerungen wurden eingestellt auf $t_r = 20 \text{ s}$ für ^{27}Al und $20 \text{ s} \leq t_r \leq 120 \text{ s}$ für ^{31}P . Die Anzahl an Scans pro Messung unterschied sich von 512 bis 1024. Zur quantitativen Auswertung der Phasenzusammensetzung wurden mittels der Analysesoftware OriginPro 2020 Peak-Auflösungen (Gauß-Fit-Funktion) der normierten ^{31}P -MAS-NMR-Spektren durchgeführt. Eine Beispielabbildung der Peakauflösung ist dem Anhang zu entnehmen (Anhang A.4). Die Peakzuordnungen erfolgten anhand von Literaturvergleichen, eigenen NMR-Vergleichsmessungen und durch Kombination mit eigenen RBA-Untersuchungen.

4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die **R**astere**e**lektronen**m**ikroskopie (*REM*) ist ein bildgebendes Verfahren, welches eine vergrößerte Aufnahme von Materialoberflächen erlaubt. Diese orts aufgelöste optische Wiedergabe von Gefügen ermöglicht die morphologische Charakterisierung von Körnern, Poren und der Matrix bzw. Bindephase beispielsweise hinsichtlich ihrer allgemeinen Geometrie, Verteilung oder Vorzugsrichtungen.

Als Mikroskopieverfahren wurde die Detektion von Rückstreuelektronen (engl. **b**ack**s**cattered **e**lectrons, *BSE*) gewählt. Hierbei erscheinen schwere Elemente (hohe Ordnungszahl) als helle Bereiche im REM-Abbild, da diese für eine starke Elektronenrückstreuung sorgen. Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung wurde die Rasterelektronenmikroskopie mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. **e**nergy **d**ispersive **X**-ray analysis, *EDX*) gekoppelt.

Die Rasterelektronenmikroskopie-Analysen erfolgten an einem Hirox SH 4000 M SEM (100-fache und 500-fache Vergrößerungen; Beschleunigungsspannung 15 kV), welches mit einem Bruker Quantax EDX XFlash Detektor 630M ausgestattet war. Die in Punkten und Flächen detektierten EDX-Spektren wurden halbquantitativ ausgewertet.

Als Probenvorbereitung wurden eingebettete und polierte Anschliffe von Gesamtversatz-Proben präpariert und mit Kohlenstoff bedampft.

4.2.4 Simultane Thermoanalyse

Die **S**imultane **T**hermo**a**nalyse (*STA*) beschreibt die simultane Aufnahme von Gewichtsverlusten (**T**hermo**g**ravimetrische **A**nalyse, *TGA*) und Änderungen im Wärmestrom der Reaktionswärmen (Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. **d**ifferential **s**canning **c**alorimetry, *DSC*) der getesteten Probe in einem definierten Temperaturprogramm in Relation zu einer Referenzprobe. Simultane Thermoanalysen erlauben eine thermoanalytische Betrachtung von Phasenübergängen sowie Strukturänderungen und zeigen Materialzersetzungen und Entwässerungsprozesse auf.

Messungen fanden an einer STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch statt. Hierzu wurden feinkörnige Proben ($m = 80$ mg) in Al_2O_3 -Probentiegel in einer Argon-Schutzatmosphäre bei einer Flussrate von $v_F = 100$ ml/min und zusätzlich $v_S = 50$ ml/min Spülgas mit einer Heizrate von $v_H = 10$ K/min im Temperaturintervall $30\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$ erhitzt und gemessen. Als Referenz- und Korrekturprobe diente ein leerer Al_2O_3 -Tiegel. Mess-

ergebnisse werden als Graf in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Zur besseren Interpretation der TGA-Messungen werden zudem DTGA-Kurven angegeben, die das differentielle Messsignal als erste zeitliche Ableitung der TGA-Kurve anzeigen.

4.2.5 Thermische Dilatometrie

Die Thermische Dilatometrie dient der Messung der linearen thermischen Längenausdehnung einer Probe. Diese beschreibt die proportionale Längenänderung eines Probenkörpers, die beim Aufheizen eines Werkstoffs auftritt. Als Maß hierzu wird der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α definiert, der die proportionale Ausdehnung bestimmt, die beim Aufheizen eines Werkstoffs in einem Temperaturintervall von 1 K bei einer Temperatur T auftritt. Gebräuchlich ist zudem die Angabe des mittleren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$, der den Mittelwert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem Temperaturbereich von T_1 bis T_2 angibt [143].

Die thermische Längenänderung einer Keramiks substanz stellt eine wichtige Charakteristik des Werkstoffs dar. Die Untersuchung von Längenänderungen erlaubt beispielsweise Vorhersagen über Stressentwicklungen innerhalb von Verbundwerkstoffen oder Berechnungen von Schwindungserscheinungen bei der Herstellung von Keramiken. In Bezug auf die phosphatische Bindung ist die Messung der Längenänderung insofern von Bedeutung, da Strukturwandel innerhalb der phosphatischen Phasen mit Längenänderungen einhergehen können.

Messungen erfolgten an einem Dilatometer DIL 402 C der Fa. Netzsch (Al_2O_3 -Probenhalterung; bei Krafteinwirkung des Probenfühlers von $F = 25 \text{ cN}$) im Temperaturbereich von $30 \text{ °C} \leq T \leq 1500 \text{ °C}$ bei einer Heizrate von $v_H = 5 \text{ K/min}$. Es wurde die lineare thermische Ausdehnung der Proben (Maße: $25 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$) als Funktion der Temperatur sowohl beim Aufheizen als auch bei der Abkühlung (ohne vorherige Temperaturbehandlung der Proben) gemessen.

4.2.6 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die Dynamisch-Mechanische Analys(e) (*DMA*) kann zur Bewertung von Abbinde- und Aushärtvorgängen von anorganischen Prüfkörpern verwendet werden [144]. Hierbei misst die DMA das viskoelastische Verhalten eines Materials als Maß der Steifigkeit in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit. Bei der DMA erfolgt die Materialprüfung anhand einer ständigen Probenbelastung (oszillierende Bewegung) eines zylinderförmigen

Fühlstempels auf die zu untersuchende Probe (Penetrationsprinzip). Die durch diese mechanische Krafteinwirkung eingetragene Energie kann durch eine elastische Verformung im Probensystem gespeichert und im Anschluss der Belastung wieder abgegeben werden. Das Antwortsignal der Probe wird als Speichermodul E^I ausgedrückt [145]. Anhand des Kurvenverlaufs des Speichermoduls E^I wird das Abbinde- und Aus härteverhalten der Probenkörper charakterisiert.

Dynamisch-Mechanische Analysen erfolgten an einer DMA 242 C Messapparatur der Fa. Netzsch. Als Messparameter wurden eingestellt: Amplitude 50 μm ; max. dynamische Kraft 7 N; Frequenz 1 Hz, Kraftfaktor 1,1. Die Analysedauer betrug $t = 24$ h. Hierzu wurden DMA-Probenstäbchen der Maße 50x8x8 mm^3 angefertigt.

4.2.7 Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen

Die Kaltbiegefestigkeit (KBF) der Keramikzusammensetzungen wurden in einer 3-Punkt-Biege-Apparatur (Werkstoffprüfmaschine EP 100 EDF, Franz Wohl & Partner Prüfmaschinen GmbH) getestet. Das Versuchsprinzip ist in der einschlägigen Fachliteratur nachzulesen [146, 147]. Zur Untersuchung der Kaltbiegefestigkeiten wurden Proben in den Maßen 150x25x25 mm^3 mit einer maximalen Korngröße von $x = 3$ mm angefertigt. Zu der Probenmasse wurden jeweils 0,1 wt.-% eines Verflüssigers (Castament FS 20, BASF) hinzugegeben. Angaben zur Wasserzugabe, zum Fließverhalten sowie zur Viskosität der Probenkörper beim Präparationsvorgang sind Anhang A.5 zu entnehmen. Der Abstand der Probenaufgaben zur Stelle der Krafteinwirkung betrug jeweils $L_{s/2} = 45$ mm (mit $L_s =$ Stützweite bzw. Auflageabstand). Die Proben wurden nach Temperaturbehandlungen von $T = 110/300/600/800/1000/1500$ °C und anschließender freier Abkühlung innerhalb einer Dreifach-Bestimmung getestet. Messergebnisse geben die Kaltbiegefestigkeit $\sigma(F)$ als Maß der aufgebrauchten Höchstkraft F an, die benötigt wurde, um einen Bruch des Probenkörpers ($b =$ Breite des Probenkörpers; $h =$ Höhe des Probenkörpers) hervorzurufen. Die Kaltbiegefestigkeit $\sigma(F)$ und die Höchstkraft F stehen in folgendem Zusammenhang.

$$\sigma(F) = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot L_s}{b \cdot h^2} \quad 4.1$$

5 Experimentelle Ergebnisse und Auswertung

5.1 Thermisches Strukturumwandlungsverhalten der reinen Phosphatbinder

Zunächst wurde der temperaturabhängige Phasenentwicklungsverlauf der Ausgangsphosphate mittels ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie und Simultaner Thermanalyse untersucht. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 13-15 zu entnehmen. Die Messungen der reinen Phosphatbinder erfolgten, um generelle Verhaltensmuster und thermisch initiierte Strukturentwicklungen der Ausgangsmaterialien zu ermitteln. Die Entwicklungsschemen sollen als Referenz zur Beurteilung von Phasenentwicklungen der phosphatischen Binder innerhalb ihres Einsatzes in Keramikzusammensetzung (Kapitel 5.2) herangezogen werden. Eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse besteht deshalb, da die Messungen der reinen Phosphatbinder und auch die der Phosphate in ihrem Einsatz als Bindemittel durch dieselben Messverfahren und unter gleichen Messbedingungen durchgeführt wurden.

Abbildung 13 zeigt ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen des Phosphatbinders AP. Die Peakzuordnungen erfolgten anhand der Peaklage sowie durch Literaturvergleiche. Zur Beschreibung auftretender Phosphatstrukturen werden entweder Kristallsysteme direkt benannt oder die $Q^n(\text{mM})$ -Nomenklatur verwendet, die in Kapitel 2.3 beschrieben wurde.

^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen von AP (Abb. 13a) zeigen bei der temperaturunbehandelten Probe einen ca. 900 Hz (FWHM) breiten Hauptpeak bei -15,6 ppm, der $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ zuzuordnen ist [135], sowie einen Nebenpeak bei -23,0 ppm. RBA-Messungen identifizieren diese Nebenphase als $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (siehe Anhang A.8), welche aufgrund des hygroskopischen Verhaltens des Aluminiumphosphates in Wechselwirkung mit Wasser auftreten kann [55]. Bei Temperaturerhöhung auf $T = 200\text{ °C}$ nimmt die Intensität dieser Nebenphase ab und die Breite (FWHM) des Hauptpeaks reduziert sich auf ca. 450 Hz. Nach erhöhter Temperaturbehandlung ergeben sich andere Peaks, was auf Phasenumwandlungen hindeutet: Ab $T \geq 200\text{ °C}$ zeigen sich Peaks bei -20,4 ppm und -22,2 ppm (überlagert) sowie -32,2 ppm für $\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})$ [57], bei -24,4 ppm für $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7)$, bei -35,9 ppm, -37,0 ppm, -42,8 ppm für $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ [138] und bei -50,3 ppm für $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ [139] sowie zwei nicht eindeutig zuordenbare Nebenpeaks

bei -27,2 ppm und -29,6 ppm. Zudem deutet das Vorhandensein eines breiten Untergrunds bei $200\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$ auf die Ausbildung amorpher Strukturen hin. Nach einer Temperaturbehandlung von $T = 1400\text{ °C}$ entwickelt sich eine $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -amorphe Phase mit einem Zentrum bei ca. -36 ppm [140].

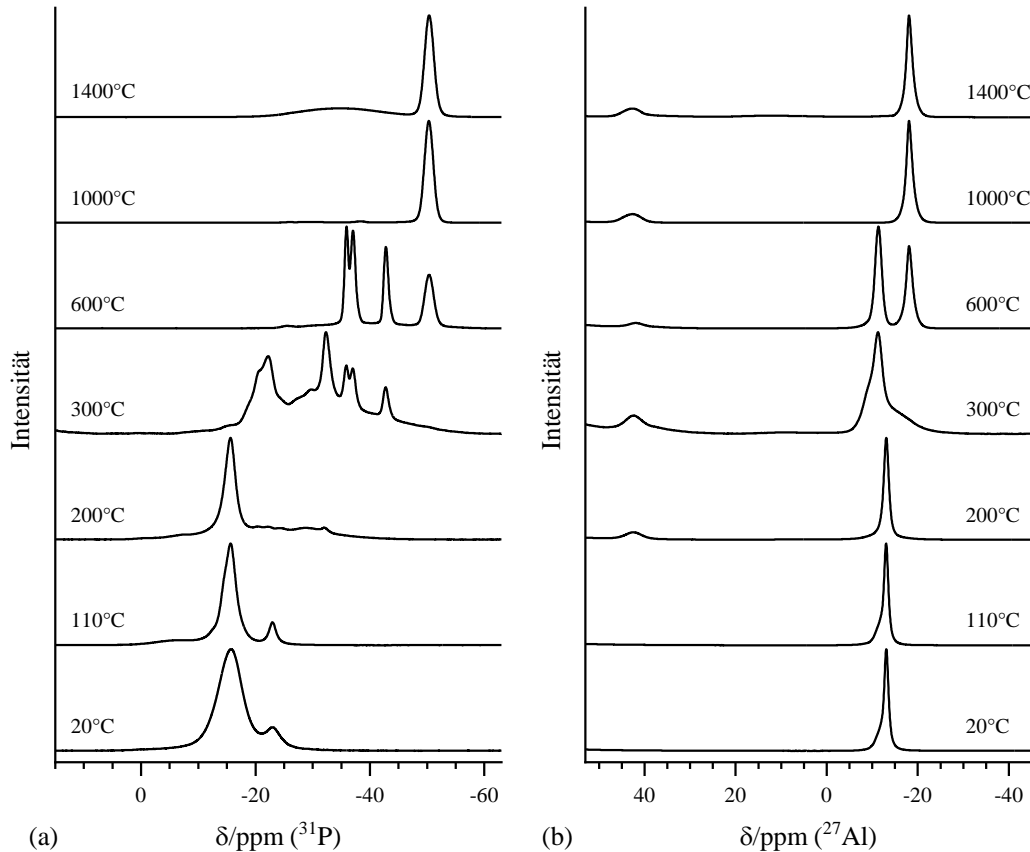


Abbildung 13: ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von AP nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1400\text{ °C}$

^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen (Abb. 13b) zeigen scharfe Peaks im Bereich von 0 ppm bis -20 ppm, die kristallinen $\text{Al}(\text{OP})_6$ -Strukturen, wie sie in $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})$, $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ und $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ vorzufinden sind, zugeordnet werden können sowie Peaks zwischen 50 ppm und 40 ppm für $\text{Al}(\text{OP})_4$ -Strukturen [39, 49, 134, 135, 141]. Darüber hinaus ist ein breiter flacher Peak nach Temperaturbehandlung von $T = 1400\text{ °C}$ ca. zwischen 25 ppm und 0 ppm zu erkennen. In diesem Bereich können überlagert AlO_6 - und $\text{Al}(\text{OP})_5$ -Signale liegen [9].

Es erfolgten zudem ^{31}P -MAS-NMR-Messungen zur Aufklärung des thermischen Verhaltens von CP1, CP2, MP1, MP2 und ZP (Abb. 14).

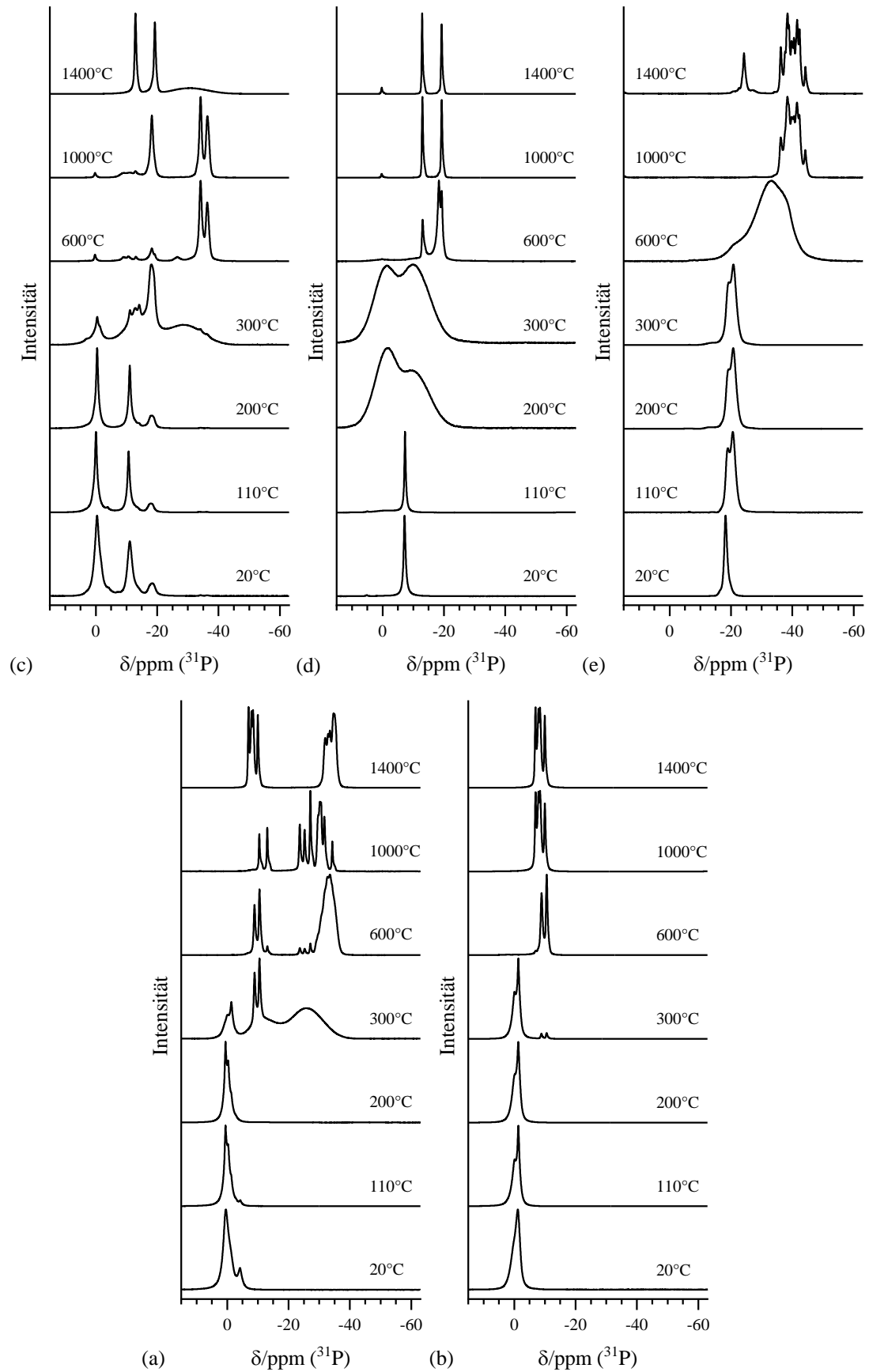


Abbildung 14: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) CP1 (b) CP2 (c) MP1 (d) MP2 (e) ZP nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1400\text{ °C}$

CP1 (Abb. 14a) zeigt zum Teil überlagernde Peaks im Bereich von 7 ppm bis -7 ppm, die $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,1 ppm und -4,1 ppm), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (0,5 ppm und -0,4 ppm) sowie CaHPO_4 (-1,3 ppm und -0,1 ppm) zuzuordnen sind [148]. Die Peakintensität der Hydratform des Calcium-Dihydrogenorthosphates nimmt bei Temperaturerhöhung ab. Nach $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ verlieren die kristallinen Orthosphatstrukturen an Intensität und es sind Phasenneubildungen zu erkennen. Im Temperaturverlauf bilden sich Peaks bei -8,9 ppm und -10,5 ppm für $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und bei -6,9 ppm, -7,9 ppm, -8,4 ppm und -9,9 ppm für $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Modifikationen des Calciumdiphosphates [149]. Zusätzlich sind Peaks bei negativeren ppm-Werten zu erkennen, die Q^2 -Strukturen zugeordnet werden können. Hierzu zählen die kristallinen Strukturen $\alpha\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ (-31,3 ppm, -31,9 ppm, -32,8 ppm, -33,5 ppm, -34,2 ppm, -34,6 ppm, -35,0 ppm, -35,5 ppm), $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ (-27,1 ppm, -30,2 ppm, -30,6 ppm, -31,6 ppm) sowie $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ (-10,4 ppm, -13,0 ppm, -23,6 ppm, -25,2 ppm, -29,7 ppm, -34,4 ppm) [150-152]. Neben diesen schmalen Peaks, die charakteristisch für kristalline Strukturen sind, kann zudem die Ausbildung breiter Signale zwischen $300 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden (Q^1 mit einem Peakzentrum bei ca. -12 ppm sowie Q^2 mit Peakzentren bei ca. -25 ppm und -33 ppm) [149, 150].

Die ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von CP2 (Abb. 14b) zeigen ausschließlich schmale Signale für kristalline Strukturen. Zwischen $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ sind Peaks bei chemischen Verschiebungen von -1,3 ppm und -0,1 ppm für CaHPO_4 zu erkennen [148]. Ab $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ treten Phasenwechsel auf: Peaks bei -8,9 ppm und -10,5 ppm ($\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) und bei -6,9 ppm, -7,9 ppm, -8,4 ppm und -9,9 ppm ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) zeigen die Bildung von Diphosphat-Strukturen an [149].

Der Magnesiumphosphatbinder MP1 (Abb. 14c) weist mehrere Signale innerhalb der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren zwischen $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Hauptpeaks bei -0,4 ppm und -11,1 ppm mit einer Schulter bei -13,9 ppm sind $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ zuzuordnen [139]. Peaks bei -3,8 ppm ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), -7,1 ppm ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und -18 ppm (amorphes Q^1) lassen auf das Vorhandensein von Nebenphasen schließen [139, 153, 154]. Auch sind minimale Peaks bei -34,1 ppm und -36,4 ppm für $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ zu erkennen [154]. Ab $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ geben Spektren Phasenumwandlungen wieder. Es zeigen sich schmale intensive Peaks bei -18,3 ppm für $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, bei -12,9 ppm und -19,2 ppm für $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und bei -34,1 ppm und -36,4 ppm für $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ [154]. Zudem sind Signale mit sehr geringer Intensität zu erkennen, die $\text{MgH}(\text{PO}_3)_2$ (-9,5 ppm) sowie den Calciumphosphatverbindungen CaHPO_4 (-1,3 ppm und -0,1 ppm) und $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (8,9 ppm und

-10,5 ppm) zuzuordnen sind (vgl. Anhang A.2) [148, 148]. Vor allem bei $T = 300\text{ °C}$ und $T = 1400\text{ °C}$ bilden sich zudem breite intensive Signale, die auf amorphe Q^1 - (-15 ppm) und Q^2 -Strukturen (-25 ppm und -31 ppm) hinweisen [154].

^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen von MP2 (Abb. 14d) zeigen bis $T \leq 110\text{ °C}$ einen schmalen Peak bei -7,1 ppm für $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [139]. Bei weiterer Temperaturbehandlung wechselt die Peakform und -lage signifikant. Es sind sich überlagernde, breite Signale mit Zentren bei ca. 4 ppm, -1 ppm und -10 ppm zu erkennen, die auf amorphe Q^0 (1,2,3Mg)-Strukturen hindeuten [154]. Ab $T \geq 600\text{ °C}$ bilden sich schmale Hauptpeaks bei -18,3 ppm ($\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei -12,9 ppm und -19,2 ppm ($\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) sowie bei 0,3 ppm ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) [139, 154].

Der Zirkoniumphosphatbinder ZP (Abb. 14e) zeigt bei Raumtemperatur einen charakteristischen Peak bei -18,3 ppm für $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie wenig-intensive Schultern im Bereich von ca. -10 ppm bis -16 ppm, die auf unterschiedliche Koordinationen des Zirkoniumphosphates zu Hydraten hindeuten [67]. Bei Temperaturbehandlungen von bis zu $T \leq 300\text{ °C}$ ist eine leichte Verschiebung in der Peaklage (-18,9 ppm) sowie eine Peakneubildung bei -20,6 ppm zu erkennen, die auf die Bildung von wasserfreiem $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ schließen lässt [67]. Das Spektrum bei $T = 600\text{ °C}$ gibt ausschließlich breite Signale amorpher Zirkoniumphosphat-Strukturen wieder. Hierbei sind Signale bei ca. -20 ppm amorphen Q^0 -Strukturen und ab ca. -25 ppm bis ca. -48 ppm amorphen Q^1 -Strukturen zuzuordnen [67, 155]. Eine weitere Temperaturbehandlung führt zu einer Phasenneubildung, die durch ein Peak-Cluster von 13 Signalen im Bereich zwischen -33 ppm und -46 ppm charakterisiert ist. Diese Signale können ZrP_2O_7 zugewiesen werden [155]. Zudem ist bei $T = 1400\text{ °C}$ ein Peak bei -24,2 ppm mit wenig-intensiven Schultern für $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ -Modifikationen zu erkennen [156, 157].

Zusätzlich zu ^{27}Al - und ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen wurden Simultane Thermoanalysen der Phosphatbinder durchgeführt, um charakteristische Temperaturbereiche der Strukturumwandlungen genauer zu bestimmen. Abbildung 15 zeigt die aufgenommenen DSC-, TGA- und DTGA-Kurven der Phosphatbinder auf.

Allgemein ergeben DSC-Messungen endotherme und exotherme Peaks, die bestimmten chemischen oder physikalischen Prozessen (hervorgerufen durch einen kontrollierten Temperatureinfluss) der untersuchten Substanz zugeordnet werden können.

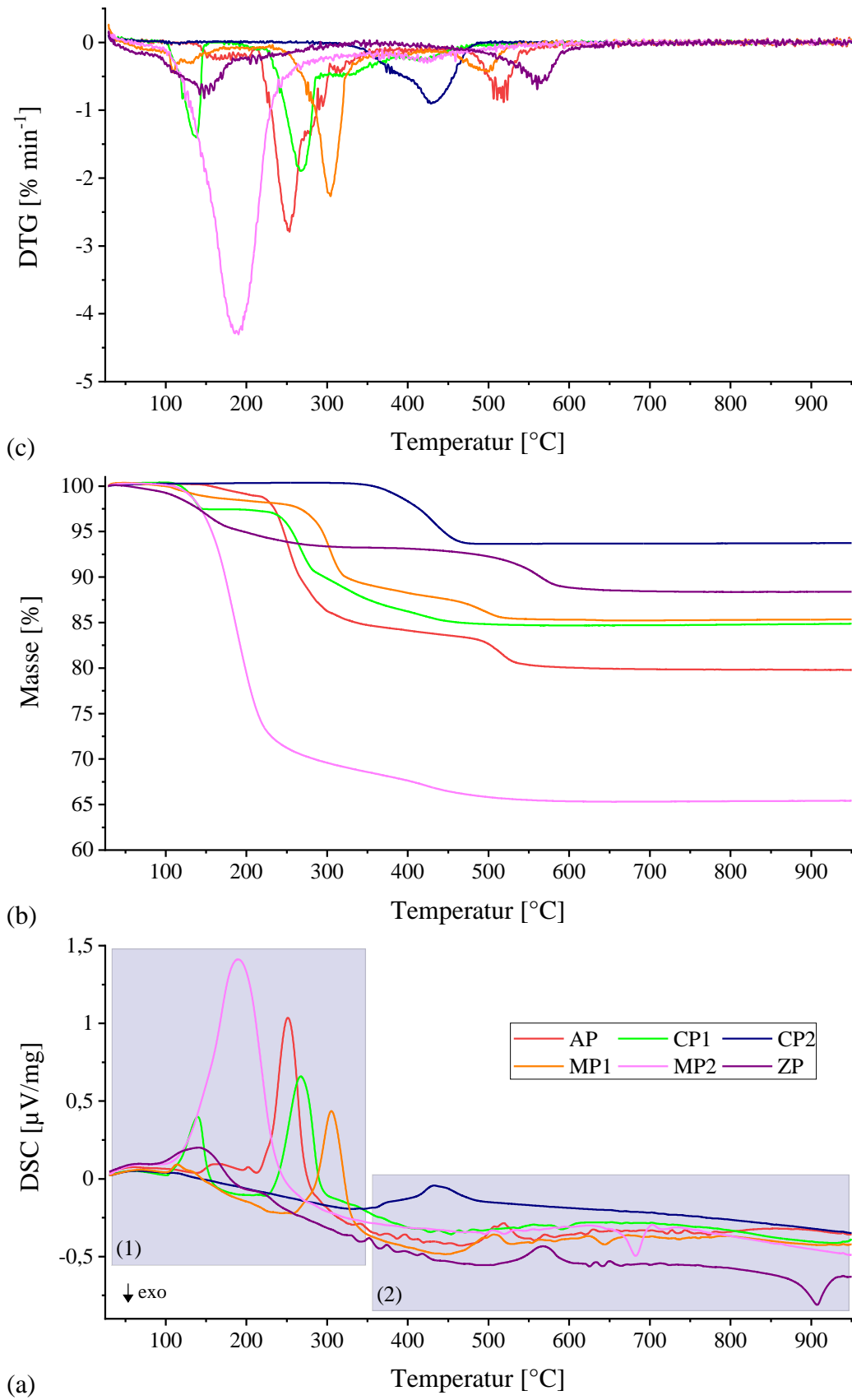


Abbildung 15: Simultane Thermoanalyse der Phosphatbinder: (a) DSC (b) TGA
(c) DTGA

Die Thermoanalysen der getesteten Phosphatbinder (Abb. 15a) weisen generell zwei unterscheidbare Temperaturregionen auf: Im Bereich von Raumtemperatur bis ca. $T \leq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Bildung von schmalen, intensiven Peaks (endotherm) zu beobachten. Bei erhöhtem Temperatureinfluss sind breite, sich über einen großen Temperaturbereich erstreckende Signale endothermer Natur zu erkennen, die teilweise mit weiteren, intensiveren endothermen oder exothermen Ereignissen überlagern. Simultan zeigen TGA- und DTGA-Messwerte Masseverluste der Phosphatbinder auf (Abb. 15b und 15c). Auch hier sind vergleichbar mit DSC-Messungen zwei Temperaturbereiche grundsätzlich zu unterscheiden. Bis zu $T \leq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ sind deutliche Masseverluste zu erkennen. Im weiteren Verlauf erfolgen Prozesse, die Masseverluste in geringerer Intensität verursachen. Ab Temperaturbehandlungen von $650 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 950 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen die Messkurven keinen Masseverlust mehr an. Eine Segmentierung der DSC-Signale der Substanzen ist in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Allgemeines thermisches Verhalten der Phosphatbinder

Probe	Temperaturbereich	DSC-Signal	Strukturumwandlungen
AP	130 °C - 210 °C	endotherm	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
	210 °C - 290 °C	stark endotherm	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}) + \text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7) + \text{Q}^1$
	290 °C - 350 °C	endotherm	
	470 °C - 550 °C	endotherm	$\text{Al}(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}) \rightarrow \text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$
	520 °C - 950 °C	breit, endotherm	$\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18} \rightarrow \text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$
CP1	95 °C - 160 °C	stark endotherm	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
	180 °C - 220 °C	endotherm	1. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Q}^1 + \text{Q}^2$ 2. $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3. $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$
	220 °C - 290 °C	stark endotherm	
	290 °C - 500 °C	endotherm, Doppelpeak	
	500 °C - 920 °C	breit, endotherm	$\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19} \rightarrow \beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$
	580 °C - 610 °C	exotherm	$\text{Q}^2 \rightarrow \text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$
CP2	300 °C - 500 °C	endotherm, Doppelpeak	$\text{CaHPO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	500 °C - 950 °C	breit, endotherm	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
MP1	100 °C - 230 °C	endotherm, Peakfolge	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
	230 °C - 350 °C	stark endotherm	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Q}^1 \text{ und } \text{Q}^2$
	350 °C - 440 °C	endotherm	$\text{Q}^1 \text{ und } \text{Q}^2 \rightarrow \text{Mg}(\text{PO}_3)_2$
	440 °C - 540 °C	endotherm	
	540 °C - 900 °C	breit, endotherm	$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2 \rightarrow \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	630 °C - 670 °C	exotherm	$\text{Q}^1 \rightarrow \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
MP2	110 °C - 310 °C	stark endotherm	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Q}^0$
	310 °C - 950 °C	breit, endotherm	$\text{Q}^0 \rightarrow \text{Q}^1 + \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	650 °C - 720 °C	exotherm	$\text{Q}^1 \rightarrow \alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
ZP	90 °C - 310 °C	endotherm, Doppelpeak	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$
	500 °C - 620 °C	endotherm	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \rightarrow \text{Q}^1$
	850 °C - 950 °C	exotherm	$\text{Q}^1 \rightarrow \text{ZrP}_2\text{O}_7$

In kombinierter Auswertung mit NMR-Untersuchungen (Abb. 13 und 14) können den kalorimetrischen Ereignissen Strukturumwandlungsprozesse zugeordnet werden (Tab. 6). Die Festkörper-NMR-Spektroskopie erlaubt hierbei die qualitative Zuordnung sich bildender Phosphatspezies nach einem definierten Wärmeeinfluss.

Auch können auf Grundlage der Festkörper-NMR-Untersuchungen (Abb. 13 und 14) durch Peak-Entfaltungen der NMR-Signale (Gauß-Form) quantitative Aussagen über die mineralogische Zusammensetzung der Proben getroffen werden. Abbildungen 16 bis 18 geben die Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten der Phosphatbinder nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1400\text{ °C}$ an (Genauigkeit $\pm 2\text{ wt.-%}$).

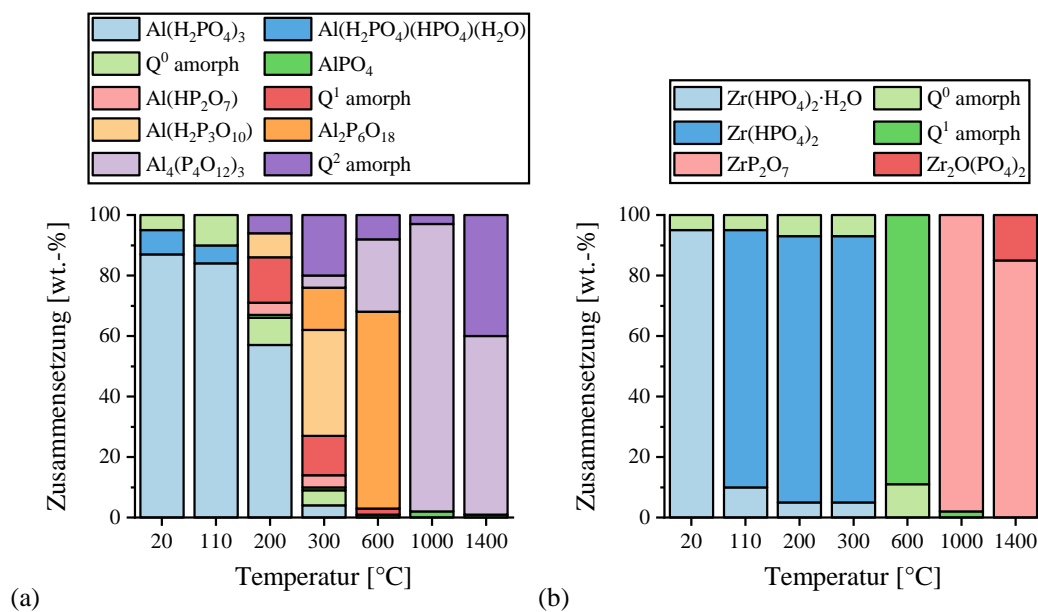


Abbildung 16: Quantitative mineralogische Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1400\text{ °C}$ der Phosphatbinder (a) AP und (b) ZP

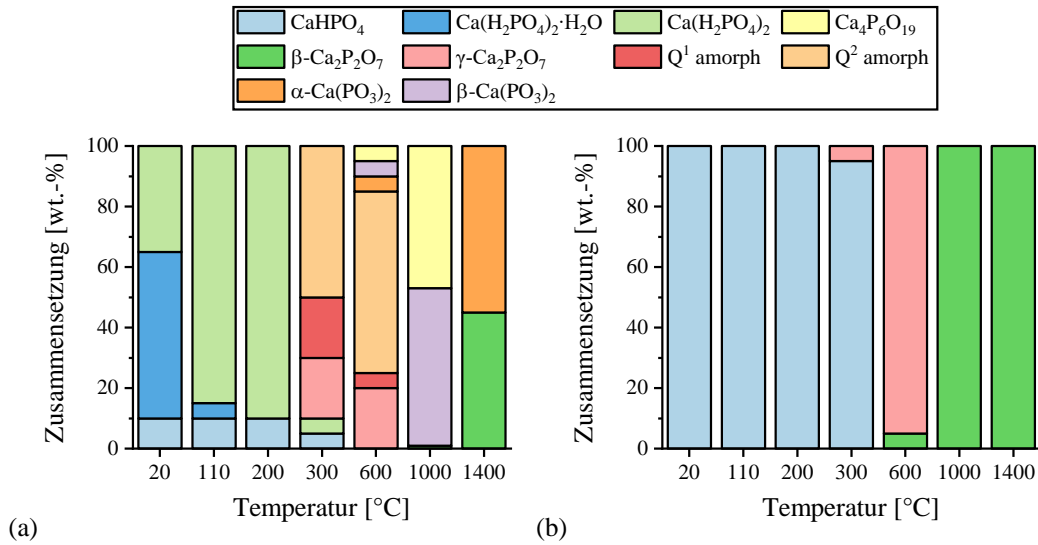


Abbildung 17: Quantitative mineralogische Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1400\text{ °C}$ der Phosphatbinder (a) CP1 und (b) CP2

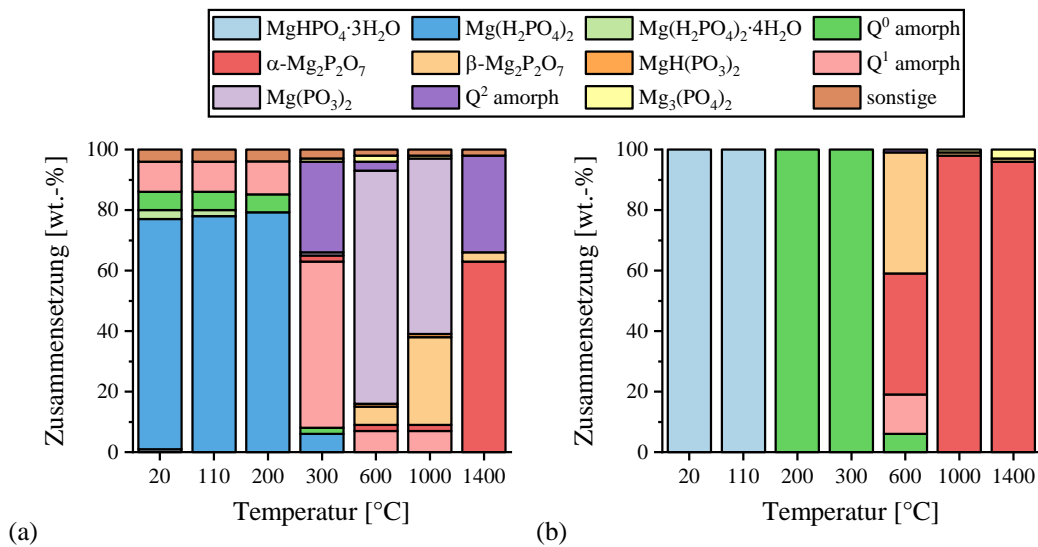


Abbildung 18: Quantitative mineralogische Zusammensetzungen phosphatischer Komponenten nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1400\text{ °C}$ der Phosphatbinder (a) MP1 und (b) MP2

Abgeleitet aus diesen Ergebnissen werden nachfolgend Reaktionsabfolgen als thermisches Umwandlungsverhalten der Phosphate in Abbildung 19 dargestellt sowie im Text beschrieben.

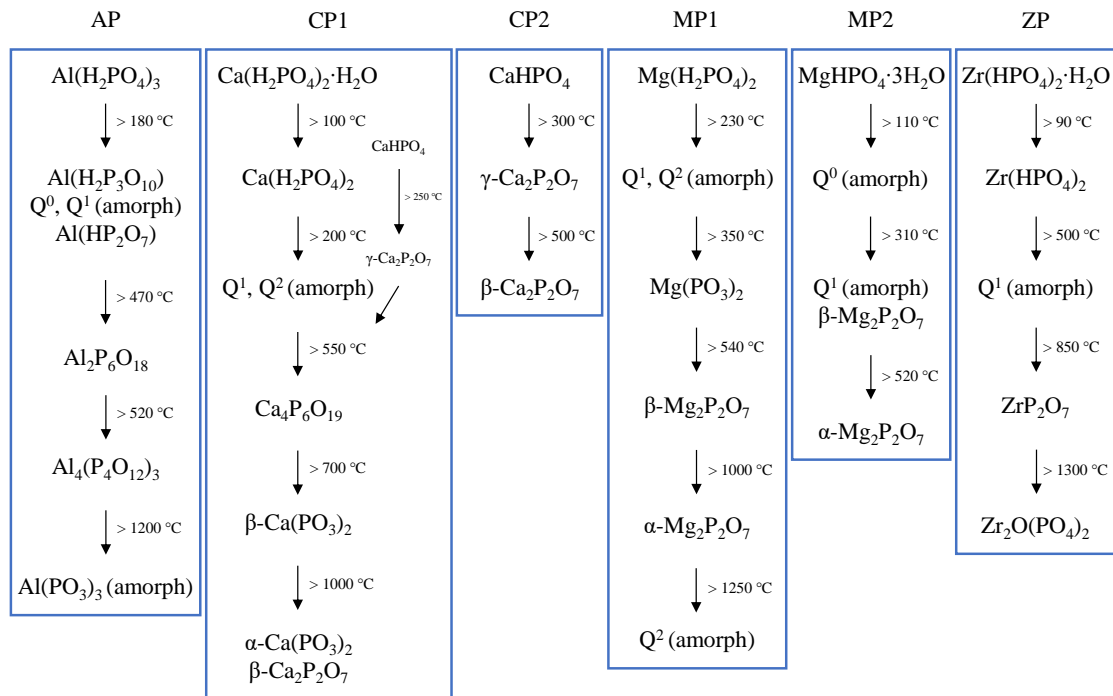


Abbildung 19: Strukturelle Umwandlungsverhalten der Phosphatbinder

AP zeigt mehrere Kondensations- und Polymerisationsreaktionen über verschiedenartige Di-, Poly- und Metaphosphate. Polymerisationsvorgänge sind bereits bei $T < 200^\circ\text{C}$ zu beobachten. Es bilden sich hauptsächlich kristalline Strukturen. Zwischen $200^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$ und bei $T > 1200^\circ\text{C}$ entwickeln sich zudem amorphe Phosphatbestandteile aus. ^{27}Al -NMR-Auswertungen zeigen, dass die sich bildenden Phosphatphasen bevorzugt vier- und sechsfach koordiniert vorliegen: amorph zumeist als $\text{Al}(\text{OP})_4$, kristallin zumeist als $\text{Al}(\text{OP})_6$. Der Masseverlust von AP bei $T = 700^\circ\text{C}$ von ca. 20 % überschreitet den theoretischen Wasserverlust von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ von ca. 17 %. Dies ist auf das hygroskopische Verhalten des Phosphates zurückzuführen, welches zur Bildung von hydrathaltigen Nebenphasen führt. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit Untersuchungen einer $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -Lösung sowie weiteren Studien über Zersetzungsverhalten von Aluminiumphosphaten [55-57].

Das temperaturabhängige Umwandlungsverhalten von **CP1** ist charakterisiert durch einen Kristallwasserverlust bei $T > 100^\circ\text{C}$ sowie anschließenden Polymerisationsvorgängen zu zunächst amorphen Q^1 - und Q^2 -Verbindungen. Diese kristallisieren bei erhöhtem Temperatureinfluss zu Di-, Poly- und Metaphosphat-Modifikationen aus. Das Vorhandensein von CaHPO_4 bei niedrigen Temperaturen ist auf das Verhalten des $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, sich in Kontakt mit Wasser teilweise zu CaHPO_4 umzusetzen, zurückzuführen [37]. Das Polymerisationsverhalten des **CP2** ist gekennzeichnet durch

Umwandlungen zu Diphosphat-Modifikationen ab $T = 300 \text{ °C}$. Der theoretische Masseverlust von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bis $T \leq 700 \text{ °C}$ liegt bei ca. 21 %. Der hier gemessene Masseverlust des CP1 von ca. 15 % unterschreitet hierbei den theoretischen Wert, da neben $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auch $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und CaHPO_4 vorliegen. CP2 zeigt einen Masseverlust bei $T \leq 700 \text{ °C}$ von 6,6 % und entspricht demnach dem theoretischen Wert des CaHPO_4 .

MP1 zeigt leichte Verunreinigungen durch amorphe Diphosphat-Strukturen sowie Kleinstmengen an $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, die sich bei der Synthese des Magnesiumphosphates aufgrund des stark exothermen Verhaltens der Reaktionspartner (hohen Reaktionsenergie) als Nebenphase stabilisieren können [37]. Zudem weist der Binder geringe Mengen an Calcium auf, welches als Orthophosphat und Diphosphat auskristallisiert. Thermische Umwandlungen des Magnesiumphosphat-Binders sind durch Polymerisations- und Kondensationsreaktionen über Di- und Polyphosphat-Strukturen ab $T \geq 230 \text{ °C}$ sowie durch deren Modifikationswechsel belegt. **MP2** zeigt lediglich Entwässerungsprozesse sowie Kondensationsreaktionen zu Diphosphat-Modifikationen. Der Masseverlust von MP1 beträgt bei $T \leq 700 \text{ °C}$ ca. 15 %. Abweichungen von dem theoretischen Wasserverlust des $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ von 16,5 % resultieren aus den Beiträgen der vorhandenen Nebenphasen. Der aufgezeigte Masseverlust von MP2 bei $T \leq 700 \text{ °C}$ von ca. 35 % weicht vom theoretischen Wert des $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ von ca. 36 % nur geringfügig ab.

ZP kondensiert nach Entwässerungsprozessen ab $T \geq 500 \text{ °C}$ zu einer amorphen $\text{Q}^1(\text{Zr})$ -Struktur, welche bei weiterer Temperaturbehandlung zu ZrP_2O_7 auskristallisiert. Als Hochtemperaturphase liegt $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ vor. Die Bildung von höher-polymerisierten Q^2 -Phosphaten kann nicht festgestellt werden. ZP zeigt bei $T \leq 700 \text{ °C}$ einen Masseverlust von 11,7 %, der dem theoretischen Wert des $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 11,9 % sehr nahe kommt.

Die hier festgestellten Reaktionsabfolgen (Abb. 19) ergeben wichtige Erkenntnisse über das temperaturabhängige Umwandlungsverhalten der innerhalb dieser Studie getesteten Phosphatbinder. Hierzu zählen:

- Entwässerungsprozesse der Hydrogenorthophosphate
- Polymerisationen über P-O-P-Verbindungen kann bereits ab $T \approx 200 \text{ °C}$ erfolgen
- überwiegende Ausbildung kristalliner Phasen, amorphe Zwischenphasen (zumeist Q^1 - und Q^2 -Strukturen) können beteiligt sein
- Modifikationswechsel von Di- und Polyphosphaten bei $T > 400 \text{ °C}$

Die dargestellten Reaktionsabfolgen ermöglichen als Referenz einen direkten Vergleich bzw. eine eindeutige Einordnung von Phasenwechsel innerhalb der Anwendung phosphatischer Prozessadditive als Binder für keramische Materialformulierungen.

5.2 Charakterisierung phosphatgebundener Keramikversätze

5.2.1 Strukturanalytische Untersuchungen

5.2.1.1 Aluminiumphosphat-gebundene Keramikversätze

Zunächst erfolgten strukturanalytische Untersuchungen zur Charakterisierung von Keramikversätzen, die mit dem Aluminiumphosphatbinder AP gebunden wurden. Hierzu zählen AS3APF, AS3AP, AS5APF, AS3APF6M, A3APF sowie A2S3APF.

Die Diffraktogramme der Keramikzusammensetzung AS3APF (Abb. 20) werden dominiert durch Reflexe der Keramikbestandteile Al_2O_3 und MgAl_2O_4 (vgl. Anhang A.6). MgAl_2O_4 -Reflexe zeigen bei $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich abnehmende Intensitäten sowie Signalverschiebungen von ca. $0,2^\circ$. Zudem ist eine negative Verschiebung der Reflexe des Al_2O_3 und MgAl_2O_4 von bis zu $0,04^\circ$ im Vergleich zu Proben ohne Phosphatzusatz zu erkennen (Abb. 21). Zusätzlich wurden kristalline Phosphatverbindungen identifiziert. Bei Raumtemperatur liegt beispielsweise $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$ vor. Nach Trocknung bei $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen sich Kleinstmengen an $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7)$ und $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Zudem wird ein breites Signal bei $2\theta \approx 21,5^\circ$ detektiert, dessen Intensität mit Erhöhung der Temperatur steigt. Dieser Reflex wird üblicherweise als teilmorphe AlPO_4 -Struktur interpretiert [81]. Abgesehen von diesem breiten Signal sind keine weiteren breiten Reflexe zu erkennen, die üblicherweise beim Vorhandensein intensiver, amorpher Strukturen auftreten würden. Dies gilt für sämtliche hier gezeigten RBA-Messungen. Da im Temperaturbereich von $110 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ nur eine geringe Anzahl an Reflexen von kristallinen Phosphatstrukturen existieren, kann vermutet werden, dass ein hoher amorpher Anteil innerhalb der Phosphatstrukturen vorliegt. Bei $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich die Magnesiumphosphate $\text{MgH}(\text{PO}_3)_3$ sowie (zunehmend ab $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität von MgAl_2O_4 . Auch ist die Intensität der Al_2O_3 -Reflexe bei $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu geringeren Temperaturbehandlungen erhöht.

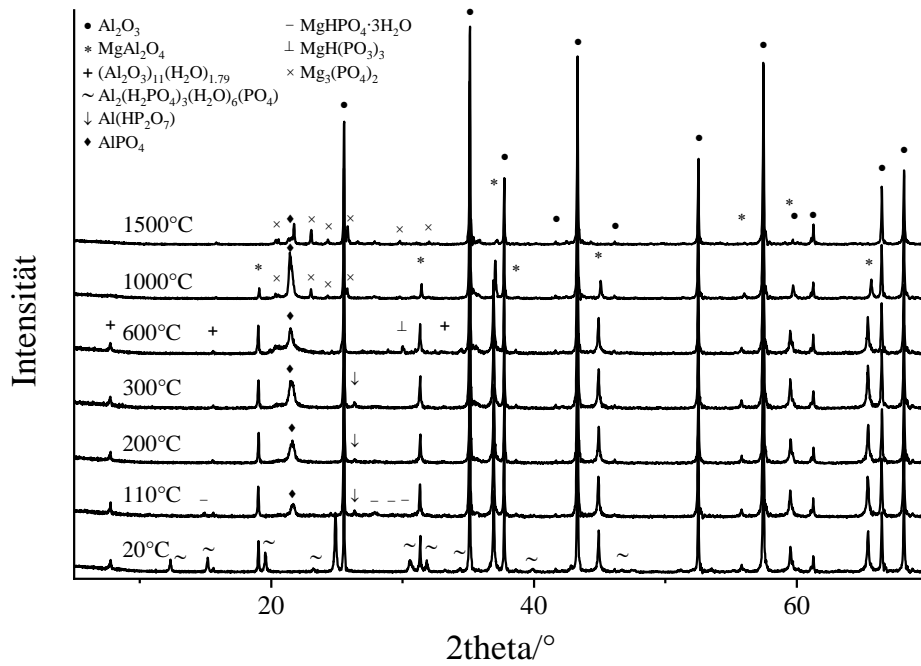


Abbildung 20: Röntgenbeugungsanalysen von AS3APF nach Temperaturbehandlungen von $20^\circ\text{C} \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$

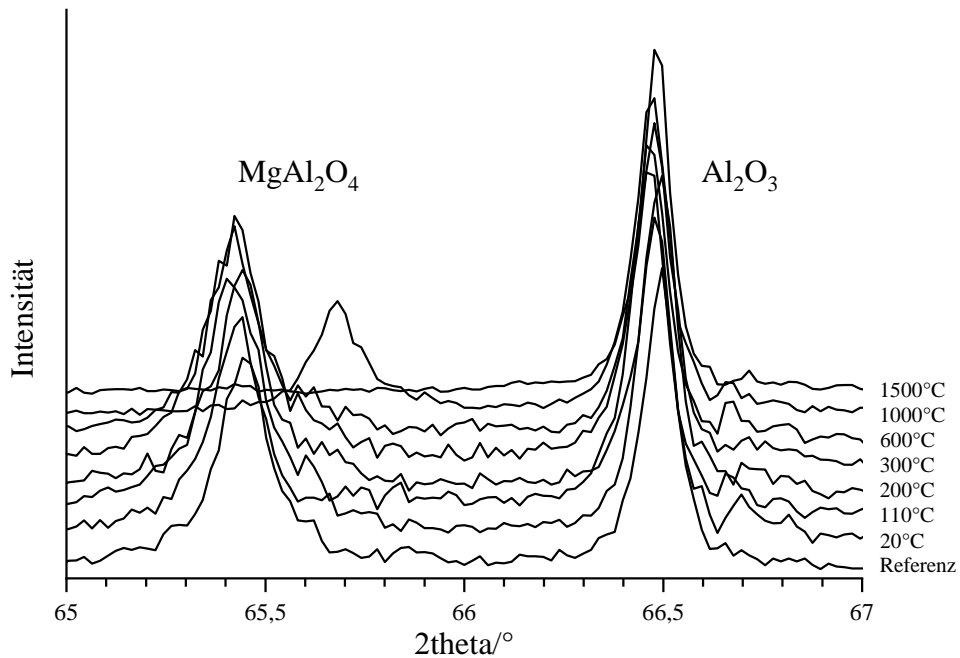


Abbildung 21: Ausschnitte ($65^\circ \leq 2\theta \leq 67^\circ$) der Röntgenbeugungsdiffraktogramme von AS3APF nach Temperaturbehandlungen von $20^\circ\text{C} \leq T \leq 1500^\circ\text{C}$ (Referenz = Keramikgefüge ohne Binder)

Zusätzlich zu RBA-Untersuchungen wurden Festkörper-MAS-NMR-Analysen von AS3APF durchgeführt. ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen von AS3APF sind in Abbildung 22 dargestellt.

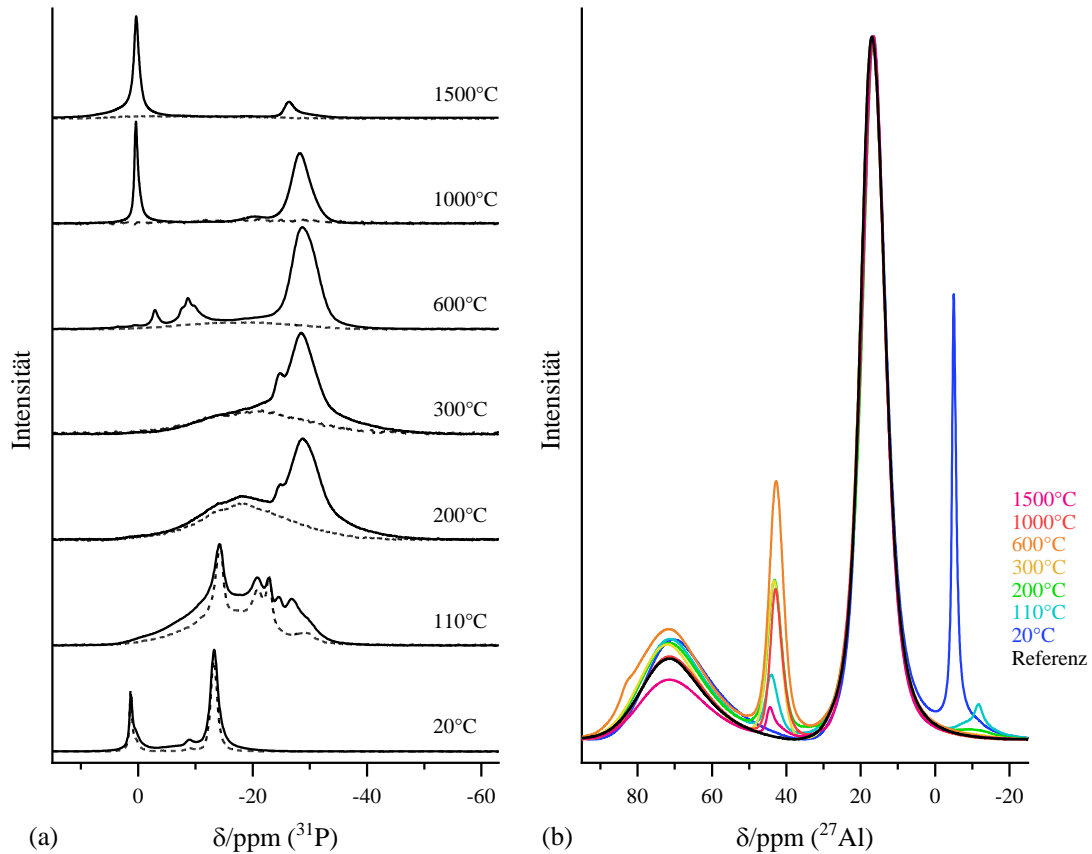


Abbildung 22: (a) ^{31}P - und (b) ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von AS3APF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$ (SP = kompakte Linie; CP = gestrichelte Linie; Referenz = Keramikversatz ohne Binder)

Allgemein sind in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren schmale Peaks charakteristisch für geordnete Kristallstrukturen, als auch breite Ausschläge typisch für ungeordnetere, amorphe Strukturen zu erkennen. In der nachfolgenden Auswertung werden Signale der Kristallstrukturen durch Kombination mit RBA-Ergebnissen und/oder anhand von Literaturwerten direkt zugeordnet. Die Peakzuordnung amorpher Strukturen erfolgt anhand von Literaturvergleichen sowie Vergleichsmessungen nach der $Q^n(\text{mM})$ -Nomenklatur.

AS3APF (Abb. 22a) zeigt bei Raumtemperatur Peaks bei 1,3 ppm und -13,3 ppm der PO_4^- - und H_2PO_4^- -Struktureinheiten des $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$ (vgl. RBA Abb. 20) sowie einen Peak bei -8,9 ppm durch $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [139] als Nebenphase. Nach

Trocknung bei $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind zudem Peaks bei $-14,3\text{ ppm}$, $-20,6\text{ ppm}$ und $-22,9\text{ ppm}$ zu erkennen, die kristallinen Hydrogenortho-Aluminiumphosphaten wie $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ zuzuordnen sind [135] sowie $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7)$ mit einem Hauptpeak bei $-24,5\text{ ppm}$ (vgl. RBA Abb. 20). Es sind zudem selbst bei Raumtemperatur breitere Signale festzustellen, was auf die Ausbildung von amorphen Phosphatstrukturen hinweist. Zu erkennen sind Orthophosphat-Strukturen von Q^0 bei ca. 4 ppm und 0 ppm , $\text{Q}^0(1\text{Al})$ bei -8 ppm , $\text{Q}^0(2\text{Al})$ bei -13 ppm , $\text{Q}^0(3\text{Al})$ bei -18 ppm sowie $\text{Q}^0(4\text{Al})$ bei -26 ppm bis -29 ppm [40, 49, 136, 137]. CP-Messungen des AS3APF (Abb. 22a) deuten darauf hin, dass es sich bei Q^0 , $\text{Q}^0(1\text{Al})$, $\text{Q}^0(2\text{Al})$, $\text{Q}^0(3\text{Al})$ um hydroxylierte bzw. hydratisierte Phosphatstrukturen handelt. Eine Temperaturerhöhung fördert die Ausbildung höher-kondensierter Strukturen wie $\text{Q}^0(4\text{Al})$ unter Intensitätsverlust der kristallinen Hydrogenphosphate sowie höher-hydroxylierten Strukturen wie Q^0 , $\text{Q}^0(1\text{Al})$ und $\text{Q}^0(2\text{Al})$. Ebenfalls sind Peaks zu erkennen, die charakteristisch für höher-polymerisierte Q^1 - und Q^2 -Strukturen bei ca. -2 ppm und -20 ppm sowie $\text{Q}^1(1,2\text{Al})$ bei ca. -7 ppm , -14 ppm , -19 ppm und $\text{Q}^2(1,2\text{Al})$ zwischen ca. -32 ppm und -50 ppm sind [39, 40, 136, 137, 142]. Überlagerungen erschweren die eindeutige Zuordnung. Die ppm-Verschiebungen der amorphen $\text{Q}^n(\text{mAl})$ -Strukturen unterliegen zwei Prinzipien: (a) Der Austausch von P-O-H mit P-O-Al, d. h. eine Erhöhung der Anzahl an verknüpfenden Al-Polyedern am Phosphat, steigert die Abschirmung am zentralen P (negativere ppm) und (b) der Austausch von P-O-Al mit P-O-P, d. h. eine Erhöhung des Polymerisationsgrades des Phosphates, erhöht die Abschirmung des zentralen P. Nach Temperaturbehandlung bei $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ entwickelt sich ein Peak mit zwei Schultern bei $-8,7\text{ ppm}$, der durch Vergleich mit RBA-Messungen dem $\text{MgH}(\text{PO}_3)_3$ zugeordnet werden kann, sowie bei $-2,1\text{ ppm}$ für Q^1 . Diese sind nach $T \geq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ jedoch nicht mehr zu erkennen. Hier zeigt sich eine Phasenneubildung von $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ mit einem Peak bei $0,4\text{ ppm}$ [139]. Der Peak bei -20 ppm kann zudem als $\text{Q}^0(2\text{Al},2\text{Mg})$ -Struktur interpretiert werden [158].

^{27}Al -NMR-Untersuchungen (Abb. 13b) weisen Unterschiede in Verknüpfungsschemen des Aluminiums auf. Neben Peaks von Al_2O_3 und MgAl_2O_4 mit Peakzentren bei ca. 17 ppm (6-fach koordiniertes Al) und 70 ppm (4-fach koordiniertes Al) (vgl. NMR-Spektrum der Referenzprobe ohne Phosphatzusatz in Abb. 22b; vgl. Anhang A.7), zeigen sich nach geringer Temperaturbehandlung scharfe Peaks zwischen 0 ppm und -20 ppm für $\text{Al}(\text{OP})_6$ -Verbindungen sowie bei weiterer Temperaturbehandlung Peaks zwischen 50 ppm und 35 ppm für $\text{Al}(\text{OP})_4$ -Verbindungen [9, 39, 49, 134, 135, 141]. Aufgrund der

Peaklage wäre auch die Zuordnung dieser Peaks als AlO_5 vorstellbar. Dies ist jedoch unter Berücksichtigung der Fachliteratur (vgl. [9]) nicht zu erwarten und durch Vergleich der Ergebnisse der Reinphosphatuntersuchung (vgl. Abb. 13) daher die Ausbildung von Al(OP)_4 deutlich wahrscheinlicher. Es ist zu erkennen, dass die Intensität an Al(OP)_6 bei einer Temperaturerhöhung abnimmt und vermehrt Al(OP)_4 -Strukturen vorzufinden sind. Bei $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität bei 70 ppm ab und die Intensität bei 17 ppm nimmt zu. Es ist zu ergänzen, dass sich grundsätzlich auch Al(OP)_5 -Strukturen ausbilden könnten, deren Signale im Bereich von AlO_6 liegen würden. Würden signifikante Mengen an Al(OP)_5 -Strukturen entstehen, würden diese allerdings als Überlagerung in den ^{27}Al -NMR-Spektren zu erkennen sein.

Abbildung 23 beschreibt den Vergleich von ^{31}P -NMR-Untersuchungen von AS3AP (Gesamtversatz inkl. Grobkorn), AS5APF (Erhöhung der P_2O_5 -Konzentration) und AS3APF6M (Probenalterung) mit AS3APF.

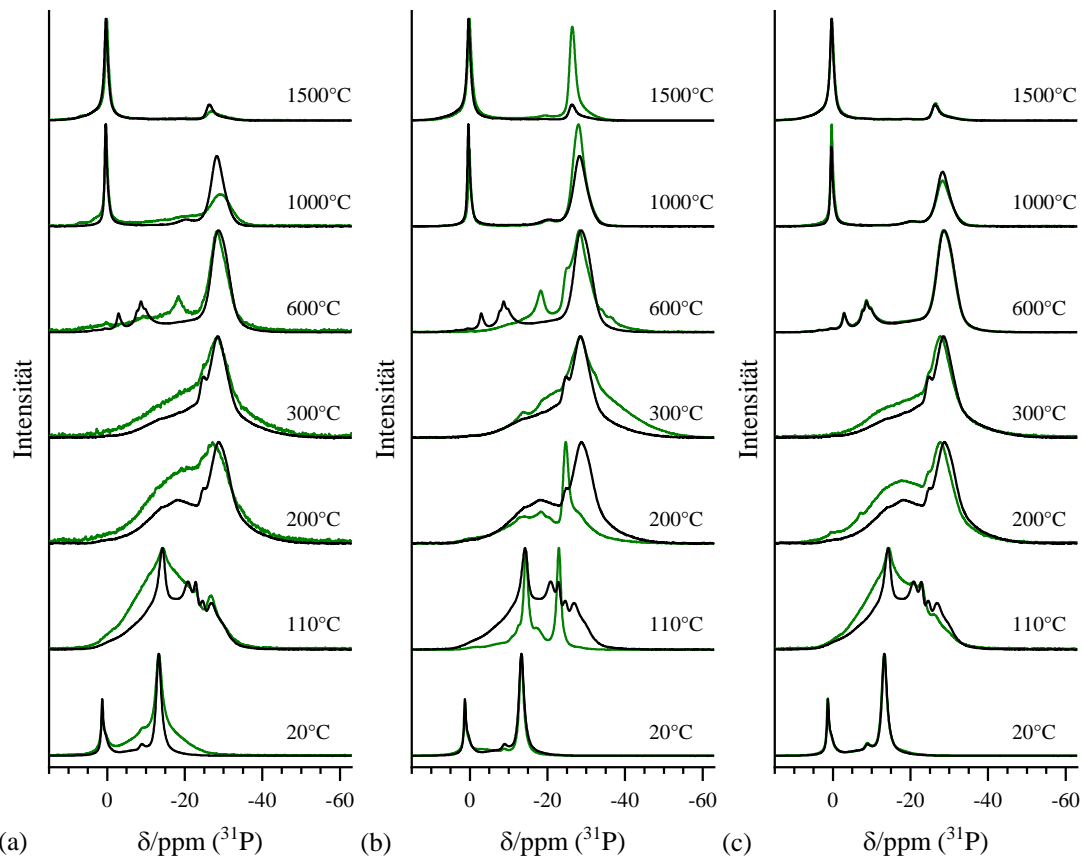


Abbildung 23: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3AP (b) AS5APF (c) AS3APF6M (jeweils grüne Linie) im Vergleich mit AS3APF (schwarze Linie) nach Temperaturbehandlungen von $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$

AS3AP (Abb. 23a) zeigt im Vergleich zu AS3APF eine ähnliche Peakfolge. Bei niedrigen Temperaturen bilden sich die gleichen Strukturen aus, jedoch zeigen die Signale eine ausgeprägtere Peakbreite auf (geringere Kristallinität) und es sind leichte Intensitätsunterschiede zwischen den Strukturen zu erkennen. Die Intensität von $Q^0(4Al)$ ist grundsätzlich etwas geringer. Bei $T = 600\text{ °C}$ zeigt sich ein Peak bei $-18,3\text{ ppm}$, der als $Q^1(1,2Al)$ zugeordnet werden kann [142].

AS5APF (Abb. 23b) zeigt nach Temperaturbehandlung von $T = 110\text{ °C}$ deutlich intensivere Peaks bei $-14,3\text{ ppm}$ und $-22,8\text{ ppm}$ für $Al(H_2PO_4)(HPO_4)(H_2O)$ sowie einen stärker ausgeprägteren Peak bei $-24,6\text{ ppm}$ für $Al(HP_2O_7)$ ($T = 200\text{ °C}$). Nach $T \geq 300\text{ °C}$ bilden sich vermehrt bei -32 ppm bis -50 ppm $Q^2(1,2Al)$ -Strukturen sowie bei -13 ppm und -19 ppm $Q^1(1,2Al)$ -Strukturen aus. Die Intensität des Peaks bei $-28,8\text{ ppm}$ für $Q^0(4Al)$ -Verbindungen ist ab $T \geq 1000\text{ °C}$ im Vergleich erhöht.

AS3APF6M (Abb. 23c) weist im Vergleich zu AS3APF ein fast identisches Peakmuster auf. Es sind lediglich Intensitätsunterschiede zwischen den Phasen zu erkennen. Es liegen bei Temperaturen unter $T \leq 600\text{ °C}$ vermehrt $Q^0(0Al)$ - bis $Q^0(3Al)$ - und weniger $Q^0(4Al)$ -Strukturen vor.

Abbildung 24 gibt ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von A3APF (ohne Spinell-Zusatz) sowie A2S3APF (doppelte Menge an Spinell-Zusatz) im Vergleich zu AS3APF zur Untersuchung des Einflusses von $MgAl_2O_4$ -Zusätzen auf die Strukturausbildung der phosphatische Bindung wieder.

A3APF (Abb. 24a) zeigt ohne Temperatureinfluss Hauptpeaks bei $1,3\text{ ppm}$ und $-13,2\text{ ppm}$, die $Al_2(H_2PO_4)_3(H_2O)_6(PO_4)$ zuzuordnen sind sowie zwei Nebenpeaks bei ca. -4 ppm und -17 ppm für $Al_3(H_2PO_4)_6(HPO_4)_2(H_2O)_4(H_3O)$. Das Spektrum weist zudem einen breiten Untergrund zwischen 5 ppm und -25 ppm aus, der auf amorphe Aluminiumphosphatverbindungen ($Q^0(mAl)$) hindeutet. Nach Trocknung bei $T = 110\text{ °C}$ sind Peaks bei $-7,1$ und $-18,8\text{ ppm}$ für $Al(H_2PO_4)(HPO_4)(H_2O)$ zu identifizieren (vgl. Anhang A.9). Ab $T \geq 200\text{ °C}$ nimmt die Breite der Signale allgemein bei steigender Überlagerung zu. Zudem verschieben sich die Signale zu negativeren ppm, was auf eine Steigerung der Polymerisierung der Phosphate hindeutet. Zwischen $200\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$ sind Signale negativer als -30 ppm den $Q^2(mAl)$ -Strukturen zuzuordnen, Signale bei -12 ppm , -15 ppm , -19 ppm und -24 als $Q^1(mAl)$ [39, 40, 49, 136, 142]. Bei $T = 600\text{ °C}$ liegen überwiegend $Q^2(mAl)$ -Strukturen vor. Signale zwischen -25 ppm und -30 ppm sind $Q^0(4Al)$ zuzuordnen. Nach Temperaturbehandlungen von über $T \geq 1000\text{ °C}$ liegt

überwiegend $Q^0(4Al)$ vor. Die Halbwertsbreite (FWHM) der $Q^0(4Al)$ -Struktur ist bei $T = 1500\text{ °C}$ (ca. 550 Hz) im Vergleich zum Signal bei $T = 1000\text{ °C}$ (ca. 900 Hz) verringert.

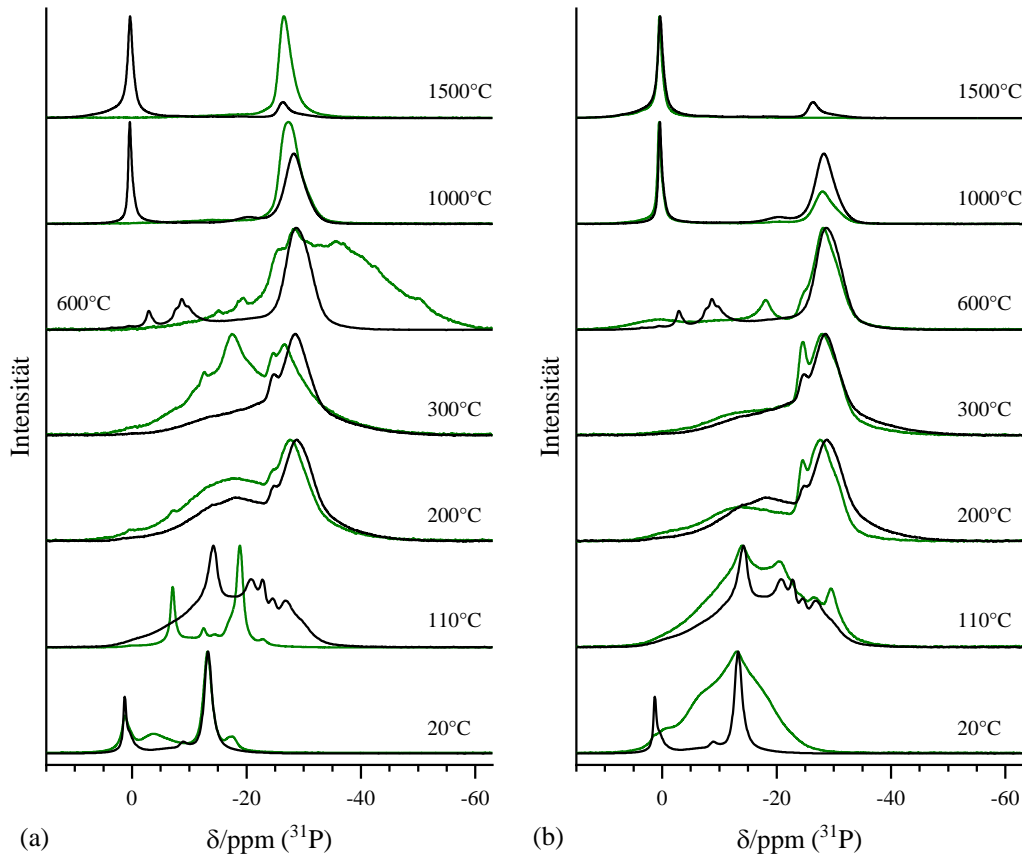


Abbildung 24: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) A3APF und (b) A2S3APF (jeweils grüne Linie) im Vergleich mit AS3APF (schwarze Linie) nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

A2S3APF (Abb. 24b) zeigt bei Raumtemperatur breite sich überlagernde Signale, die analog zu A3APF und AS3APF den Phosphatstrukturen $Al_2(H_2PO_4)_3(H_2O)_6(PO_4)$ (1,3 ppm und -13,2 ppm), $Al(H_2PO_4)(HPO_4)(H_2O)$ (-7,1 ppm und -18,8 ppm) und $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (-8,9 ppm) zugeordnet werden können. $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ist hierbei intensiver vertreten als bei AS3APF und die Kristallinität ist stark reduziert. Die Signale bei $T = 110\text{ °C}$ sind vergleichbar zu AS3APF. Die Kristallinität ist allgemein etwas geringer, die $Q^0(4Al)$ -Struktur bei -29 ppm jedoch intensiver ausgeprägt. Bei $T = 200\text{ °C}$ und $T = 300\text{ °C}$ ist die Intensität der Signale zwischen -33 ppm und -45 ppm für $Q^2(mAl)$ -Strukturen im Vergleich zu A3APF und AS3APF deutlich reduziert. Zudem sind intensivere, breite Signale bei -1 ppm und -10 ppm zu erkennen, die auf amorphe $Q^0(Mg)$ -

Verbindungen hinweisen [154]. Bei $T = 600\text{ °C}$ können Signale bei ca. -18 ppm dem $\beta\text{-MgP}_2\text{O}_7$ und bei $0,5\text{ ppm}$ dem $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ zugeordnet werden [154]. Bei weiterer Temperaturerhöhung intensiviert sich $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ zur Hauptphase unter Abbau von $\text{Q}^0(4\text{Al})$.

5.2.1.2 Calcium-, Magnesium-, und Zirkoniumphosphat-gebundene Keramikversätze

Es erfolgten RBA- sowie ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen zu Keramikzusammensetzungen, die mit Calcium-, Magnesium- und Zirkoniumphosphaten gebunden wurden. Die Untersuchungsergebnisse werden folgend aufgeführt.

Die Diffraktogramme der mit Calcium-, Magnesium- oder Zirkoniumphosphat-gebundenen Keramikzusammensetzungen (Abb. 25-29) werden dominiert durch Reflexe der Keramik-Bestandteile Al_2O_3 und MgAl_2O_4 (vgl. Abb. 20). Die Intensität der MgAl_2O_4 -Reflexe nimmt bei $T \geq 1000\text{ °C}$ stets ab. Zusätzlich wurden kristalline Phosphatverbindungen identifiziert.

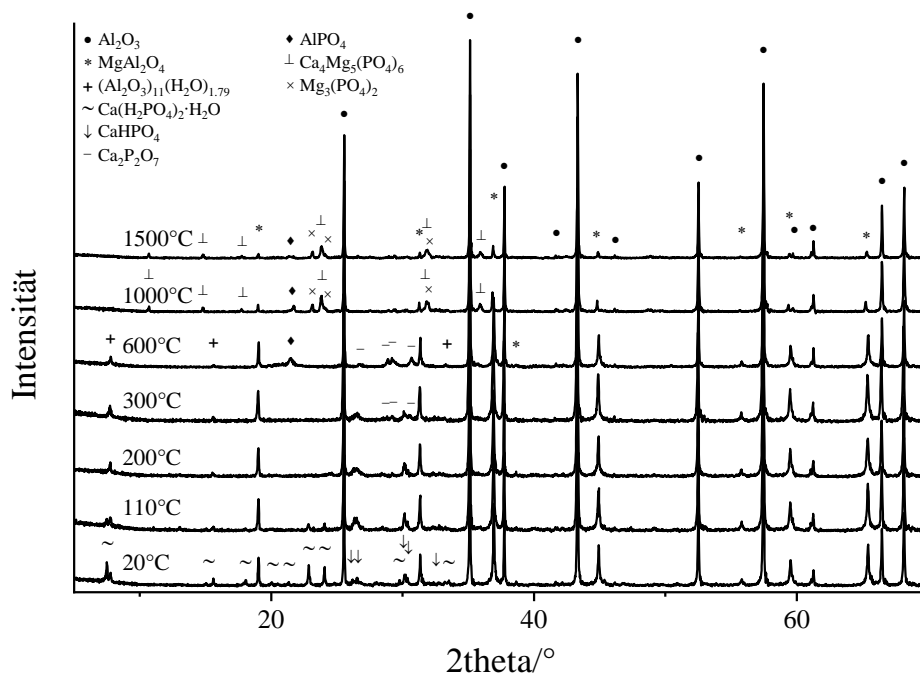


Abbildung 25: Röntgenbeugungsanalysen von AS3CP1F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

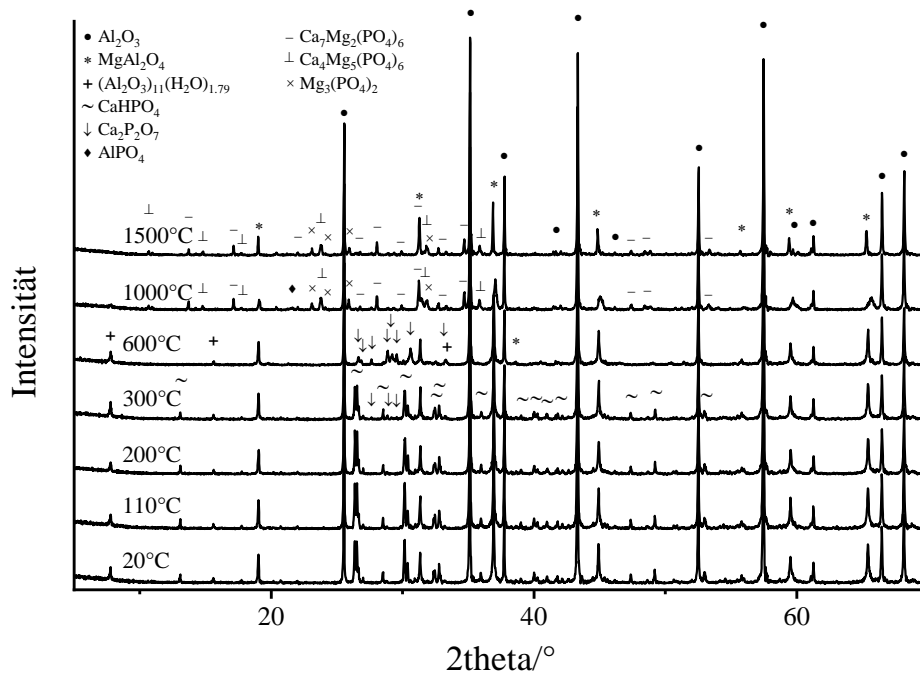


Abbildung 26: Röntgenbeugungsanalysen von AS3CP2F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

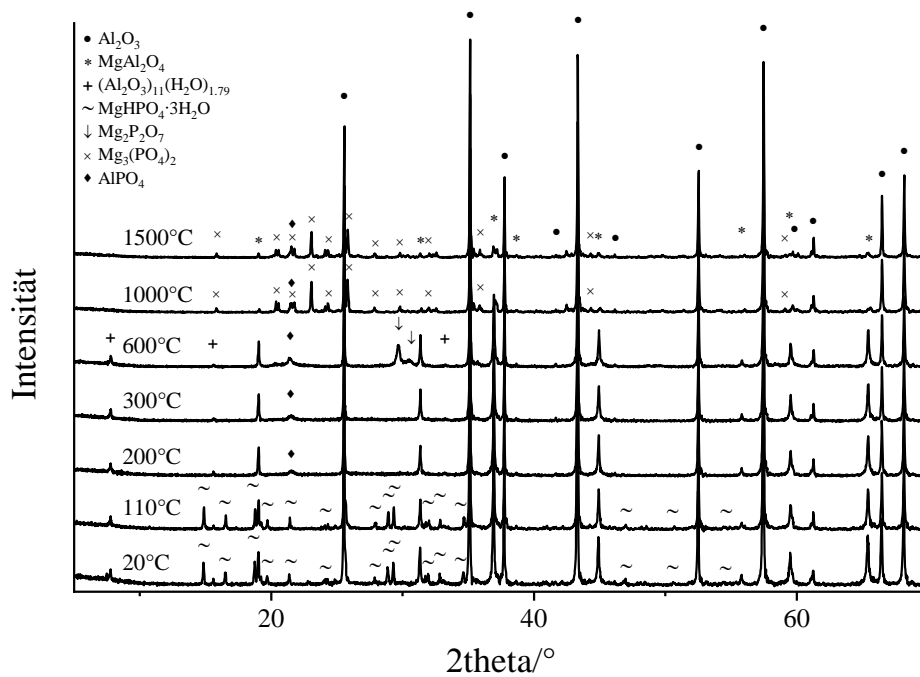


Abbildung 27: Röntgenbeugungsanalysen von AS3MP1F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

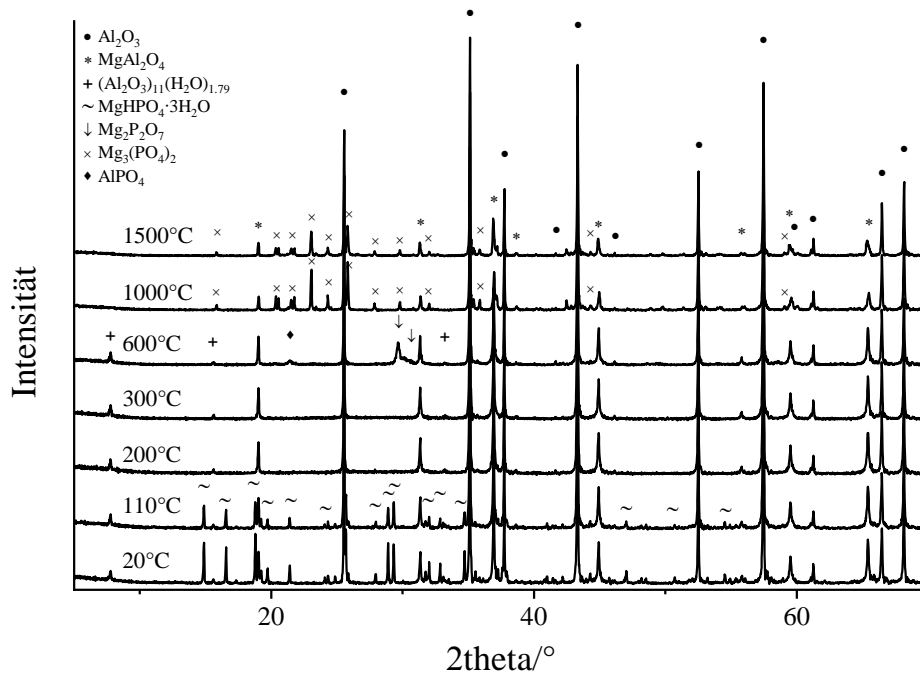


Abbildung 28: Röntgenbeugungsanalysen von AS3MP2F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

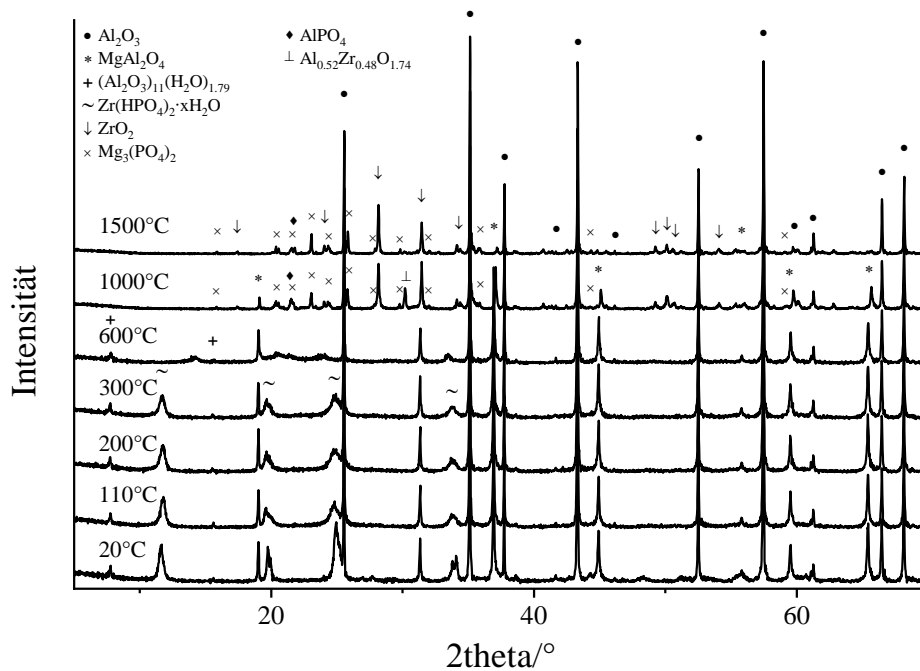


Abbildung 29: Röntgenbeugungsanalysen von AS3ZPF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

AS3CP1F (Abb. 25) weist als kristalline Phosphatstrukturen zunächst $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie CaHPO_4 auf. Ab $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ist $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei gleichzeitigem Rückgang von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und CaHPO_4 zu erkennen. AlPO_4 zeigt sich ab $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei höheren Temperaturen bildet sich $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ sowie $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ aus.

Diffraktogramme des AS3CP2F (Abb. 26) geben bis zu $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ CaHPO_4 als phosphatische Kristallphase wieder. Bei $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen Kleinstmengen an $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vor, welches sich bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Hauptphosphatstruktur intensiviert. Als Hochtemperaturverbindungen bilden sich $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ sowie kleinere Mengen an AlPO_4 aus.

AS3MP1F (Abb. 27) zeigt bis $T \leq 110 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bei $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ist lediglich ein AlPO_4 -Reflex als Hinweis für eine Phosphatstruktur zu identifizieren, welcher bis $T \leq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten bleibt. Bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie ab $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Diffraktogramme von AS3MP2F (Abb. 28) weisen bis $T \leq 110 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als kristalline Phosphatstruktur aus. Zwischen $200 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ sind keine Reflexe zu erkennen, die Phosphatverbindungen zugeordnet werden können. Bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen sich AlPO_4 sowie $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ab $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ vor.

Diffraktogramme von AS3ZPF (Abb. 29) weisen bis $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ Reflexe von $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf. Bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ sind breite, nicht eindeutig zuordenbare Reflexe zwischen $19^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ zu erkennen. Zirkonium-Diphosphat zeigt Reflexe in diesem Bereich [159]. Ab $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Bildung von ZrO_2 und Aluminium-Zirkonium-Oxid zu erkennen sowie $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und geringe Mengen an AlPO_4 , jedoch keine Reflexe von Zirkoniumphosphaten.

Zur genaueren Charakterisierung der phosphatgebundenen Keramikversätze erfolgten zudem ^{31}P - und ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen, die in den Abbildungen 30 und 31 aufgeführt werden. Die Peakzuordnungen wurden anhand von Literaturquellen sowie durch Anwendung der $Q^n(\text{mM})$ -Notation durchgeführt.

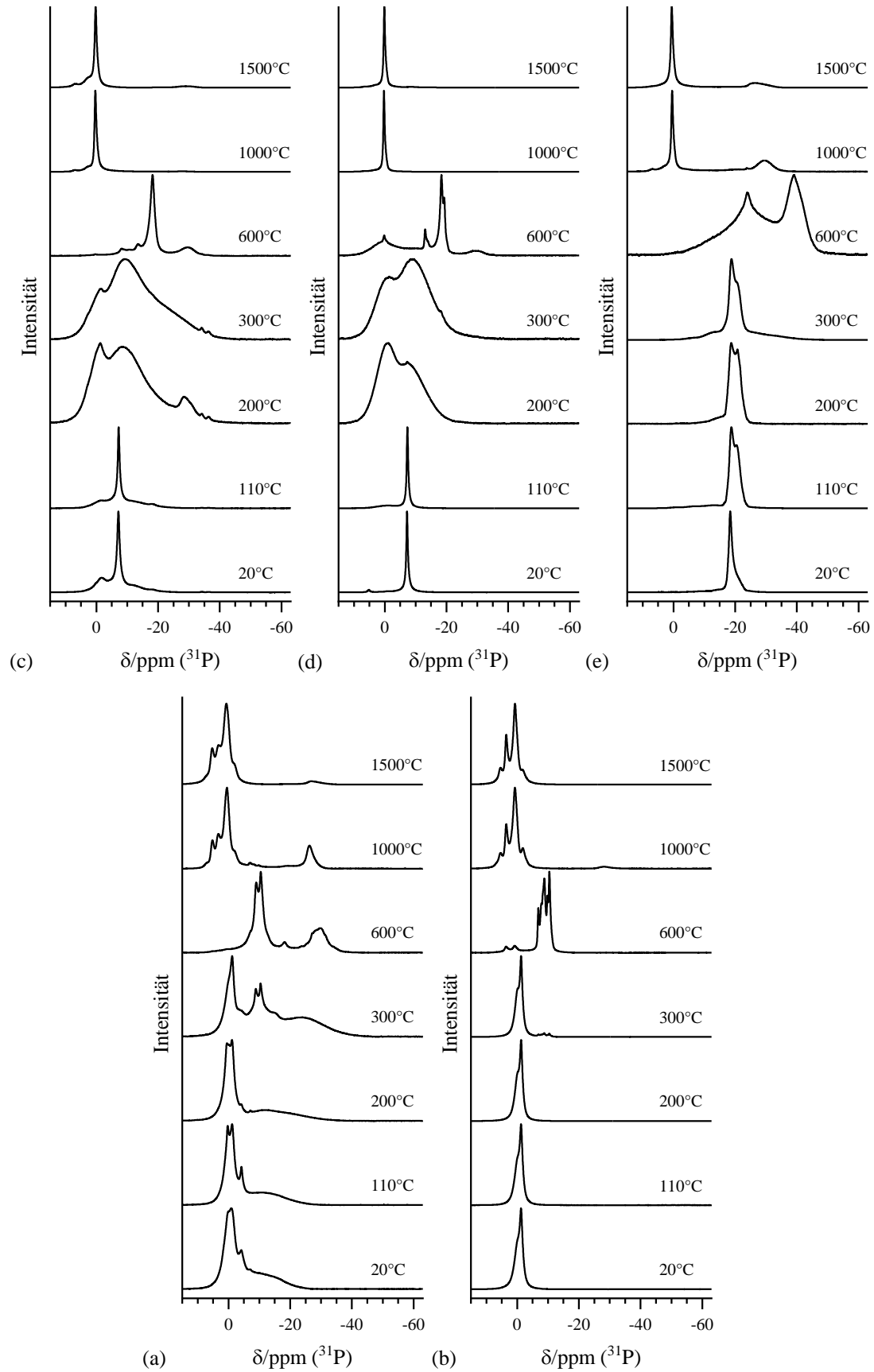


Abbildung 30: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3CP1F (b) AS3CP2F (c) AS3MP1F (d) AS3MP2F (e) AS3ZPF nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 1500\text{ }^\circ\text{C}$

^{31}P -MAS-NMR-Analysen von AS3CP1F (Abb. 30a) weisen bis zu Temperaturbehandlungen von $T \leq 300\text{ °C}$ Peaks bei 0,3 ppm und -4,2 ppm für $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie bei -0,1 ppm und -1,2 ppm für CaHPO_4 auf, die sich teilweise überlagern [148]. Bei der temperaturunbehandelten Probe sind zudem breite amorphe Signale zwischen ca. 5,0 ppm und -25 ppm zu erkennen, welche sich bei Temperaturbehandlung weiter zu negativeren ppm-Werten verschieben. Der Vergleich mit AS3APF lässt auf $\text{Q}^0(1\text{Al})$, $\text{Q}^0(2\text{Al})$ und $\text{Q}^0(3\text{Al})$ bei -8 ppm, -13 ppm und -18 ppm sowie $\text{Q}^0(4\text{Al})$ bei ca. -28,0 ppm und $\text{Q}^2(1,2\text{Al})$ zwischen -30 ppm und -45 ppm schließen. Ab $T \geq 300\text{ °C}$ zeigen sich zudem teils überlagerte Peaks zwischen ca. -6 ppm und -14 ppm für $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie nach $T \geq 600\text{ °C}$ bei -18,1 ppm für $\text{Q}^1(1,2\text{Al})$ und eine Reihe kleinerer Peaks (überlagert mit $\text{Q}^0(4\text{Al})$) zwischen -23 ppm und -35 ppm für kristallines $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ [142, 149, 150]. Bei $T = 300\text{ °C}$ könnte zudem amorphes $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ bei ca. -25 ppm vorliegen, welches sich mit $\text{Q}^0(4\text{Al})$ überlagern würde [151]. Als Hochtemperaturphasen sind $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ bei 0,6 ppm, $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ bei 5,3 ppm, 3,3 ppm und -1,8 ppm sowie eine weitere Orthophosphatstruktur bei 7,0 ppm zu identifizieren [139].

^{31}P -MAS-NMR Untersuchungen von AS3CP2F (Abb. 30b) zeigen bis $T \leq 300\text{ °C}$ einen scharfen Peak bei -1,2 ppm mit einer Schulter bei -0,1 ppm, der CaHPO_4 zuzuordnen ist [148]. Ab $T \geq 300\text{ °C}$ entwickeln sich schmale, zum Teil sich überlagernde Peaks bei -6,8 ppm, -7,8 ppm, -8,3 ppm und -9,8 ppm für $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie bei -8,8 ppm, -10,4 ppm und -11,3 ppm für $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [149]. Bei $T = 1000\text{ °C}$ ist ein wenig-intensiver Peak für $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Strukturen bei -28,5 ppm erkennbar. Als Hochtemperaturphasen sind Peaks für $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ bei 0,7 ppm, $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ bei 5,4 ppm, 3,5 ppm und -1,8 ppm zu identifizieren.

AS3MP1F (Abb. 30c) weist ohne Temperaturbehandlung einen schmalen Hauptpeak bei -7,1 ppm für $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sowie breite Signale zwischen 5 ppm und -25 ppm für amorphe Strukturen aus Magnesium- und Aluminiumphosphaten auf (vgl. mit AS3APF und AS3CP1F, Abb. 22). Nebenpeaks bei -34 ppm und -36 ppm sind $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ als Nebenphase der Synthese des Ausgangsphosphates zuzuordnen [154]. Nach einer Temperaturbehandlung von $T = 200\text{ °C}$ entfällt der schmale Peak bei -7,1 ppm und es sind breite Signale für amorphe Phosphatstrukturen zu erkennen. Es zeigen sich überlagerte Peakzentren bei ca. 4 ppm für $\text{Q}^0(1\text{Mg})$, -1 ppm für $\text{Q}^0(2\text{Mg})$ und -7 ppm für $\text{Q}^0(3\text{Mg})$ sowie analog zu AS3APF und AS3CP1F bei ca. -8 ppm für $\text{Q}^0(1\text{Al})$, -13 ppm für $\text{Q}^0(2\text{Al})$, -18 ppm für $\text{Q}^0(3\text{Al})$ und -29 ppm für $\text{Q}^0(4\text{Al})$ als Aluminiumphosphat-

verbindungen. Untersuchungen des Reinphosphates lassen zudem darauf schließen, dass Signale für amorphes $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei ca. -18 ppm überlagert vorliegen können. Nach $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ sind vermehrt Peaks kristalliner Strukturen zu erkennen, die $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (-13,5 ppm, -18,1 ppm und -19 ppm) sowie $\text{MgH}(\text{PO}_3)_3$ (-8,5 ppm) zuzuordnen sind [154]. Als Hochtemperaturphase ist ein Peak bei 0,3 ppm für $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ sichtbar sowie kleinere Peaks für Aluminium-Magnesium-Orthophosphate [139].

AS3MP2F (Abb. 30d) zeigt ohne Temperatureinfluss einen Hauptpeak bei -7,2 ppm für $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [139]. Bei Temperaturerhöhung ist eine deutliche Amorphisierung zu erkennen. Es liegen breite, sich überlagernde Signale vor, ähnlich zu AS3MP1F, mit Peakzentren bei 4 ppm, -1 ppm und -7 ppm, die $\text{Q}^0(1\text{Mg})$ -, $\text{Q}^0(2\text{Mg})$ - und $\text{Q}^0(3\text{Mg})$ -Strukturen zugeordnet werden können. Ab $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen scharfe Peaks zwischen -12 ppm und -21 ppm für $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Modifikationen, welche bei $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder verschwinden, sowie ein scharfer Peak bei 0,3 ppm für $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und ein Peak bei -28,5 ppm für $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Strukturen [136, 139].

AS3ZPF (Abb. 30e) zeigt einen Hauptpeak bei ca. -18,4 ppm, der $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuzuordnen ist sowie einen Nebenpeak bei ca. -20,6 ppm, der nach erhöhter Temperaturbehandlung in der Intensität zunimmt [67]. Dieser kann als Anhydratphase des $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ interpretiert werden [67]. Bei $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie vermehrt bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich im Bereich von ca. 0 ppm bis ca. -47 ppm breite Signale, zum einen mit einem Peakzentrum bei -39 ppm, welches als amorphes Zirkonium-Diphosphat interpretiert werden kann [155], zum anderen bei -24 ppm. Es ist aufgrund der Peaklage anzunehmen, dass es sich hierbei um amorphe $\text{Q}^0(\text{mZr})$ -Strukturen handelt. RBA-Messungen dieser Probe (vgl. Abb. 29) ließen hier kein ZrO_2 detektieren. Erst ab $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigen sich als Hauptphasen ein scharfer Peak bei 0,4 ppm für $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und ein Peak bei ca. -28 ppm für $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Strukturen [136, 139].

Zusätzlich erfolgten ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen der mit wasserlöslichen Calcium- und Magnesiumphosphat-gebundenen Keramikmassen (Abb. 31). Diese lassen, auch im Vergleich mit AS3APF (vgl. Abb. 22b), Rückschlüsse auf die Aluminiumkoordination der oxidischen und phosphatischen Strukturen zu.

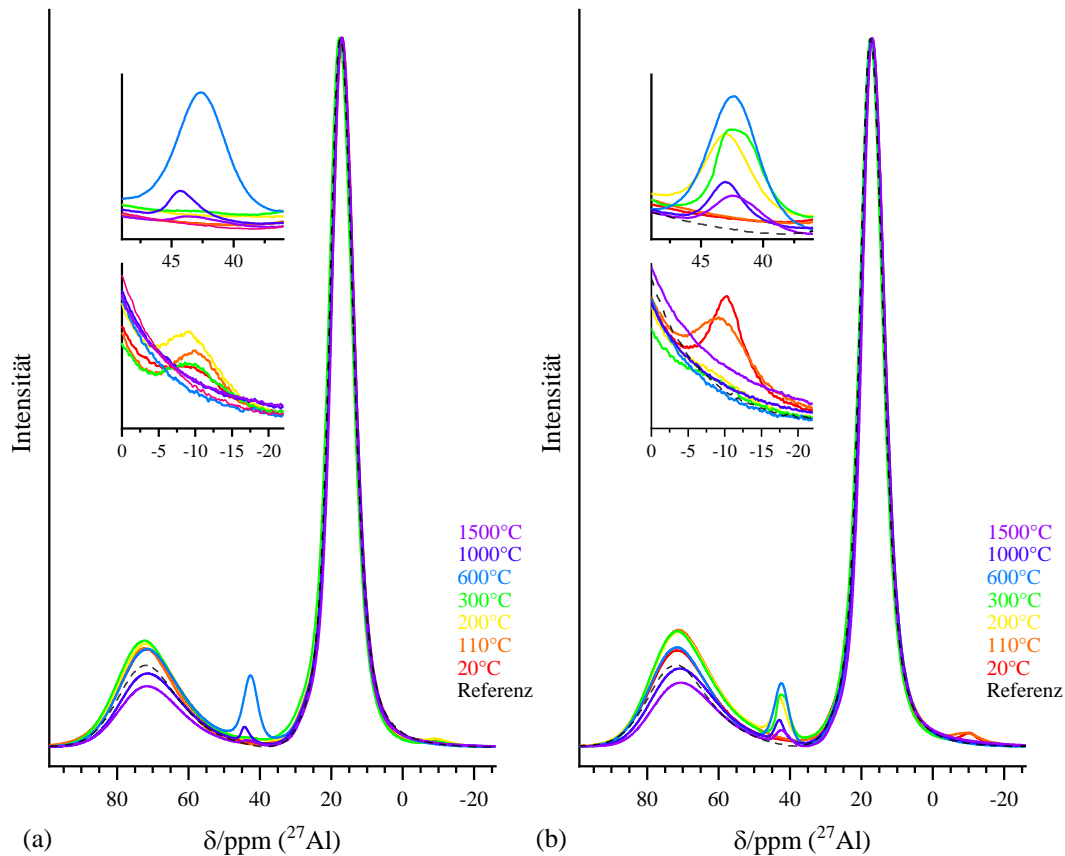


Abbildung 31: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3CP1F und (b) AS3MP1F nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$

Es können Hauptpeaks bei ca. 17 ppm (AlO_6 -Strukturen) und bei 70 ppm (AlO_4 -Strukturen) den Keramikkomponenten Al_2O_3 und MgAl_2O_4 zugewiesen werden [9]. Wenn absolute Intensitäten betrachtet werden, ist ein Intensitätsrückgang von AlO_4 und eine Intensitätssteigerung von AlO_6 ab $T \geq 1000\text{ °C}$ zu erkennen. Des Weiteren sind Peaks zwischen 0 ppm und -20 ppm identifizierbar, die auf Al(OP)_6 -Verbindungen hindeuten, sowie zwischen 50 ppm und 35 ppm für Al(OP)_4 -Verbindungen [39, 49, 134, 135, 141, 142]. Diese Bildung von Aluminiumphosphat-Verbindungen ist für die drei getesteten Keramikzusammensetzungen, die mit wasserlöslichen Phosphaten gebunden sind, erkennbar (vgl. Abb. 22b). Bei $T < 200\text{ °C}$ liegen überwiegend Al(OP)_6 -Strukturen vor, ab $T \geq 200\text{ °C}$ vermehrt Al(OP)_4 -Strukturen. Grundsätzlich könnten auch Al(OP)_5 -Strukturen existieren, die aber aufgrund von Überlagerungen mit den dominanten AlO_6 -Peaks bei ca. 17 ppm nicht eindeutig zu erkennen wären. Auch das Vorhandensein von AlO_5 -Strukturen (Peaklage zwischen 45 ppm und 30 ppm) lässt sich aufgrund von Überlagerungen mit Al(OP)_4 nicht ausschließen. Untersuchungen von Aluminiumoxiden und -phosphaten lassen darauf schließen, dass deren Bildung eher nicht zu erwarten ist [9].

5.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Es erfolgten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Gesamtversätzen der Proben AS3AP und AS3CP2 nach Temperaturbehandlung von $T = 1000\text{ °C}$ und $T = 1500\text{ °C}$. Hierzu wurden Rückstreuielektronen-Bilder der eingebetteten Anschliff-Proben als Übersichtsaufnahme bei 100-facher Vergrößerung sowie als Detailaufnahme bei 500-facher Vergrößerung aufgenommen (Abb. 32-35). Die REM-Aufnahmen geben jeweils die Morphologie (Füllstoffkörner, Bindematrix und Poren) der Probenkörper wieder. Zudem erfolgte sowohl eine qualitative als auch eine semi-quantitative Analyse der Elementverteilung mittels EDX-Elementmapping und EDX-Punktanalysen. Die Positionen der EDX-Punkt- und EDX-Flächen-Analysen (Tab. 7) sind in den REM-Aufnahmen mit Kreuzen und Kreisen markiert.

Nach Temperaturbehandlung von $T = 1000\text{ °C}$ zeigen die Proben (Abb. 32 und 34) splittrige Kornformen mit deutlich sichtbaren Kornkonturen, die nur teilweise ineinander verschmelzen. Das Erscheinungsbild weist auf eine beginnende Versinterung hin. Zwischen den Grobkörnern liegen die Bindematrix und die Porosität. AS3AP weist hierbei im Vergleich zu AS3CP2 eine deutlich erhöhte Porosität mit unregelmäßigen Porenformen auf. Dies beruht auf der geringen Fließfähigkeit von AS3AP (viskose Keramikmasse), weshalb die Probenformung durch Presseinwirkung erfolgen musste. Fließfähige Massen (AS3CP2) zeigen eine geringere Porosität mit kreisrunden Einschlüssen (Gießlunker).

Eine erhöhte Temperaturbehandlung ($T = 1500\text{ °C}$, Abb. 33 und 35) führt in beiden Proben zu einer deutlichen Veränderung des Gefügebildes. Zum einen ist ein Zusammenwachsen der Keramikkörner (Kristallwachstum, Verschmelzen der Korngrenzen) als Versinterung der Keramikmasse zu erkennen. Des Weiteren weisen REM-Aufnahmen eine erhöhte feine Porosität in der Matrix auf, welche ein diskontinuierliches Kornwachstum innerhalb der Bindephase vermuten lässt.

Zusätzlich erlauben EDX-Analysen Rückschlüsse auf die Elementverteilung innerhalb der Keramikgefüge. Allgemein können hierdurch Spinelle von Al_2O_3 -Körnern durch ihren Magnesium-Gehalt unterschieden werden. Helle Bereiche der REM-Aufnahmen lassen sich als Calcium-Verbindungen identifizieren.

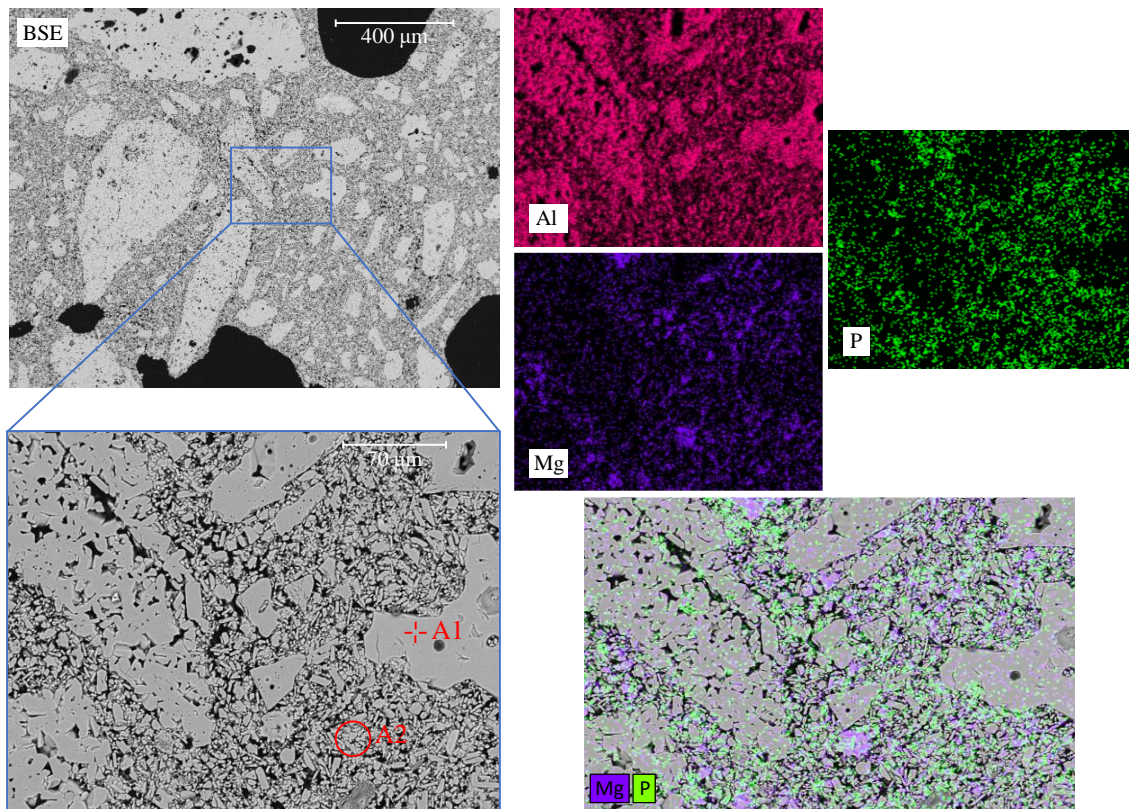


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3AP ($T = 1000\text{ °C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung

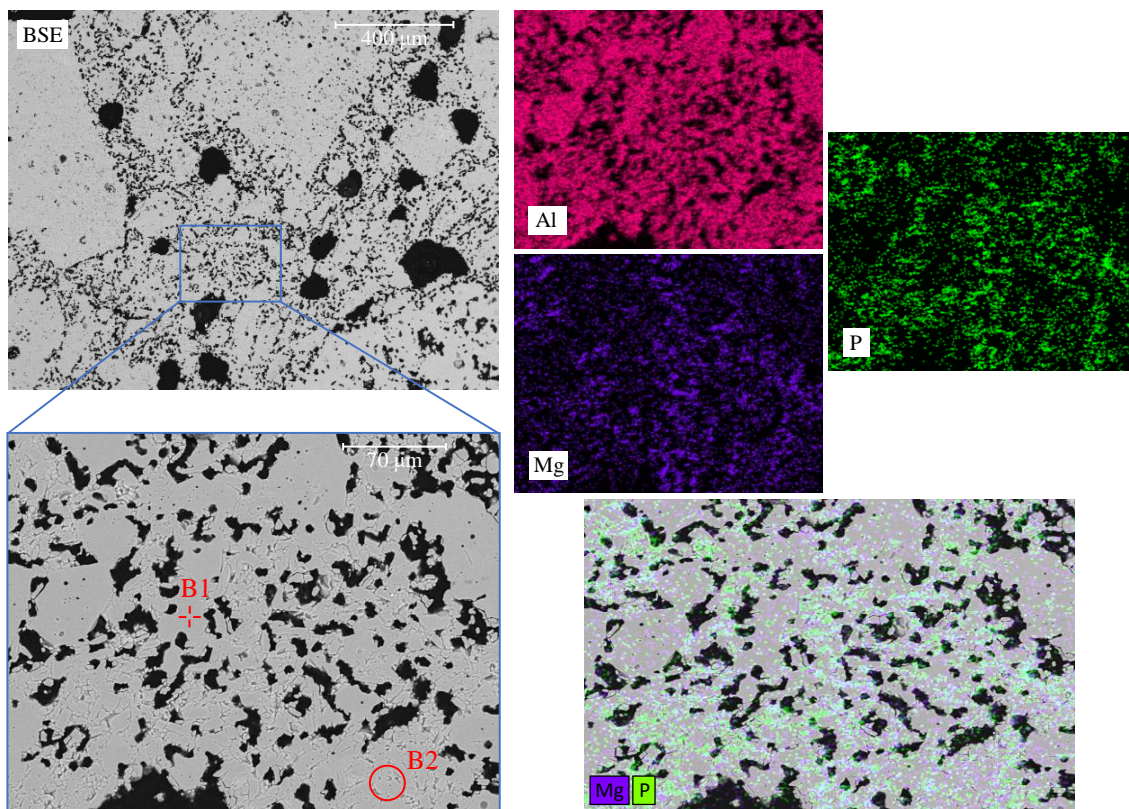


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3AP ($T = 1500\text{ °C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung

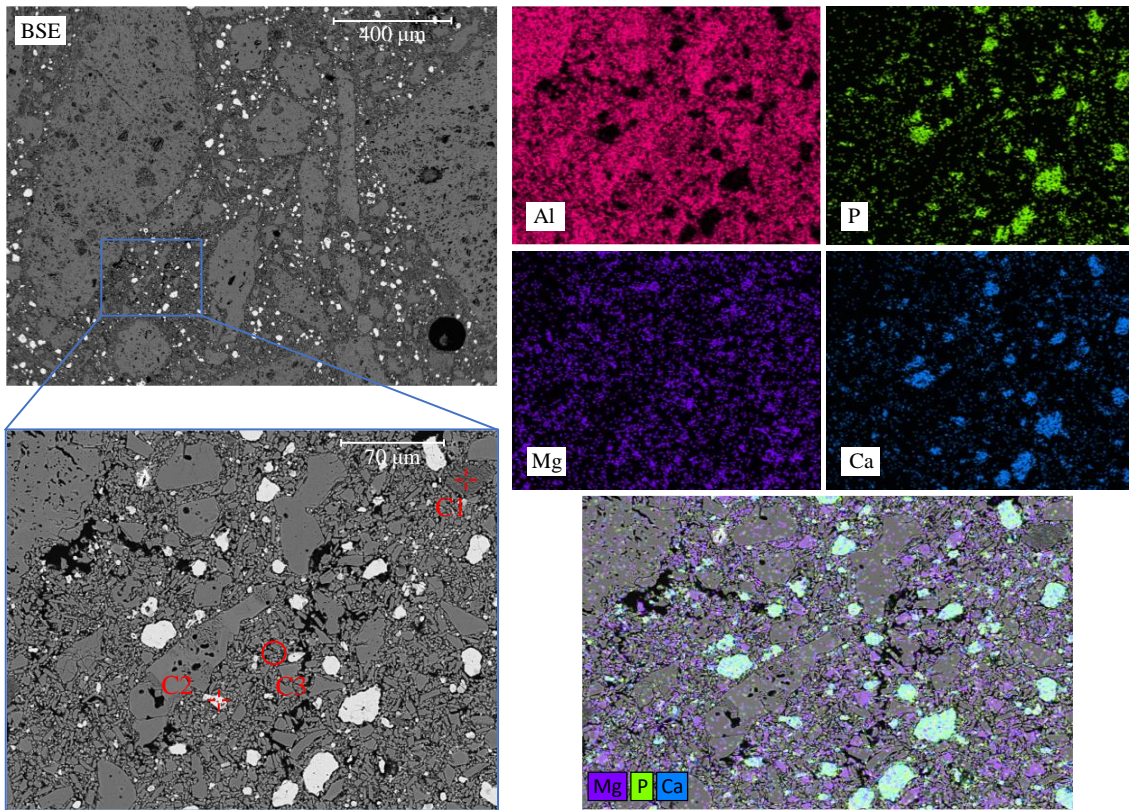


Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3CP2 ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung

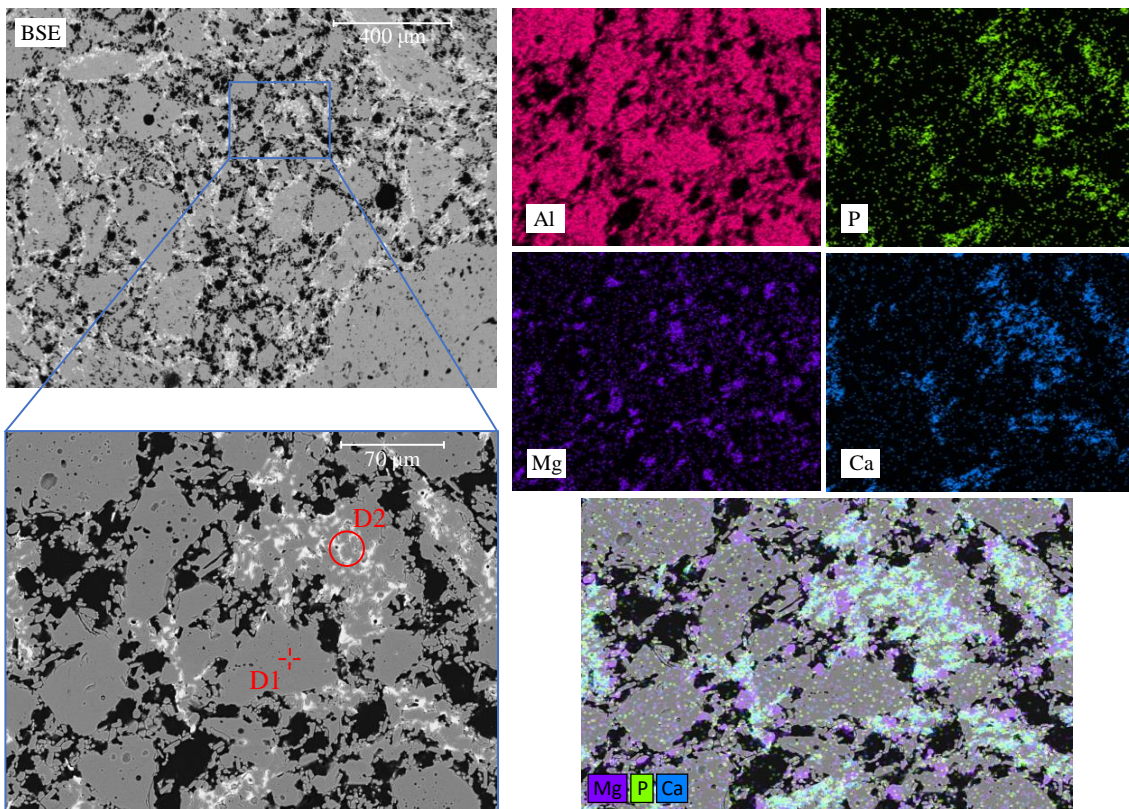


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von AS3CP2 ($T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie EDX-Element-Mapping bei 500-facher Vergrößerung

Tabelle 7: EDX-Analysen der Keramikversätze AS3AP und AS3CP2

Probe	Temperatur- behandlung	Spektrum	Chemische Oxid-Zusammensetzung [norm. wt.-%]			
			Al ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅
AS3AP	1000 °C	A1	99,7	0,3	-	-
		A2	87,8	5,1	-	7,1
	1500 °C	B1	100,0	-	-	-
		B2	88,5	4,1	-	7,4
AS3CP2	1000 °C	C1	100,0	-	-	-
		C2	4,8	4,9	45,6	44,7
		C3	73,4	8,1	9,3	9,2
	1500 °C	D1	100,0	-	-	-
		D2	79,9	2,5	8,0	9,5

EDX-Mappings von AS3AP (T = 1000 °C) zeigen eine gleichmäßige Verteilung des Phosphors in der Bindephase auf. Lediglich vereinzelt sind Bereiche mit erhöhter Phosphorkonzentration zu erkennen. Die Verteilung des Phosphors deutet auf Phosphorverbindungen sowohl mit Aluminium als auch mit Magnesium hin. Eine Temperaturerhöhung (T = 1500 °C) führt zu einer Abnahme der Homogenität der Phosphor-Verteilung. Die Überlagerung der Magnesium- und Phosphor-Mappings zeigt eine zunehmende Ausbildung von Magnesiumphosphat-Verbindungen auf. Es findet demnach ein Übergang von Aluminium- zu Magnesiumphosphaten statt.

Im Vergleich zu AS3AP besitzt AS3CP2 (T = 1000 °C) deutliche Bereiche erhöhter Phosphorkonzentration, die eine inhomogene Verteilung von Calciumphosphat-Verbindungen (Agglomerationen) widerspiegeln. Es können zudem Helligkeitsunterschiede in den Bereichen der Calcium-Verbindungen (klar abzugrenzende weiße und leicht graue Zonen) erkannt werden, die Unterschiede in der Zusammensetzung der Calciumphosphate vermuten lassen. Durch Betrachtung der Überlagerungen der Calcium-, Phosphor- und Magnesium-Mappings ist eine Magnesium-Einlagerung in Calciumphosphat-Strukturen anzunehmen, die in graulichen Zonen resultieren. Zudem deuten die EDX-Mappings lediglich auf einen geringen Anteil an Aluminiumphosphat-Phasen hin. Nach einer Temperaturbehandlung von T = 1500 °C verschwimmen die Calciumphosphat-Korngrenzen innerhalb AS3CP2 deutlich. Der Phosphor wandert in die Körnung des Keramikgefüges und hinterlässt eine feine Porosität innerhalb der Bindematrix. Die Mappings lassen einen erhöhten Magnesium-Anteil innerhalb der

Calciumphosphat-Verbindungen, hervorgerufen durch die Temperaturerhöhung, vermuten.

5.2.3 Mechanisch-physikochemische Analysen

5.2.3.1 Dynamisch-Mechanische Analysen

Abbildung 36 gibt Messkurven von DMA-Untersuchungen wieder, die den Speichermodul E' in Abhängigkeit der Zeit ausdrücken. Der Speichermodul E' wird als Gradmesser zur Beschreibung von Aushärtungs- bzw. Abbindeprozessen (Erhöhung der Materialsteifigkeit) herangezogen [144]. DMA-Ergebnisse der Keramikzusammensetzungen werden überlagert dargestellt.

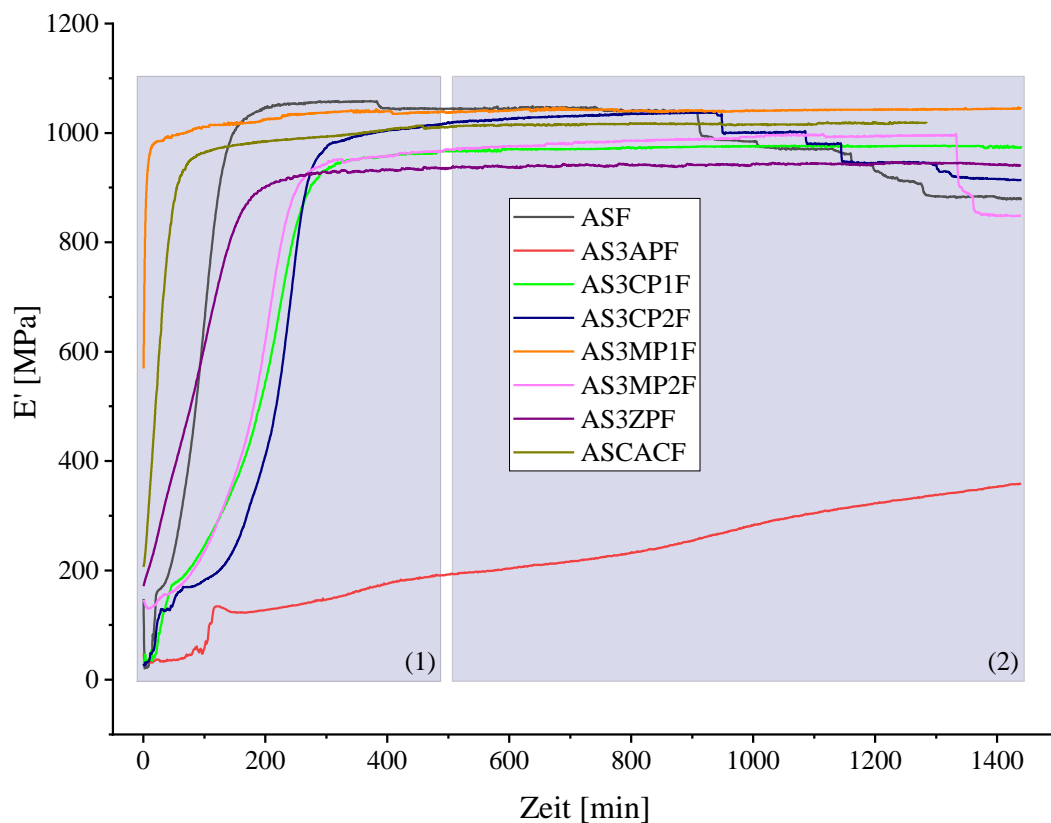


Abbildung 36: Dynamisch-Mechanische Analysen phosphatgebundener Keramikzusammensetzungen

Die Messkurven zeigen jeweils einen vergleichbaren Verlauf des Speichermoduls E' an. Zunächst weisen diese einen starken Anstieg des Speichermoduls E' (in Abb. 36 als Bereich (1) hervorgehoben) bis zu einem Plateau bei Messzeiten von

$20 \text{ min} \leq t \leq 400 \text{ min}$ und abschließend Kurvenverläufe ohne signifikante Änderung des Speichermoduls E^I auf (Bereich (2)). Bei fortgeschrittener Reaktionszeit nach $t \geq 900 \text{ min}$ sind teilweise treppenartige Signalveränderungen zu erkennen, die als Bruch des Messkörpers durch wiederholte Einwirkung des Fühlstempels erklärt werden können (messtechnische Ursachen, nicht materialspezifisch). Die Messkurve des AS3APF unterscheidet sich insofern von den Messkurven der anderen hier untersuchten Materialzusammensetzungen, da zum einen kein steiler Anstieg des Speichermoduls zu erkennen ist, sondern ein langandauernder, stetiger Anstieg erfolgt und zum anderen der E^I -Wert nur etwa ein Drittel der Werte anderer Probenmessungen einnimmt (360 MPa zu ca. 1000 MPa nach $t = 24 \text{ h}$). Die Materialsteifigkeit ist demnach weniger ausgeprägt. Die Masse verweilt in einem hoch-viskosen Zustand. Zudem fällt bezüglich AS3MP1F ein im Vergleich zu den anderen Messkurven rascher Anstieg des Speichermoduls auf. Andere Phosphatbinder verlängern den Aushärtungsprozess im Vergleich zur Referenz (ASF) um bis zu 120 Minuten. ASCACF zeigt im Vergleich zunächst ebenfalls einen Anstieg des Speichermoduls. Doch auch ein zweiter Anstieg nach $t \approx 480 \text{ min}$ ist erkennbar (Hydratationsprozess der hydraulischen Bindung).

Es ist demnach festzustellen, dass das Abbinde- bzw. Aushärteverhalten vom eingesetzten Phosphatbinder in hohem Maße beeinflusst wird. Je nach verwendetem Phosphat kann die Aushärtung beschleunigt oder verlangsamt werden. Reaktionsträge, wasserunlösliche Phosphatbinder zeigen vergleichbare Abbindeverhalten und verlängern die Aushärtung um bis zu 120 min. Wasserlösliche Phosphate hingegen zeigen einen extremeren Einfluss auf das Aushärteverhalten der Keramikmasse, indem die Aushärtung schnell erfolgt (MP1) oder keine Steifigkeit eintritt (AP).

5.2.3.2 Simultane Thermoanalysen

Zur Beurteilung des thermischen Verhaltens der Keramikzusammensetzungen erfolgten Simultane Thermoanalysen (DSC-TGA) in einem Temperaturbereich von $30 \text{ °C} \leq T \leq 1500 \text{ °C}$. Die aufgenommenen Messkurven der DSC-, TGA- und DTGA-Signale in Abhängigkeit der Temperatur sind Abbildung 37 zu entnehmen.

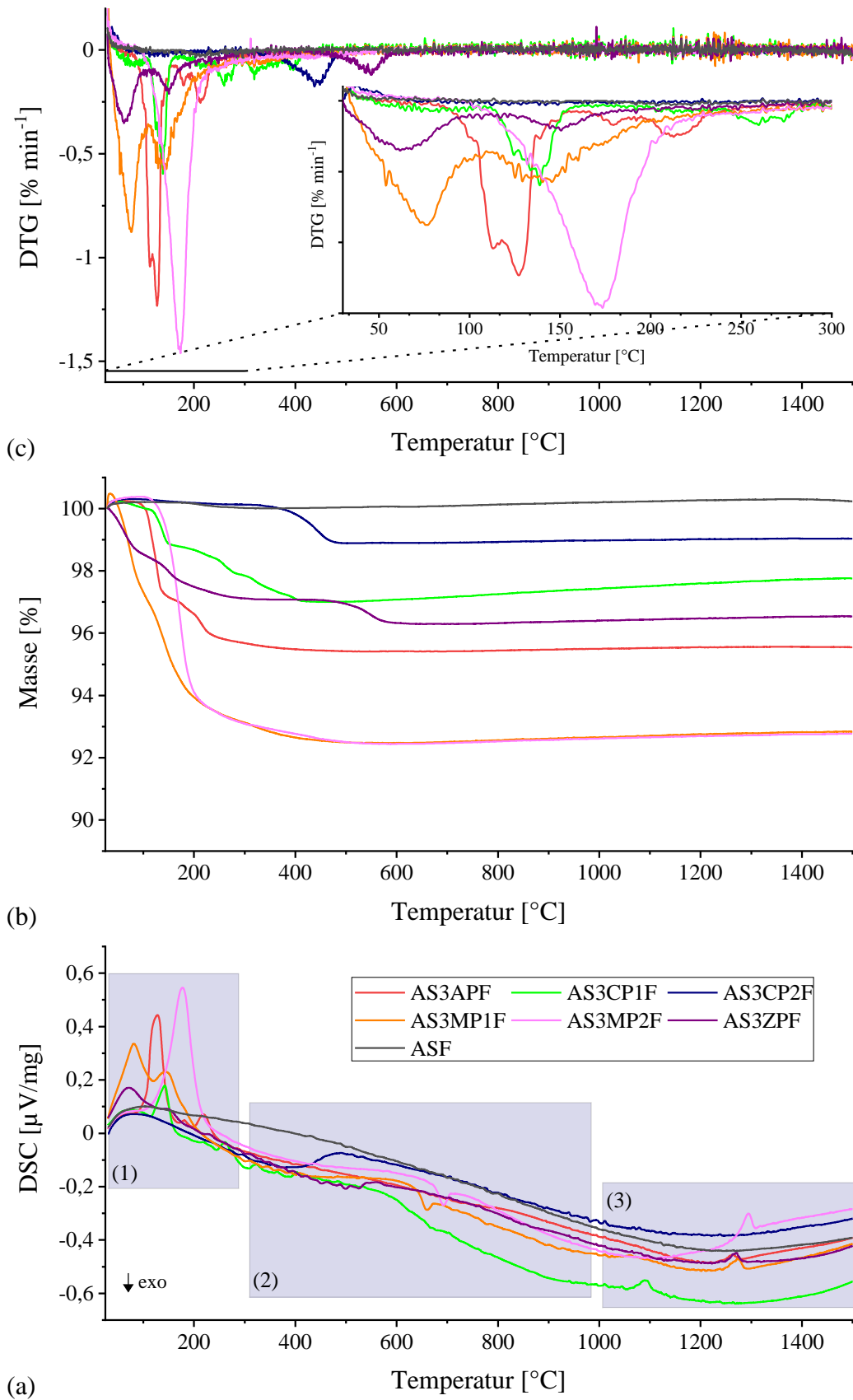


Abbildung 37: Simultane Thermoanalyse phosphatgebundener Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Keramiken: (a) DSC (b) TGA und (c) DTGA

Im Allgemeinen lassen sich die Messkurven anhand ihrer Verläufe in drei Temperaturbereiche kategorisieren:

- (1) Temperaturbereich $30\text{ °C} \leq T \leq 300\text{ °C}$: stark endotherme Ereignisse mit hohem Masseverlust
- (2) Temperaturbereich $300\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$: schwächere endotherme (breite Signale) sowie teilweise exotherme Ereignisse, teils verknüpft mit Masseverlusten
- (3) Temperaturbereich $1000\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$: stark endotherme Anstiege, teilweise überlagert mit weiteren endothermen Ereignissen, ohne detektierbaren Masseverlust

Eine umfangreiche DSC-Segmentierung und aufgenommene Masseverluste der Proben-substanzen sind in den Tabellen 8 und 9 aufgelistet. In Kombination mit RBA- und MAS-NMR-Untersuchungen (Kapitel 5.2.1) können Umwandlungs- und Reaktionsschritte innerhalb der Keramikzusammensetzungen DSC-Signalen zugeordnet werden.

Allgemein können endotherme Ereignisse Entwässerungsprozessen (in Verbindung mit Masseverlusten) und Strukturwechsel der Phosphate zugewiesen werden (Tab. 9). Modifikationswechsel von Diphosphaten sind in der Regel durch exotherme Ereignisse gekennzeichnet. Bei Temperaturen von $T \geq 1000\text{ °C}$ zeigen endotherme Ereignisse entweder Schmelzvorgänge innerhalb der Phosphatphasen (schmale Signale) oder die Versinterung der Probe (Kurvenanstieg) an. Zu erwähnen ist, dass AS3CP2F kein signifikantes DSC-Signal aufweist, welches auf Schmelzvorgänge hinweisen würde.

Tabelle 8: Masseverluste der phosphatgebundenen Hochtemperaturkeramiken

Probe	ASF	AS3APF	AS3CP1F	AS3CP2F	AS3MP1F	AS3MP2F	AS3ZPF
Masseverlust [wt.-%]	-0,1	-4,7	-2,7	-1,3	-7,6	-7,6	-3,6

Tabelle 9: Allgemeines thermisches Verhalten der phosphatgebundenen Keramiken

Probe	Temperaturbereich	DSC-Signal	Strukturumwandlungen
AS3APF	80 °C - 160 °C	stark endotherm, Doppelpeak	$\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O}) + \text{Q}^0(\text{mAl}) \rightarrow \text{Q}^0(4\text{Al}) + \text{Q}^1/\text{Q}^2(\text{mAl})$
	160 °C - 500 °C	endotherm, Peakfolge	
	500 °C - 1200 °C	breit, endotherm	$\text{Q}^n(\text{mAl}) \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Q}^0(\text{Al}, \text{Mg})$
	> 1200 °C	endoth. Anstieg	Sinterung
	1220 °C - 1280 °C	endotherm	Schmelzvorgang
AS3CP1F	110 °C - 160 °C	endotherm	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
	160 °C - 400 °C	endotherm, Peakfolge	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Q}^1/\text{Q}^2 + \gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Q}^0(\text{mAl}) \rightarrow \text{Q}^0(4\text{Al})$
	400 °C - 900 °C	breit, endotherm	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$
	900 °C - 1260 °C	breit, endotherm	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{Q}^0(\text{Al}) \rightarrow \text{Ca}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_6 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
	1050 °C - 1130 °C	endotherm	Schmelzvorgang
	> 1260 °C	endoth. Anstieg	Sinterung
AS3CP2F	310 °C - 520 °C	endotherm	$\text{CaHPO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	500 °C - 950 °C	breit, endotherm	$\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ca}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_6 + \text{Q}^0(4\text{Al})$
	> 1230 °C	endoth. Anstieg	Sinterung
AS3MP1F	40 °C - 230 °C	stark endotherm, Doppelpeak	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Q}^0(\text{Mg})$ $\text{Q}^0(\text{mAl}) \rightarrow \text{Q}^0(4\text{Al})$
	230 °C - 470 °C	endotherm	$\text{Q}^0(\text{Mg}) \rightarrow \text{Q}^1(\text{Mg}) + \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
	470 °C - 950 °C	breit, endotherm	
	600 °C - 690 °C	exotherm	$\text{Q}^1(\text{Mg}) \rightarrow \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	950 °C - 1210 °C	breit, endotherm	$\text{Q}^0(4\text{Al}) \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
	> 1210 °C	endoth. Anstieg	Sinterung
	1240 °C - 1290 °C	endotherm	Schmelzvorgang
AS3MP2F	90 °C - 230 °C	stark endotherm	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Q}^0(\text{Mg})$
	230 °C - 450 °C	endotherm	$\text{Q}^0(\text{Mg}) \rightarrow \text{Q}^1(\text{Mg}) + \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Q}^0(4\text{Al}) + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
	450 °C - 1080 °C	breit, endotherm	
	650 °C - 720 °C	exotherm	$\text{Q}^1(\text{Mg}) \rightarrow \beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	1130 °C - 1220 °C	endotherm	Schmelzvorgänge
	1250 °C - 1310 °C	endotherm	
	> 1150 °C	endoth. Anstieg	Sinterung
AS3ZPF	30 °C - 300 °C	endotherm, Peakfolge	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$;
	480 °C - 620 °C	endotherm	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \rightarrow \text{Q}^0(\text{Zr}) + \text{Q}^1(\text{Zr})$
	620 °C - 850 °C	breit, endotherm	$\text{Q}^0(\text{Zr})/\text{Q}^1(\text{Zr}) \rightarrow \text{Q}^0(4\text{Al}) + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
	850 °C - 1150 °C	breit, endotherm	
	> 1220 °C	endoth. Anstieg	Sinterung
	1230 °C - 1290 °C	endotherm	Schmelzvorgang

5.2.3.3 Längenausdehnung phosphatgebundener Keramiken

Die lineare thermische Ausdehnung der Keramikversätze wurde unter Anwendung der Dilatometrie untersucht, um Auswirkungen des Einsatzes der Phosphatbinder auf das Längenänderungsverhalten der Keramikzusammensetzungen zu analysieren.

Dilatometeraufnahmen als Funktion der relativen Längenänderung (dL/L_0) sowie die zeitliche Ableitung der Längenänderung (dL/dt) sind in Abbildung 38 überlagert dargestellt.

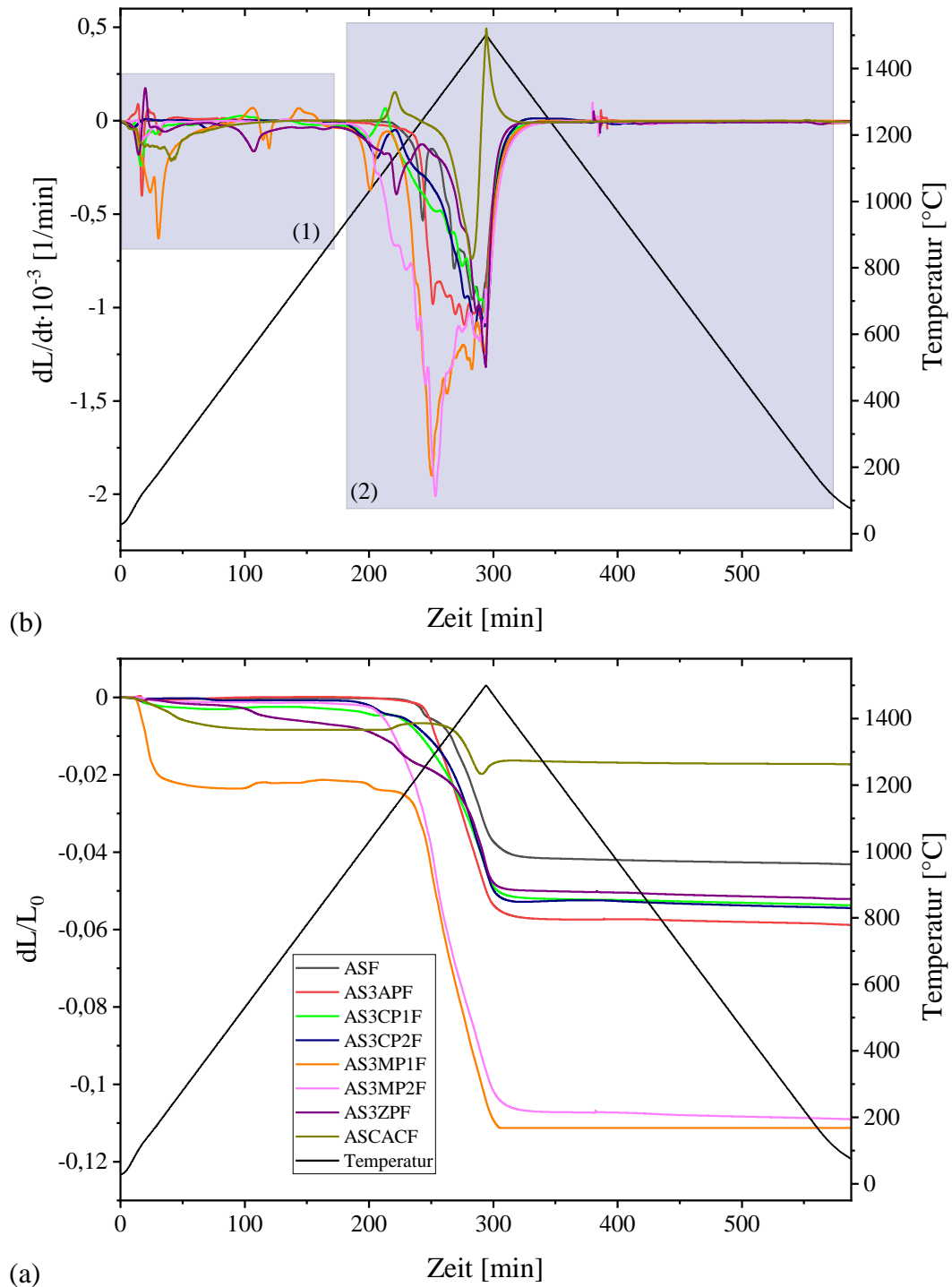


Abbildung 38: Dilatometeraufnahmen der Keramikversätze: (a) relative Längenänderung dL/L_0 (b) zeitliche Ableitung der Längenänderung dL/dt

Zunächst ist festzustellen, dass die Probenkörper bei Wärmezufuhr kontrahieren. Je nach eingesetztem Bindemittel variiert diese Längenkontraktion von 2 % bis 11 %. Die Längenänderungen sind grundsätzlich in zwei Temperaturbereiche einzuteilen:

- (1) Temperaturbereich $30\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$: zumeist schwache Längenkontraktionen, vereinzelt Längenzunahmen
- (2) Temperaturbereich $T > 1000\text{ °C}$ bis Abkühlung: intensive Längenkontraktionen gefolgt von Längenstagnation bei Abkühlung

Durch den Vergleich mit strukturanalytischen Untersuchungen (Kapitel 5.2.1), die temperaturabhängige Umwandlungsprozesse aufdecken, können Längenänderungen mit definierten Phosphatumwandlungen korreliert werden (siehe Tab. 10).

Allgemein erfolgen Längenkontraktionen im Bereich bis $T < 300\text{ °C}$ vor allem durch Kondensationsreaktionen und Entwässerungsprozesse (Dehydratation). Diese Wasserabgabe beschreibt einen wichtigen Prozessschritt des phosphatischen Bindungsverlaufs sowie der Aushärtung von Keramikmassen allgemein. Vor allem Umwandlungen von Hydrogenorthosphaten zu höher-polymerisierten Phosphaten sowie deren Modifikationswechsel verursachen Längenkontraktionen als auch Ausdehnungen des Körpers, die aus Änderungen innerhalb der Struktur- und Modifikationsgeometrien resultieren. Zudem ist die Ausbildung von Magnesiumorthosphatstrukturen ($T \geq 800\text{ °C}$) mit einer geringen Kontraktion verbunden, da die Kristallinität, d.h. die Ordnung innerhalb der Phosphatstruktur, beispielsweise im Vergleich zu amorphen Phosphatstrukturen, zunimmt.

Neben dieser, meist durch Phosphatumwandlungen hervorgerufenen Längenänderungen, wird zudem das Schrumpfverhalten der Keramik bei $T \geq 1000\text{ °C}$ signifikant durch den Einsatz von Phosphatbindern beeinflusst. Ab diesen Temperaturen treten Versinterungsprozesse auf, die mit einer starken Längenkontraktion verbunden sind. Die Ausmaße dieser Längenkontraktion unterscheiden sich in Abhängigkeit vom eingesetzten Phosphat signifikant (Gesamtkontraktionen von ca. 5 % (AS3CP1F) bis ca. 11 % (AS3MP1F)). Generell weisen die Untersuchungen auf ausgeprägte Längenkontraktionen im Vergleich zu Massen ohne Einsatz eines Phosphatbinders hin. Auch im Vergleich zur zementgebundenen Referenzprobe zeigen phosphatgebundene Keramiken eine deutliche, bis zu fünf-fach erhöhte Längenkontraktion. Im Vergleich zu den anderen hier getesteten Keramikversätzen wurde insbesondere bei denen mit Magnesiumphosphaten-gebundenen Keramikmassen eine deutlich stärkere Längenkontraktion identifiziert.

Tabelle 10: Längenänderungen der Keramikkörper bei Aufheiz- und Abkühlvorgang
bis $T = 1500\text{ °C}$

Probe	Temperaturbereich	Längenänderung	Intensität
ASF	30 °C - 120 °C	Abnahme	schwach
	> 1030 °C	Abnahme	stark ges.: -4,3 %
AS3APF	30 °C - 200 °C	Abnahme, Doppelpeak	mittel
	200 °C - 570 °C	Zunahme	schwach
	> 800 °C	Abnahme	stark ges.: -5,9 %
AS3CP1F	30 °C - 150 °C	Abnahme	mittel
	150 °C - 420 °C	Abnahme, Doppelpeak	schwach
	420 °C - 630 °C	Zunahme	schwach
	680 °C - 1030 °C	Abnahme, Doppelpeak	schwach
	1030 °C - 1110 °C	Zunahme	schwach
	> 1110 °C	Abnahme	stark ges.: -5,4 %
AS3CP2F	30 °C - 120 °C	Abnahme	schwach
	290 °C - 480 °C	Abnahme	schwach
	900 °C - 1120 °C	Abnahme	mittel
	> 1120 °C	Abnahme	stark ges.: -5,4 %
AS3MP1F	30 °C - 440 °C	Abnahme, Dreifachpeak	mittel
	440 °C - 580 °C	Zunahme	schwach
	580 °C - 680 °C	Abnahme, Doppelpeak	schwach
	680 °C - 830 °C	Zunahme, Doppelpeak	schwach
	930 °C - 1100 °C	Abnahme	mittel
	> 1100 °C	Abnahme	stark ges.: -11,1 %
AS3MP2F	80 °C - 220 °C	Abnahme, Doppelpeak	schwach
	350 °C - 580 °C	Zunahme	schwach
	640 °C - 780 °C	Zunahme	schwach
	780 °C - 930 °C	Abnahme	schwach
	> 930 °C	Abnahme	stark ges.: -10,9 %
AS3ZPF	30 °C - 120 °C	Abnahme	schwach
	120 °C - 160 °C	Zunahme	schwach
	160 °C - 380 °C	Abnahme	schwach
	380 °C - 700 °C	Abnahme	mittel
	700 °C - 900 °C	Abnahme, Doppelpeak	schwach
	900 °C - 1230 °C	Abnahme, Doppelpeak	mittel
	> 1230 °C	Abnahme	stark ges.: -5,2 %
ASCACF	30 °C - 730 °C	Abnahme, Peaküberlagerungen	mittel
	1030 °C - 1230 °C	Zunahme, Doppelpeak	mittel
	> 1230 °C	Abnahme	stark
	Abkühlung	Zunahme	mittel ges.: - 1,7 %

5.2.3.4 Biegefestigkeitsuntersuchungen

Die Kaltbiegefestigkeiten $\sigma(F)$ der Probenriegel wurde innerhalb einer Dreifach-Bestimmung getestet. Die Messwerte werden im Anhang tabellarisch aufgelistet (Anhang A.10). In Abbildung 39 werden jeweils Mittelwerte der Testergebnisse einer Temperaturstufe angezeigt. Die Standardabweichung der Messergebnisse liegt im Mittel bei $\sigma_x \approx 6\%$. Messergebnisse einer Probenreihe (jeweils gekennzeichnet mit einem Symbol) werden zur besseren Sichtbarkeit der Ergebnisse mit einer Linie verbunden.

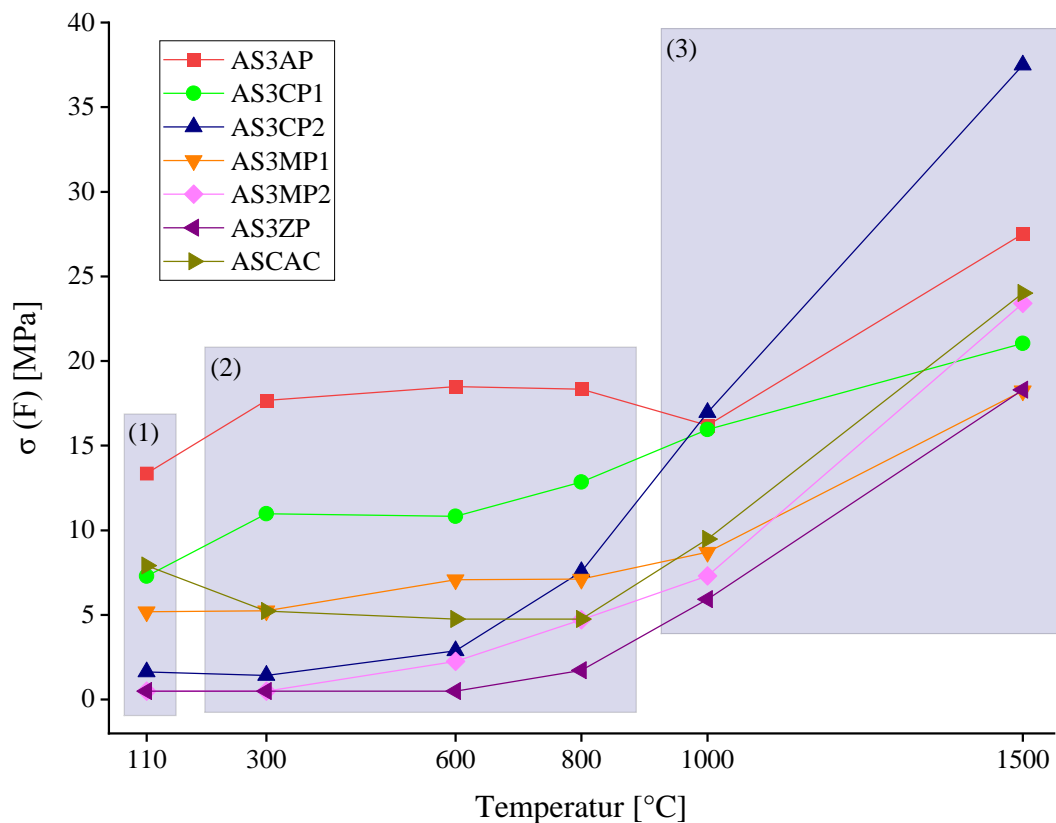


Abbildung 39: Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen mittels Dreipunktbiegung

Grundsätzlich zeigen die Messungen eine Erhöhung der Kaltbiegefestigkeiten bei steigendem Temperatureinfluss. Die Messwerte werden kategorisiert in:

- (1) Anfangsfestigkeit nach Trocknung bei $T = 110\text{ °C}$: Messwerte unterscheiden sich stark - Zu unterscheiden sind Probenkörper, die mit wasserlöslichen Phosphaten gebunden wurden (hohe Kraftereinwirkung zum Bruch notwendig, bis zu 14 MPa), und jene, die mit wasserunlöslichen Phosphaten gebunden wurden (geringe Anfangsfestigkeit).

- (2) Temperaturbereich $110\text{ °C} < T \leq 800\text{ °C}$: Nach erhöhtem Temperatureinfluss zeigen AS3AP, AS3CP1 und AS3MP1 eine Erhöhung der $\sigma(F)$ -Werte sowie eine anschließende Stagnation, wobei $\sigma(F, AP) > \sigma(F, CP1) > \sigma(F, MP1)$. Ab $T = 600\text{ °C}$ zeigen auch die mit wasserunlöslichen Phosphaten gebundenen Keramikproben eine Zunahme der zum Bruch benötigten Kraffteinwirkung.
- (3) Temperaturbereich $1000\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$: Grundsätzlich zeigt sich nochmals eine deutliche Erhöhung der Kaltbiegefestigkeiten. Auch bei den mit wasserlöslichen Phosphaten gebundenen Keramiken ist ein intensiver Anstieg der Kaltbiegefestigkeiten zu erkennen. AS3CP2 zeigt den höchsten Wert mit $\sigma(F) = 38\text{ MPa}$, AS3MP1 und AS3ZP die geringsten mit $\sigma(F) \approx 18\text{ MPa}$.

Zu erwähnen ist zudem eine leichte Festigkeitserniedrigung bei AS3AP zwischen $800\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$ von ca. 2 MPa. Zudem zeigt ASCAC bei $110\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$ einen Festigkeitseinbruch von ca. 8 MPa nach ca. 5 MPa. Im Vergleich zu ASCAC zeigt AS3APF bei $110\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$ bis zu dreimal höhere Festigkeitswerte.

Es ist festzuhalten, dass sich allgemein Festigkeitsentwicklungen der Keramiken bei Temperaturerhöhung sowie die absoluten Festigkeitsendwerte ($T = 1500\text{ °C}$) in Abhängigkeit des eingesetzten Phosphats unterscheiden. Die Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen können unter Einbezug der strukturanalytischen Ergebnisse (Kapitel 5.2.1) ausgewertet werden.

Phosphatbinder mit hoher Phosphataktivität (Wasserlöslichkeit) realisieren ein hohes Niveau der Anfangsfestigkeiten (Initialisierungsphase), da diese auf der Ausbildung einer Phosphatbindung durch chemische Reaktion sowie durch Adhäsionsphänomene und Kondensationsprozesse beruht. Deshalb zeigen Keramikzusammensetzungen auf Basis wasserunlöslicher Phosphatbinder nur geringe Anfangsfestigkeiten. AS3APF zeigt hierbei die höchste Anfangsfestigkeit aufgrund der erhöhten Binderlöslichkeit des Aluminiumphosphats im Vergleich zu den anderen hier getesteten Phosphatbindern. AS3MP1 weist im Vergleich zu AS3CP1 trotz höherer Wasserlöslichkeit des Phosphates leicht geringere Festigkeitswerte auf, da die Säure-Base-Reaktion bei Einsatz des Magnesiumphosphates unter rascher Ausbildung von AlPO_4 und demnach geringerer Verknüpfung zu Keramikoxiden erfolgt. Im Vergleich mit der zementgebundenen Keramikzusammensetzung bilden AS3MP1 und AS3CP1 ähnliche Anfangsfestigkeiten aus. AS3AP übertrifft diese jedoch deutlich mit einer ca. um das Zweifache höheren Festigkeit im Vergleich zu ASCAC.

Die mit wasserlöslichen Phosphaten gebundenen Keramikversätze zeigen bei Temperaturerhöhung bis $T \leq 800 \text{ °C}$ (Vernetzungsphase) einen Anstieg der Festigkeitswerte um bis zu 75 %. Die Untersuchungen der Strukturentwicklungen innerhalb der phosphatischen Bindephase decken in diesem Temperaturbereich eine zunehmende Vernetzung der Bindestruktur durch Kondensationsreaktionen auf. Eine vermehrte Ausbildung von $Q^0(3,4Al)$ und $Q^{1,2}(1,2Al)$ unter Abbau der hydroxylierten Phosphatverbindungen resultiert demnach in einer Festigkeitssteigerung.

ASCAC zeigt bei Temperaturen von $300 \text{ °C} \leq T \leq 800 \text{ °C}$ ein für zementgebundene Erzeugnisse typisches Festigkeitsloch, was auf Brüche innerhalb der hydraulischen Bindestruktur hinweist [32]. Ein Festigkeitseinbruch ist beim Einsatz von Phosphaten hier nicht festzustellen.

Ab $T \geq 600 \text{ °C}$ spiegeln Biegefestigkeitsversuche auch beim Einsatz von wasserunlöslichen Phosphatbindern Festigkeitssteigerungen der Keramikversätze wider. Ab diesen Temperaturen wurden Strukturwechsel der hier vorzufindenden Phosphate teilweise zu Aluminiumphosphaten innerhalb von temperaturinduzierten Festkörperreaktionen mit den Keramikoxiden analytisch nachgewiesen.

Ab $T \geq 1000 \text{ °C}$ (Hochtemperaturphase) sind signifikante Festigkeitssteigerungen aller getesteten Materialproben festzustellen, die auf Versinterungsprozesse zurückzuführen sind. Die Versinterung von Materialzusammensetzungen geht mit der Ausbildung starker Bindungskräfte einher, die die Festigkeit des Probenkörpers deutlich erhöht.

Bei Betrachtung der Festigkeitswerte nach Temperaturbehandlungen von $T = 1500 \text{ °C}$ ist festzustellen, dass entgegen der Beobachtungen von Anfangsfestigkeitswerten hier nun den mit wasserunlöslichen Phosphaten gebundenen Keramikzusammensetzungen höhere Festigkeitswerte zuzuordnen sind. AS3CP2 und AS3MP2 zeigen höhere Festigkeitswerte als AS3CP1 und AS3MP1 (mit $\sigma(F, CP2) = 37 \text{ MPa}$ zu $\sigma(F, CP1) = 21 \text{ MPa}$ sowie $\sigma(F, MP2) = 23 \text{ MPa}$ zu $\sigma(F, MP) = 18 \text{ MPa}$). Diese Festigkeitsunterschiede stehen im Zusammenhang mit dem Umwandlungsgrad der Phosphatphasen zu Magnesium-haltigen Phosphatstrukturen. Strukturanalytisch wurde die teilweise Umwandlung der vorliegenden Phosphatstrukturen zu Magnesiumphosphaten durch Reaktionen mit Spinell-Komponenten nachgewiesen (teilweise Abbau von Aluminiumphosphaten). RBA-Untersuchungen decken auf, dass bei AS3CP2 und AS3MP2 eine Umwandlung der Spinell-Strukturen zu Magnesiumphosphaten nur zu einem deutlich geringeren Maße erfolgen als bei AS3CP1 und AS3MP1. Der teilweise Erhalt der Spinell-Komponenten sowie die reduzierte Ausbildung von Magnesiumphosphaten resultieren in einer erhöhten

Einstellung der Festigkeit. Gleichbedeutend begründet der Abbau der Aluminiumphosphate unter Ausbildung von Magnesiumphosphaten bei AS3AP zwischen $800\text{ °C} < T \leq 1000\text{ °C}$ die leichte Festigkeitsreduzierung.

5.2.4 Bindestrukturen innerhalb phosphatgebundener Keramikversätze

Innerhalb dieses Kapitels werden die strukturanalytischen Untersuchungen der phosphatgebundenen Keramikversätze qualitativ und quantitativ ausgewertet und hierauf aufbauend Reaktionsabfolgen erstellt, die Bindemechanismen innerhalb der Keramikmassen definieren. Zur Bewertung der Bindewirkung fließen zusätzlich Ergebnisse der mechanisch-physikochemischen Untersuchungen ein. Es erfolgt zunächst eine Betrachtung der Aluminiumphosphat-gebundenen Probensysteme. Durch anschließende Auswertung der Phasenentwicklungen von Keramiken bei Einsatz alternativer Phosphatbinder werden übergeordnete Bindemechanismen erschlossen.

Auf Grundlage der strukturellen Untersuchungen des Probensystems AS3APF nach Temperatureinfluss von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$ (vgl. Abb. 20 und 22) kann eine grundsätzliche Reaktionsabfolge definiert werden, die das thermische Umwandlungsverhalten der phosphatischen Komponenten innerhalb der Bindephase der mit Aluminiumphosphat-gebundenen Keramikzusammensetzung beschreibt (Abb. 40). Diese werden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Bindewirkung ausgewertet. Es konnten Q^0 -, Q^1 - sowie Q^2 -Spezies als Interphasen identifiziert werden.

Zunächst liefert der Vergleich struktureller Untersuchungen des reinen Phosphatbinders (AP) mit dem Umwandlungsverhalten des Phosphatbinders in seiner Anwendung innerhalb der Keramikzusammensetzung (AS3APF, vgl. Abb. 13 und Abb. 22), dass hierbei grundsätzlich deutliche Unterschiede in den Reaktionsabfolgen zu erkennen sind. Zwar zeigen die Strukturuntersuchungen des reinen Phosphates und auch der Phosphate innerhalb der Keramikmasse jeweils eine Polymerisationsneigung. Jedoch wandelt der reine Binder sich zu deutlich höher-polymerisierten und meist kristallinen Strukturen um. Hingegen zeigt AS3APF zumeist amorphe Phosphatphasen mit einem niedrigen Polymerisationsgrad auf. Da die vermehrte Bildung nicht-kristalliner Strukturen und die Reaktionsabfolge allgemein für reines AP nicht charakteristisch ist, deutet dies auf Reaktionen des Phosphates mit Keramikbestandteilen hin, welche folgend genauer ausgewertet werden.

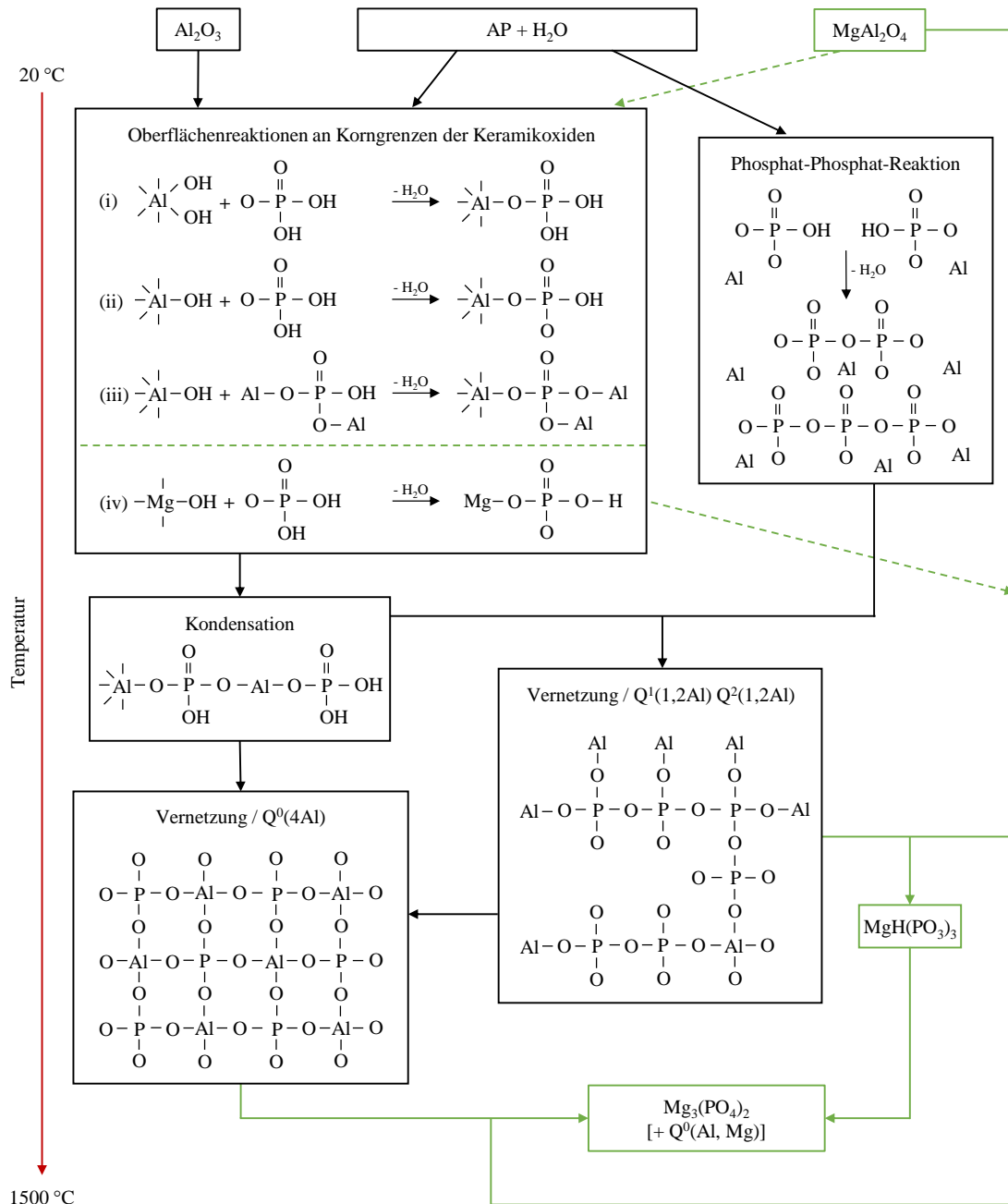


Abbildung 40: Phaseevaluationsschema der Aluminiumphosphat-gebundenen Keramikzusammensetzung AS3APF

Durch Wasserzugabe liegt neben hydratisierten Aluminium-Hydrogenphosphaten ein Teil des Phosphats frei in gelöster Form vor. Es treten chemische Reaktionen dieser aktiven phosphorsauren Phasen an den Oberflächen der Keramikkörner zumeist über Al-O-H bereits bei Raumtemperatur auf. Dieser Austausch von Oberflächen-Hydroxylgruppen mit Phosphationen kann als Absorptionsprozess interpretiert werden. Bereits bei Raumtemperatur lagern sich amorphe Phosphatstrukturen innerhalb der Bindephase an. Dies stellt die Ausbildung von vernetzten Aluminiumphosphaten dar.

Hydratisierte Aluminium-Hydrogenphosphate können nach geringer Temperaturerhöhung ebenfalls Reaktionen an den Oberflächen der Keramikkörner eingehen.

Unmittelbar nachfolgend zur beschriebenen Initialisierung treten durch thermische Behandlungen Kondensations- und Vernetzungsreaktionen innerhalb der Phosphatstrukturen auf. Bei erhöhtem Temperatureinfluss besonders bei Temperaturen von $110\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$ konsolidieren Aluminiumphosphate durch schrittweise Substitution von P-O-H mit P-O-Al zu verzweigten Netzwerken über Al-O-P-O-Al-Verbindungen. Es wurde durch RBA- und MAS-NMR-Untersuchungen analytisch belegt, dass die Verzweigung der Aluminiumphosphat-Strukturen innerhalb der Bindephase temperaturinduziert gesteigert wird: Es bilden sich vermehrt $Q^0(3,4Al)$ -Einheiten über P-O-Al-Verknüpfungen aus. Abbildung 41 gibt ein allgemeines Reaktionsschema als Umwandlung eines Aluminiumhydrogenphosphats mit Al_2O_3 zu Orthophosphatstrukturen an. Als Interphasen der Umwandlung wurden hydroxylierte Q^0 -Einheiten unterschiedlicher Konnektivität identifiziert.

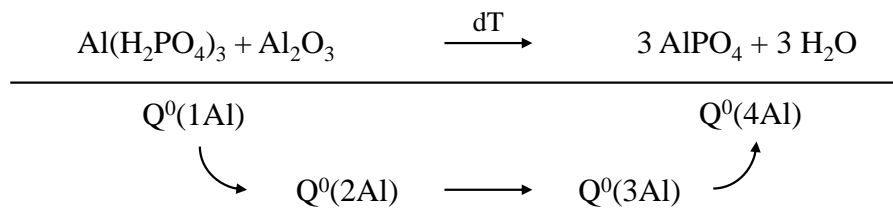


Abbildung 41: Reaktionsschema der Umwandlung eines Aluminiumhydrogenphosphates über Q^0 -Interphasen erhöhter Al-O-P-Konnektivität

Der als Kondensation charakterisierte Reaktionsverlauf von hydroxylierten Phosphatstrukturen wird als ein kontinuierlicher Umwandlungsprozess interpretiert. Das sich ausbildende dreidimensional-verzweigte Netzwerk aus Phosphatstrukturen erhöht die Vernetzung bzw. den Verzweigungsgrad der Phosphatphasen zwischen den Keramikkomponenten innerhalb der Bindephase. Dieser Übergang von hydroxylierten Aluminiumphosphaten zu höher verzweigten Strukturen wurde darüber hinaus durch Simultane Thermoanalysen als Entwässerungen aufgezeigt. CP-MAS-NMR-Untersuchungen identifizieren diese Entwässerungsprozesse zudem als Umwandlung der hydratisierten und hydroxylierten Phosphatstrukturen zu überwiegend Proton-freien Phosphatstrukturen (vgl. Abb. 22). RBA- und ^{31}P -NMR-Ergebnisse zeigen eine hohe Unstrukturiertheit der phosphatischen Interphasen dieses Netzwerks. ^{31}P -NMR-Peaks der $Q^0(4Al)$ -Strukturen sind deutlich breiter als die kristalliner Phosphate. Diffraktogramme

liefern jeweils nur einen breiten Reflex für $Q^0(4Al)$ -Strukturen. Kristallines $AlPO_4$ weist im Unterschied mehrere schmale Reflexe auf.

^{27}Al -MAS-NMR-Ergebnisse (vgl. Abb. 22b) zeigen zudem ein Wechselverhalten in der Koordination des Aluminiums auf. Ein erhöhter Temperatureinfluss führt zu einer kontinuierlichen Umkoordination von $Al(OP)_6$ - zu $Al(OP)_4$ -Strukturen bei $T \approx 200$ °C. $Al(OP)_6$ -Verbindungen mit einer hohen Koordinationszahl (KZ = 6; $T < 200$ °C) zeigen eine geringere Neigung bzw. ein geringeres Potential flexibel Strukturen mit Polyedern zu bilden. Hingegen können $Al(OP)_4$ -Strukturen mit einer niedrigeren Koordinationszahl (KZ = 4; $T \geq 200$ °C) variabel Strukturen aus vernetzten Polyedern ausbilden. Auch diese Untersuchungsergebnisse identifiziert demnach eine Steigerung des Vernetzungsgrads innerhalb der Phosphatstrukturen bei Temperaturerhöhung.

Simultan finden Polymerisationen von Phosphatgruppen zu höher kondensierten Polyphosphaten statt. Es bilden sich über P-O-P hoch-verzweigte Strukturen aus. Überwiegend handelt es sich hierbei um unstrukturierte $Q^1(1,2Al)$ - und $Q^2(1,2Al)$ -Verbindungen, welche sich innerhalb der Aluminiumphosphat-Bindephase integrieren und vernetzen. Der Anteil an P-O-P-Strukturen innerhalb der Phosphatphase von AS3APF liegt bei bis zu 30 wt.-% (Tab. 11).

Temperaturen ab $T = 600$ °C führen zu einer Reaktion des Phosphates mit Magnesiumoxiden der $MgAl_2O_4$ -Keramikbestandteile unter Ausbildung von $MgH(PO_3)_3$ sowie ab $T = 1000$ °C zu $Mg_3(PO_4)_2$ und weiteren $Q^0(Al,Mg)$ -Strukturen. Diese Umwandlungsprozesse begründen den mit MAS-NMR- (vgl. Abb. 22) und RBA-Untersuchungen (vgl. Abb. 20) aufgezeigten Abbau der Spinell-Struktur sowie die Erhöhung der Al_2O_3 -Intensität. Die Verschiebungen der Magnesium-Aluminat-Spinell-Reflexe bei $T = 1000$ °C können durch das sukzessive Abtrennen des Magnesiums aus der Spinell-Struktur zu Aluminium-reichen Spinell-Verbindungen begründet werden [160]. Dieser Vorgang ist als teilweise Depolymerisierung des Aluminiumphosphat-Netzwerks zur hauptsächlich kristallinen Phosphat-Sinterphase zu verstehen. Die Umwandlung erfolgt bis zur Sättigung des räumlich zugänglichen Magnesiums. Restliche Phosphate liegen weiter als Aluminiumphosphat, meist $Q^0(4Al)$, vor.

Das Einbringen eines grobkörnigeren Füllmaterials in die Probe (vgl. AS3AP und AS3APF, Abb. 23a) verändert die Phasenbildung kaum. Dies belegt, dass feinkörnige Bestandteile als aktive Bindungskomponenten agieren, Grobkörner jedoch reaktions-träger sind. Eine geringere spezifische Oberfläche der Keramikkörner bewirkt eine

geringere Reaktivität innerhalb der Keramikzusammensetzung. Der Reaktionsverlauf ist zudem etwas abgeschwächt, da Grobkörner die Prozesswärme vermehrt aufnehmen, weshalb bei niedrigen Temperaturen Phosphatphasen eine etwas geringere Kristallinität aufzeigen. Der Depolymerisierungsprozess der Aluminiumphosphat-Struktur ist leicht verändert, indem Aluminium-Diphosphate im Gegensatz zu $\text{MgH}(\text{PO}_3)_3$ als Abbauprodukt bevorzugt entstehen. Lokal stehen hier bevorzugt Aluminium-Oxide als Reaktionspartner des Phosphates zur Verfügung.

Das Erhöhen des Phosphatgehalts (vgl. AS3APF und AS5APF, Abb. 23b) führt zur vermehrten Bildung von P-O-P-Verknüpfungen, wie sie z. B. in $\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7)$, $\text{Q}^1(1,2\text{Al})$ oder $\text{Q}^2(1,2\text{Al})$ vorzufinden sind. Tabelle 11 gibt die quantitative Zusammensetzung von AS3APF und AS5APF in einem Temperaturbereich von $200\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$ wieder. Die quantitativen Bestimmungen basieren auf Peak-Entfaltungen der NMR-Signale der Abbildungen 22 und 23 (Gauß-Form).

Tabelle 11: Zusammensetzung phosphatischer Phasen der Aluminiumphosphatgebundenen Probenversätze AS3APF und AS5APF nach Temperaturbehandlungen von $200\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$

Phosphat-spezies	^{31}P Peak-zentrum [ppm]	AS3APF ^{31}P Signalfläche [%]			AS5APF ^{31}P Signalfläche [%]		
		200 °C	300 °C	600 °C	200 °C	300 °C	600 °C
$\text{Q}^0(0\text{Al})$	+2	1	< 1	< 1	2	< 1	< 1
$\text{Q}^0(1\text{Al})$	-8	3	3	< 1	6	2	1
$\text{Q}^0(2\text{Al})$	-13	6	5	3	13	4	2
$\text{Q}^0(3\text{Al})$	-18	24	13	6	23	11	10
$\text{Q}^0(4\text{Al})$	-28	35	45	60	23	31	50
$\text{Q}^1(0\text{Al})$	-2	1	< 1	5	< 1	< 1	< 1
$\text{Q}^1(1,2\text{Al})$	-7; -14; -19	5	4	9	9	12	15
$\text{Q}^2(1,2\text{Al})$	-33; -45	16	20	7	7	34	16
weitere / kristallin		9	9	9	17	6	6
ges.		100	99	99	100	100	100

Es liegen bei $T \leq 600\text{ °C}$ deutlich weniger $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Strukturen innerhalb AS5APF vor. Die Bildung einer $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -dominanten Phosphatphase ist demnach verzögert. Die

Ausbildung von P-O-P-Verknüpfungen ist bevorzugt, da mehr Phosphat für Vernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen. Zudem erfolgt die Depolymerisierung vermehrt über Aluminium- und weniger über Magnesiumphosphate. Dies kann durch die erhöhte Konzentration an Aluminium in der Bindephase aufgrund des vermehrten Einbringens des Aluminiumphosphat-Binders erklärt werden. Innerhalb der Hochtemperaturstruktur bleibt neben $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ deutlich mehr $\text{Q}^0(4\text{Al})$ bei AS5APF erhalten, da ein Großteil des Magnesiums des Spinells bereits zu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ reagiert ist.

Untersuchungen von gealterten Proben (sechs Monate, vgl. AS3APF und AS3AlF6M, Abb. 23c) zeigen, dass der Anteil hydroxylierter Phosphatstrukturen unter Verminderung des $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Anteils bei $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt. Dies lässt auf Rehydroxylierungsprozesse schließen, die einen hygroskopischen Charakter der Aluminiumphosphat-haltigen Bindephase bei $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufdecken.

Auswertungen der Untersuchungsreihen mit verändertem Spinell-Anteil (vgl. A3APF mit AS3APF und A2S3APF, Abb. 24) ergeben, dass das Materialsystem ohne Spinell-Zusatz grundsätzlich eine ähnliche Phasenentwicklung im Vergleich zu AS3APF mit Ausbildung eines räumlich-ausgeprägten Aluminiumphosphat-Bindenetzwerks zeigt. Jedoch gibt der Vergleich von strukturanalytischen Untersuchungen bei Temperaturerhöhung bis $T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ eine signifikante Reduzierung der Ausbildung von polymerisierten Aluminiumphosphatstrukturen als $\text{Q}^1(\text{mAl})$ - und $\text{Q}^2(\text{mAl})$ -Struktureinheiten in Abhängigkeit der Spinell-Konzentration wieder. ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen von A3APF zeigen beispielweise bei $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ als Hauptphosphatphase P-O-P-verknüpfte $\text{Q}^2(\text{mAl})$ -Einheiten (55 wt.-% der Phosphatphasen). Im Vergleich hierzu zeigt A2S3APF hingegen lediglich 5 wt.-% an $\text{Q}^2(\text{mAl})$ -Einheiten. Die Polymerisationsneigung innerhalb des Aluminiumphosphat-Netzwerks über P-O-P-Verbindungen wird demnach bei Zusatz von Spinell stark reduziert.

Darüber hinaus ergibt die Auswertung der Hochtemperatur-Phasenausbildung des Keramiksystems ohne Magnesiumoxid-Verbindungen, dass Aluminium-Orthophosphat als stabile Phosphatphase bei $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ vorliegt. Mit steigender Temperatur nimmt die Kristallinität dieser Phase zu. AlPO_4 stabilisiert sich hierbei unter Depolymerisierungsprozessen der $\text{Q}^1(\text{mAl})$ - und $\text{Q}^2(\text{mAl})$ -Strukturen sowie innerhalb von Kondensationsreaktionen hydroxylierter Q^0 -Strukturen aus. Bei Zugabe von MgO-haltigen Komponenten und einer Temperaturbehandlung von $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ist hingegen ein Abbau des Aluminiumphosphat-Netzwerks unter Ausbildung von Magnesiumphosphaten und

dessen Misch-Orthophosphatverbindungen mit Aluminium zu erkennen. Die Umwandlung zu Magnesiumphosphaten erfolgt unter Abbau der Spinell-Struktur.

Eine Verdopplung der Spinell-Zusatzmenge führt grundsätzlich zu einer vermehrten Bildung von Magnesiumphosphaten, da lokal vermehrt Magnesiumoxid als Reaktionspartner zur Verfügung steht. Die Reaktion von MgO mit einer aktiven Phosphatquelle erfolgt exotherm unter Ausbildung zumeist kristalliner Magnesiumphosphate. Bei Erhöhung der Temperatur auf $T \leq 300 \text{ °C}$ ist eine Amorphisierung dieser Magnesiumphosphate zu erkennen, bevor eine Polymerisierung zu Diphosphaten eintritt und sich die Magnesiumphosphate bei weiterer Temperaturbehandlung zu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ umwandeln.

Analog werden nachfolgend strukturanalytische Untersuchungen der Probensysteme ausgewertet, die mit den alternativen Phosphaten des Calciums, Magnesiums und Zirkoniums gebunden wurden (AS3CP1F, AS3CP2F, AS3MP1F, AS3MP2F, AS3ZPF). Auf Grundlage der MAS-NMR-, RBA- und STA-Untersuchungen können Reaktionsfolgen innerhalb der phosphatischen Bindephasen definiert werden, die in Abbildung 42 graphisch dargestellt und im Text folgend beschrieben werden.

Das Phasenumwandlungsschema von **AS3APF** wurde bereits ausführlich in Abbildung 40 schematisch dargestellt sowie beschrieben und wird hier lediglich als Vergleichswert aufgeführt. Als charakteristisches Umwandlungsverhalten innerhalb der Phosphatphasen wurde die Ausbildung eines hochintensiven und stark verzweigten Aluminiumphosphatnetzwerks aufgezeigt (unter kontinuierlicher Substitution von Al-O-H mit Al-O-P), welches sich im Zuge hoher Temperatureinflüsse von $T \geq 700 \text{ °C}$ zu magnesiumhaltigen Sinterphosphatphasen entwickelt.

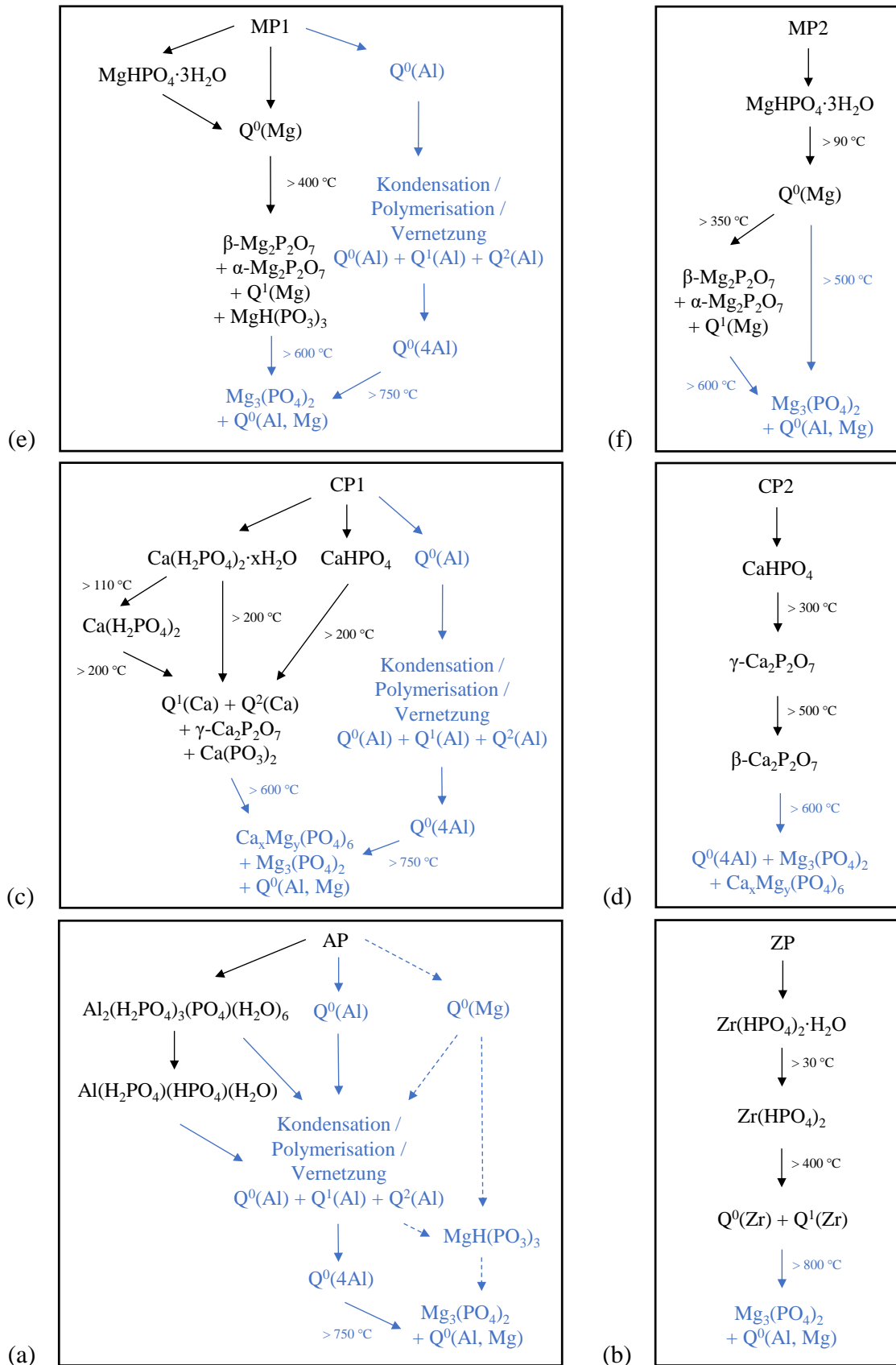


Abbildung 42: Reaktionsverhalten der Phosphatbinder innerhalb ihrer Anwendung in Hochtemperaturkeramiken: (a) AS3APF (b) AS3ZPF (c) AS3CP1F (d) AS3CP2F (e) AS3MP1F (f) AS3MP2F (Reaktionen mit Keramikoxiden sind in Blau hervorgehoben)

AS3CP1F zeigt bei niedrigen Temperaturen eine Ausbildung von CaHPO_4 und ab $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ von $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Simultan bildet sich vergleichbar zu AS3APF ebenfalls bereits bei Raumtemperatur ein Netzwerk aus $Q^n(\text{mAl})$ -Verbindungen aus. Die Zusammensetzung dieses verknüpften Phosphatnetzwerks verändert sich bei erhöhter Temperatur durch Kondensationen zu Gunsten der Ausbildung von $Q^0(4\text{Al})$. Diese Aluminiumphosphatphasen konnten anhand von ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen nachgewiesen werden, sodass eindeutig Reaktionen des Ausgangsphosphates mit Aluminiumoxid-Bestandteilen der Keramik als gesichert definiert werden können. Dies ist der Beweis einer strukturell aktiven Phosphatbindung. Im Vergleich zu AS3APF erfolgt die Dehydroxylierung schwächer und erst bei höherer Temperaturbehandlung zu $Q^0(4\text{Al})$, da lokal weniger Aluminium für Verknüpfungsreaktionen zur Verfügung steht. Im Vergleich zu diesen Aluminiumphosphatstrukturen sind die vorliegenden Calciumphosphate CaHPO_4 und $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ hingegen kaum aktiv an der Bindung beteiligt. Die Kondensationsreaktionen zu höher-polymerisierten Calciumphosphaten wurden auch als Umwandlungsfolge des reinen Binders nachgewiesen (vgl. Abb. 14b). Es kann also klar unterschieden werden zwischen den Umwandlungen der Calciumphosphate durch z. B. Polymerisationen und solchen Reaktionen des Phosphates mit Keramikkomponenten unter Ausbildung von Aluminiumphosphat-Strukturen. Als Hochtemperaturphasen bilden sich ab $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ sowie weitere Orthophosphatstrukturen aus. Dies erklärt Reaktionen des Phosphats mit der Spinell-Struktur, wobei das Magnesium des Spinells das Calcium innerhalb der Orthophosphatstruktur substituiert.

Das mit dem wasserunlöslichen CaHPO_4 gebundene Keramiksystem **AS3CP2F** zeigt im Vergleich zu AS3CP1F Gemeinsamkeiten in der Umwandlungsabfolge, welche in Abbildung 43a als Überlagerung von ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von AS3CP1F und AS3CP2F dargestellt werden. Ab einer Temperaturbehandlung von $T \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Strukturen als erste Umwandlungsprodukte. Auch bilden sich vergleichbare Hochtemperaturphasen aus $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$. Diese Phasenwechsel beschreiben reine Calciumphosphat-Umwandlungen, wie sie beim reinen Phosphatbinder ebenfalls charakterisiert wurden (vgl. Abb. 43b), sowie die Reaktion dieser Phosphate bei hohen Temperaturen von $T \geq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Spinell zu Magnesium-Calcium-Orthophosphaten als kristalline Sinterphasen. Im Unterschied zu AS3CP1F ist die Ausbildung eines verzweigten Aluminiumphosphat-Netzwerks durch Reaktionen mit Keramikkomponenten nicht zu erkennen.

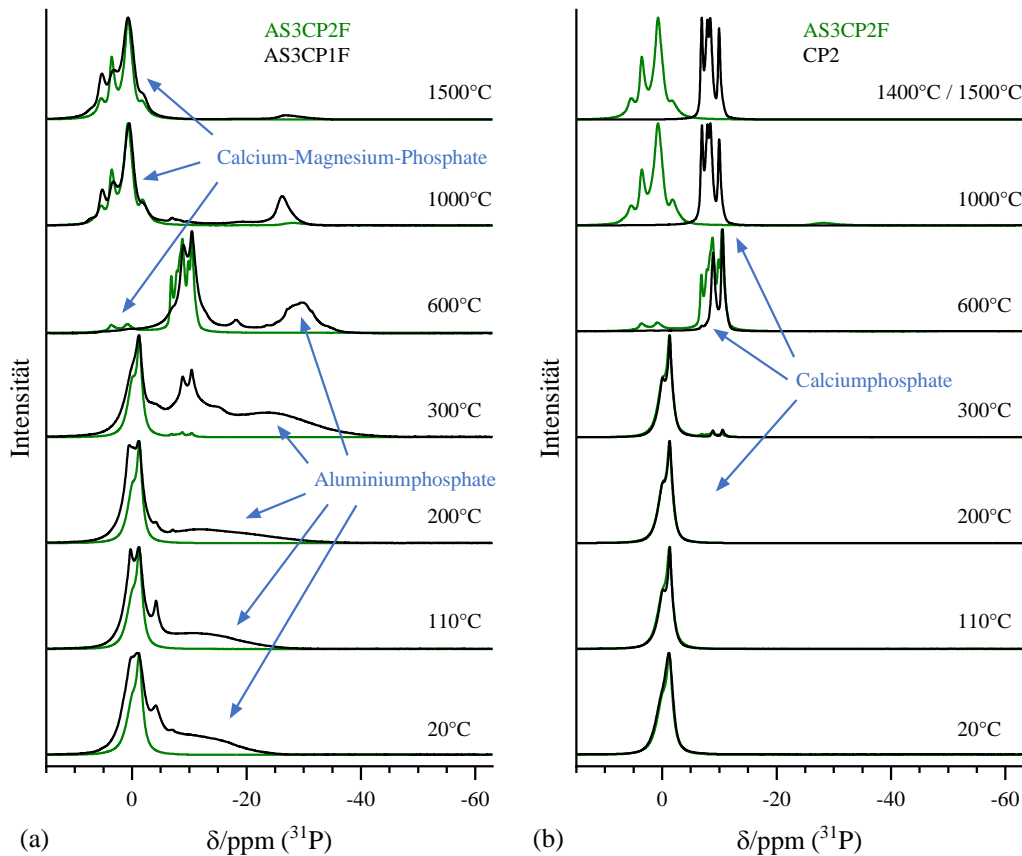
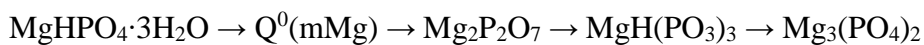


Abbildung 43: Überlagerung der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3CP2F und AS3CP1F sowie (b) AS3CP2F und CP2 (AS3CP2F jeweils in Grün hervorgehoben)

Im Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Calciumphosphat-gebundenen Keramikversätze ist eine Ausbildung von Aluminiumphosphaten nur bei AS3CP1F, d.h. unter Verwendung eines wasserlöslichen Binders, nachgewiesen. Das wasserunlösliche CP2 weist keinerlei aktive phosphorsaure Phasen auf, welche mit Keramikbestandteilen reagieren könnten. Erst ab $T \geq 600\text{ °C}$ sind erste Reaktionen des Phosphats mit Al_2O_3 unter Ausbildung von $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Strukturen erkennbar.

Innerhalb von **AS3MP1F** wandelt sich der Phosphatbinder MP1 zunächst unter Einwirkung von Wasser in $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ um und stellt als wasserlösliches Phosphat der Keramikmasse aktive phosphorsaure Phasen zur Verfügung, die bereits bei Raumtemperatur zu $\text{Q}^0(\text{mAl})$ -Strukturen reagieren (Abb. 44a). MP1 ist demnach reaktiv und kann Aluminiumphosphat-Netzwerke ausbilden. Die Ausbildung von Aluminiumphosphaten konnte durch ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen eindeutig nachgewiesen werden. Ebenfalls wurde hierdurch ein Koordinationswechsel der Aluminiumphosphat-

verbindungen von Al(OP)_6 zu Al(OP)_4 bei Temperaturerhöhungen auf $T \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ identifiziert. Temperaturinduziert prägt sich das Aluminiumphosphatnetzwerk vergleichbar mit AS3APF und AS3CP1F zu hochverzweigten $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Strukturen aus. Im Vergleich zu AS3CP1F verläuft die Umwandlung innerhalb der Aluminiumphosphat-Strukturen zu einem $\text{Q}^0(4\text{Al})$ -Netzwerk deutlich rascher schon bei Temperaturen von $T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Neben diesen Phosphat-Keramik-Reaktionen treten zudem Magnesiumphosphat-Umwandlungen auf, die rein auf Eigenreaktionen des Phosphats zurückzuführen sind. Es konnte die folgende Reaktionsabfolge aufgeklärt werden, welche deutliche Parallelen zum Umwandlungsverhalten des reinen $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aufweist.



Abgesehen von der Ausbildung der Hochtemperaturphase $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, die teilweise auf Reaktionen der Phosphate mit Spinell zurückzuführen ist, haben diese Magnesiumphosphat-Phasen nur geringe Einwirkungen auf die Ausbildung der phosphatischen Bindung und tragen kaum zur Vernetzung mit der Keramikmasse bei.

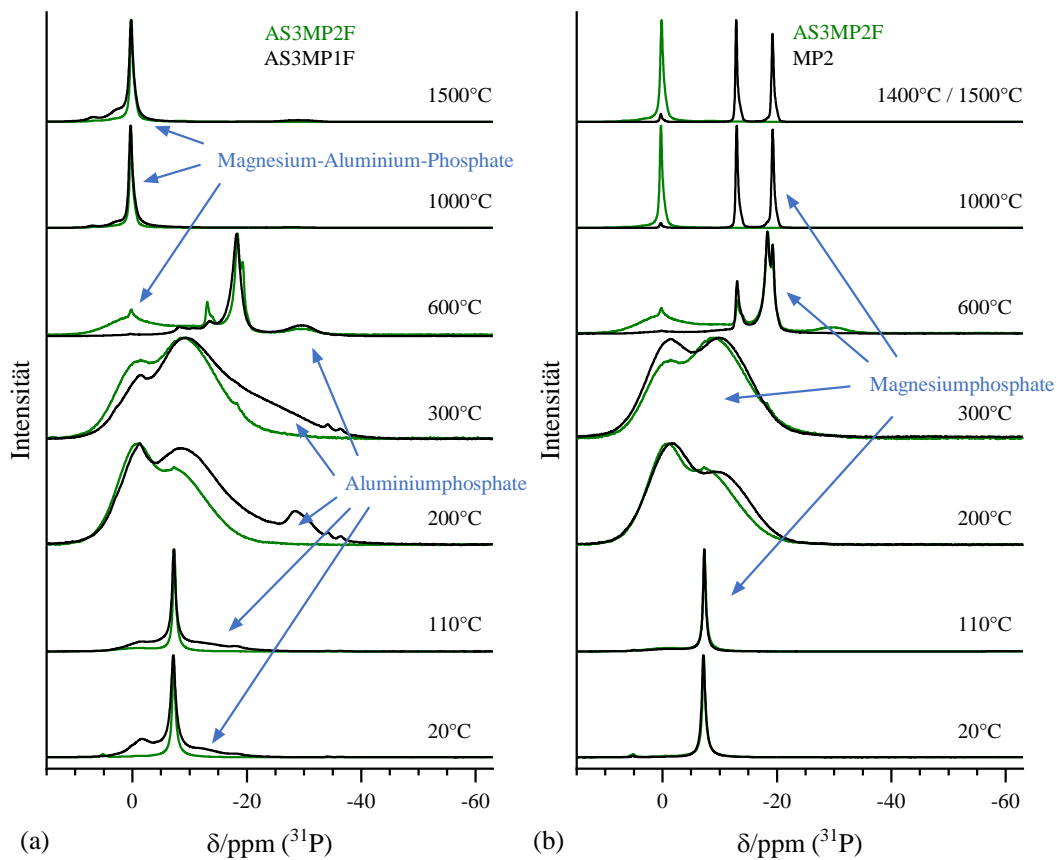


Abbildung 44: Überlagerung der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von (a) AS3MP2F und AS3MP1F sowie (b) AS3MP2F und MP2 (AS3MP2F jeweils in Grün hervorgehoben)

Im Keramiksistem **AS3MP2F** wurden ebenfalls Phosphat-Phosphat-Umwandlungen des Magnesiumphosphats identifiziert. Die Reaktionsabfolge über Magnesiumphosphate ist vergleichbar mit AS3MP1F und beruht ebenfalls, mit Ausnahme der Hochtemperaturphase, nicht auf Reaktionen mit anderen Keramikbestandteilen (vgl. Abb. 44a und 44b). Im Unterschied zu AS3MP1F ergeben sich durch den wasserunlöslichen Binder MP2 nur sehr geringe Mengen an gelösten phosphorsauren Phasen als aktive Verbindungen im Keramiksistem. MP2 ist hier als reaktionsinert zu bezeichnen. Es geht keine chemischen Wechselwirkungen mit der Keramikmasse ein und bildet kein Al-P-O-H-Netzwerk bei niedrigen Temperaturen aus. Es finden keine Verknüpfungsreaktionen zur Keramikmasse statt. Erst bei $T \geq 500 \text{ °C}$ entwickelt sich ein geringer Anteil an Aluminiumphosphat-Verbindungen, zumeist aus $Q^0(4Al)$.

AS3ZPF, welches ebenfalls mit einem wasserunlöslichen Phosphat gebunden wurde, zeigt vergleichbare Reaktionsabfolgen wie AS3CP2F und AS3MP2F. Nach Dehydratation des Ausgangsphosphats bilden sich zunächst ab $T \geq 300 \text{ °C}$ amorphe $Q^0(mZr)$ und Zirkonium-Diphosphat-Strukturen. Auch bei diesem wasserunlöslichen Phosphat konnten kaum Reaktionen des Phosphates mit Keramikbestandteilen bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen werden. Bei $T > 600 \text{ °C}$ konnte ein Zerfall der Zirkoniumphosphat-Strukturen durch Reaktionen mit mineralischen Bestandteilen zu $Mg_3(PO_4)_2$ und $Q^0(4Al)$ sowie ZrO_2 aufgeklärt werden.

Auf Grundlage der ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen (siehe Abb. 22 und 30) werden neben der beschriebenen qualitativen Auswertung auch quantitative Aussagen (Peak-Entfaltungen der NMR-Spektren) zur Zusammensetzung der phosphatischen Bindephase getroffen.

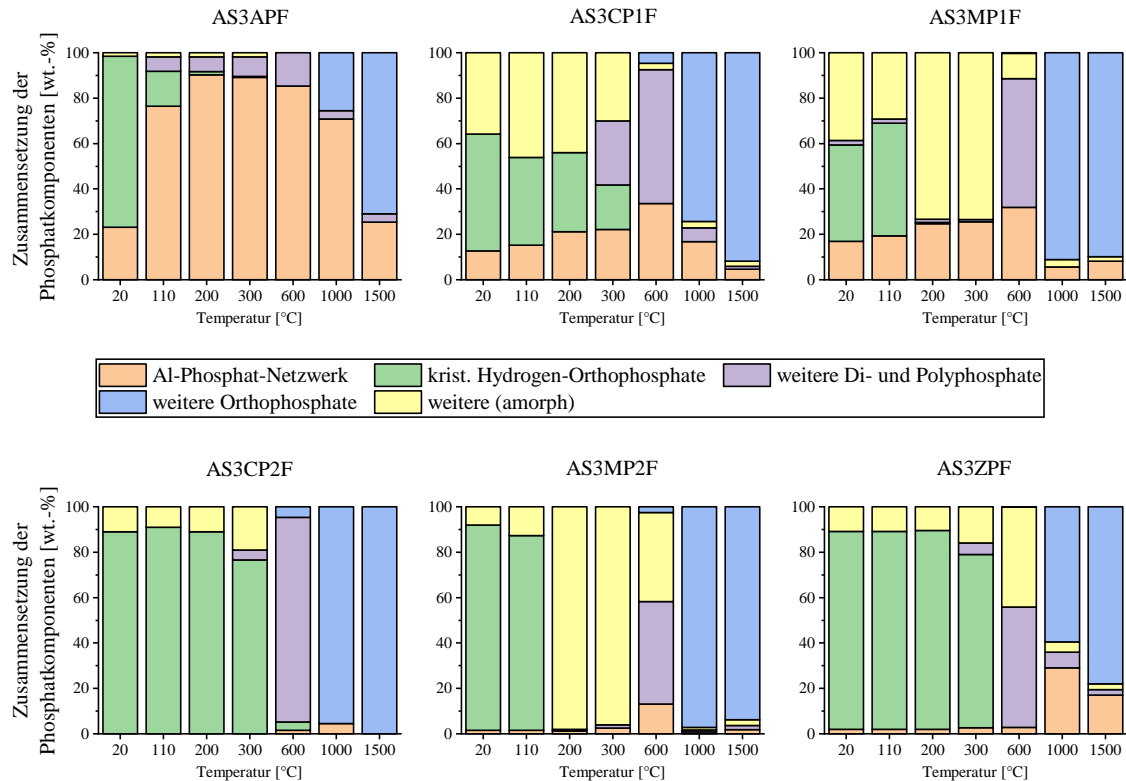


Abbildung 45: Zusammensetzungen phosphatischer Strukturen innerhalb AS3APF, AS3CP1F, AS3MP1F, AS3CP2F, AS3MP2F und AS3ZPF in Abhängigkeit von Temperaturbehandlungen (± 2 wt.-%)

Die Zusammensetzung der Phosphatkomponenten wurden in Abbildung 45 anhand des Strukturaufbaus und der Bindewirkung der jeweiligen Strukturgruppe kategorisiert.

Die als Aluminiumphosphat-Netzwerk identifizierte Strukturen beschreiben Aluminiumphosphate amorpher Struktur, die auf Reaktionen mit Keramikoxiden zurückzuführen sind. Aluminiumphosphate wurden vor allem bei wasserlöslichen Phosphatbindern sowie temperaturinduziert auch bei wasserunlöslichen Phosphatbindern nachgewiesen. Zudem liegen meist bei $T \leq 300$ °C kristalline Hydrogenorthophosphate vor, die ebenfalls als Strukturgruppe zusammengefasst werden. Sie beschreiben die ursprünglich eingesetzten Phosphatstrukturen sowie weitere auskristallisierte Phosphate. Polymerisierte Phosphatstrukturen über Q^1 und Q^2 , die nicht Teil des Aluminiumphosphat-Netzwerks sind, werden ebenfalls gruppiert (Abb. 45). Diese wurden vor allem im Temperaturbereich zwischen 300 °C $\leq T \leq 600$ °C identifiziert. Zusätzlich bilden sich vor allem bei hohen Temperaturen von $T \geq 1000$ °C Orthophosphat-Strukturen, die als Sinterphasen (keramischer Bindungszustand) kategorisiert werden.

Anhand der Phasenzuweisungen und -aufklärungen erfolgt eine übergreifende Auswertung hinsichtlich der Einordnung von Bindewirkungen der analytisch nachgewiesenen Phosphatstrukturen:

Initialisierungsphase (Raumtemperatur):

Die beschriebene Phasenbildung auf Grundlage einer Säure-Base-Reaktion unter Ausbildung von hydroxylierten Aluminiumphosphaten wirkt bindungsfördernd. Besonders amorphe Aluminiumphosphate sorgen für eine anfängliche Vernetzung innerhalb der Bindephase. Die Voraussetzung der Aluminiumphosphatbildung ist die Wasserlöslichkeit des eingesetzten Phosphatbinders. Hierbei basieren Bindungseffekte zum einen auf Kohäsionsprozesse auf Grundlage des Austauschs von Hydroxygruppen durch P-O-verknüpfte Phosphatstrukturen als chemische Bindung, wobei der innere Zusammenhalt der Bindephase durch Verzahnungen der Gefügekomponenten gefördert wird. Zum anderen wirken Adhäsionskräfte als molekulare Anziehungskräfte innerhalb der Bindephase sowie zwischen der Bindephase und der Oberfläche des Füllstoffs vor allem über hydroxylierte Phosphatstrukturen. Diese Bindungseffekte über Punkt- und Flächenkontakte führen zur Steigerung der Bindungsstärke zwischen den Keramikbestandteilen. Wasserstoffbrückenbindungen und amorphe Strukturen mit lokal unsymmetrischen Anordnungen innerhalb der Struktur fördern Adhäsionsprozesse. Die hier lokal auftretenden Kräfteungleichgewichte können zur Adhäsion und Bindung verwendet werden.

Neben diesen Aluminiumphosphaten bestehen Phosphatphasen innerhalb der Initialisierungsphase aus kristallinen Hydrogenorthophosphate des Magnesiums, Calciums und Zirkoniums, welche unregiert als Ausgangsphosphate vorliegen oder in Reaktion mit Wasser aus einer Umkristallisation entstehen. Wasserunlösliche, reaktionsinerte Phosphate, welche keine aktiven phosphorsaure Phasen generieren, sind bei niedrigen Temperaturen generell nicht in der Lage, ein Phosphatnetzwerk mit ausgeprägten Verknüpfungen zu Keramikbestandteilen durch chemische Reaktionen aufzubauen. Eine Bindewirkung bei niedrigen Temperaturen setzt nicht ein. Jene Phosphate liegen als Hydrogenorthophosphate vor, die lediglich geringfügig Wasserstoffbrückenbindungen und Adhäsionswechselwirkungen eingehen können.

Vernetzungsphase ($110\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$):

Auch innerhalb der Vernetzungsphase werden Phosphatstrukturen grundsätzlich unterschieden in Phosphate des bindungsfördernden Aluminiumphosphatnetzwerks und anderer Phosphatspezies, deren Bindewirkung stark begrenzt ist.

Im Temperaturbereich der Vernetzungsphase baut sich das Aluminiumphosphatnetzwerk kontinuierlich aus. Quantitative Auswertungen der ^{27}Al - und ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen durch Peak-Entfaltungen ergeben, dass bei AS3APF bis zu 90 % und bei AS3CP1F und AS3MP1F bis zu 30 % des Gesamtphosphatgehalts als aktives Aluminiumphosphatnetzwerk vorliegt. Die beschriebenen Kondensations- und Vernetzungsreaktionen über Aluminiumphosphate unter Erhöhung des Vernetzungsgrades innerhalb der Bindephase wurden beim Einsatz der wasserlöslichen Binder AP, CP1 und MP1 identifiziert. Grundsätzlich gleicht hier die Reaktionsabfolge, d. h. die Verringerung des Anteils hydroxylierter Einheiten bei Temperaturerhöhung zu Gunsten höher verzweigter Aluminiumphosphatstrukturen. Das Bindevormögen bzw. die Ausbildung einer festigkeitssteigernden Bindephase liegt demnach begründet in der Ausbildung eines kohäsiven dreidimensionalen Netzwerks, welches sich durch eine hohe Konnektivität der Phosphatspezies mit den keramischen Oxidbestandteilen sowie durch einen hohen Amorphisierungsgrad bzw. Unstrukturiertheit auszeichnet. Unterschiede in der Reaktionsdynamik (Ausbildungsgeschwindigkeit des Bindenetzes) beeinflussen die Eigenschaftsentwicklung der Keramik vor allem hinsichtlich ihrer Festigkeitsentwicklungen.

Unter Verwendung wasserunlöslicher Binder entwickeln sich Aluminiumphosphatstrukturen erst nach Temperaturbehandlungen von $T \geq 500\text{ °C}$. Sie gehen demnach temperaturinduziert ebenfalls Reaktionen mit der Keramikmatrix ein. Hierzu benötigen die Phosphatsubstanzen eine hohe thermische Energieeinwirkung, die den Bindungsbruch der vorliegenden Phosphatstrukturen hervorruft und Reaktionen mit der mineralischen Körnung zulässt.

Zusätzlich zur Vernetzung von Aluminiumphosphatstrukturen über P-O-Al-Verknüpfungen wurde als weiteres Reaktionsverhalten der Phosphatsubstanzen Polymerisierungsvorgänge innerhalb des Aluminiumphosphatnetzwerks über amorphe $Q^1(\text{mAl})$ - und $Q^2(\text{mAl})$ -Strukturen charakterisiert. Die über P-O-P verknüpften Phosphatstrukturen integrieren innerhalb des Aluminiumphosphatnetzwerks als Bestandteil der dreidimensional verknüpften Bindephase. Die Bindewirkung dieser polymerisierten

Aluminiumphosphate ist im Vergleich zu $Q^0(\text{mAl})$ -Strukturen als ähnlich einzuschätzen, da ebenfalls bis zu vier Verknüpfungsstellen je $Q^2(\text{mAl})$ -Einheit für eine Vernetzung zur Verfügung stehen und sich deren Bindungsenergien (Verschiebungssinkremente der Bindungsenergien zwischen O-P und P-O-P entspricht ca. 0,7 eV, [161, 162]) gleichen. AS3CP1F und AS3MP1F weisen im Vergleich zu AS3APF einen geringen Anteil an P-O-P im Aluminiumphosphatnetzwerk auf, da lokal die Konzentration an Aluminium im Vergleich zu AS3APF reduziert ist. AS3CP1F bildet vermehrt P-O-P-verknüpfte Aluminiumphosphate als AS3MP1F aus, da die Umwandlungsreaktionen innerhalb des Aluminiumphosphatnetzwerkes beim Einsatz von MP1 direkt zu $Q^0(4\text{Al})$ erfolgen.

Neben der bindungsfördernden Aluminiumphosphatnetzwerke sind innerhalb der Vernetzungsphase stets Phasenentwicklungen von Phosphatspezies zu identifizieren, die nicht ins Aluminiumphosphat-Bindenetzwerk integriert sind. Diese meist kristallinen Phosphate des Calciums, Magnesiums und Zirkoniums polymerisieren zu Di-, Poly- und Metaphosphaten, dessen Polymerisationsvorgänge vergleichbar zu denen der Reinformen sind. Durch den Vergleich der Probesystemen kann diesen Strukturen kaum Bindewirkung zugesprochen werden. Auch amorphe Phosphatphasen des Magnesiums, Calciums oder Zirkoniums, die sich innerhalb des Temperaturfensters ausbilden, erwiesen sich im Gegensatz zu amorphen Aluminiumphosphaten nicht als bindungsfördernd, da sie nur geringfügig Wechselwirkungen mit den Keramikmaterialien eingehen.

Hochtemperaturphase ($T > 800 \text{ °C}$):

Grundsätzlich liegen selbst bei Temperaturen im Sinterbereich der Keramik ($T = 1500 \text{ °C}$) Phosphatphasen vor, die sich als Gefügebestandteil in die Keramikstruktur integrieren. Die Phosphatbinder wirken demnach unter den hier definierten Bedingungen permanent ohne signifikante Verflüchtigung. Es bilden sich Sinter-Phosphatphasen mit hoher Kristallinität aus, die demnach strukturell einer Keramik ähneln.

Phosphatphasen reagieren beim Vorhandensein von Magnesium-Aluminat-Spinell bei hohen Temperaturen von $T \geq 600 \text{ °C}$ mit Magnesiumoxiden als Umstrukturierung der Phosphatnetzwerkstrukturen zu $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ sowie Orthophosphat-Mischphasen. In Abhängigkeit der vorliegenden Kationen kristallisieren Mischorthophosphate beispielsweise als Mg-Al-Orthophosphate oder Mg-Ca-Orthophosphate aus. Kationen substituieren folglich je nach Keramikzusammensetzung und Kationenverhältnissen in

vorliegende Phosphatstrukturen. Hierbei depolymerisieren auch Q^1 - und Q^2 -Einheiten der Phosphatphasen zu Orthophosphaten. Die Bildungsenergien der Umwandlungsprozesse zu Magnesiumphosphaten werden dem Keramiksystem durch Wärme- bzw. Energiezufuhr mittels Temperaturerhöhung zugeführt. Die Bindungswirkung der Magnesiumphosphate ist als gering im Vergleich zum Aluminiumphosphatnetzwerk anzusehen, da sie kein homogenes Bindernetzwerk ausbilden.

Simultane Thermoanalysen weisen zudem nach, dass sich bei Temperaturen oberhalb der Schmelzpunkte der Phosphatstrukturen Schmelzphasen bilden (vgl. Abb. 37). Die hier durchgeführten strukturanalytischen Messungen (Abb. 46) zeigen hingegen selbst nach Behandlungen bei $T = 1500\text{ °C}$ einen geringen Anteil an für Schmelzphasen charakteristische amorphen Strukturen.

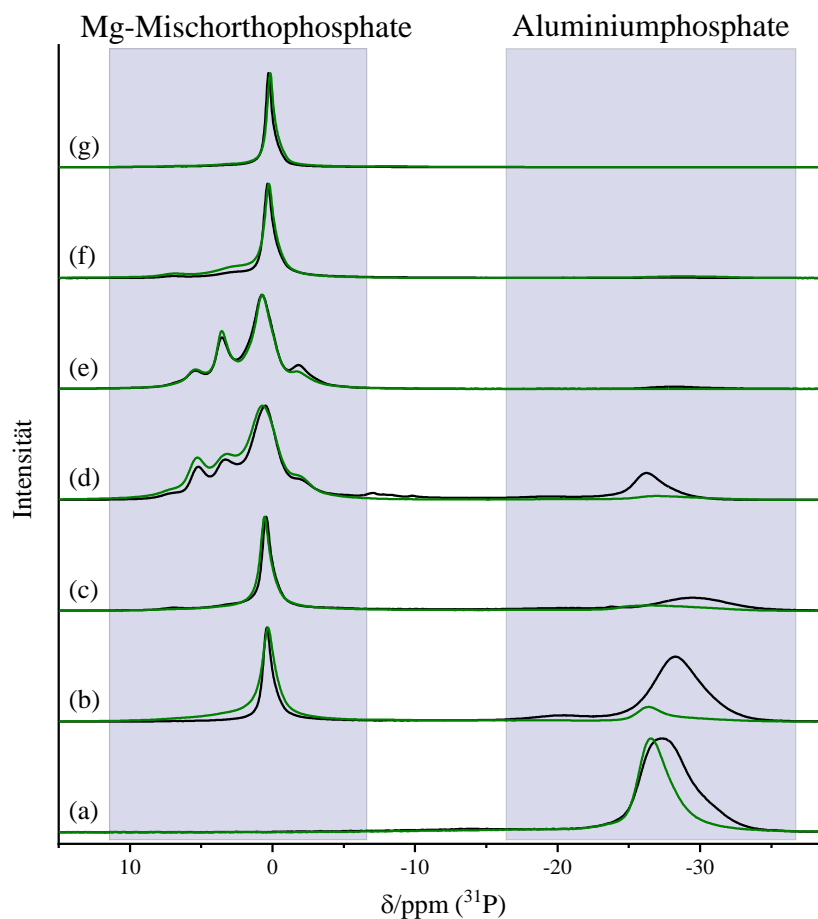


Abbildung 46: Vergleich der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von Keramikzusammensetzungen nach Temperaturbehandlung von $T = 1000\text{ °C}$ (schwarze Linien) und $T = 1500\text{ °C}$ (grüne Linien): (a) A3APF (b) AS3APF (c) AS3ZPF (d) AS3CP1F (e) AS3CP2F (f) AS3MP1F (g) AS3MP2F

Die überlagerte Darstellung von ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der Keramikzusammensetzungen nach Temperaturbehandlungen von $T \geq 1000 \text{ °C}$ verdeutlichen hierbei, dass sich die Konstitution der Phosphatphasen nur geringfügig bezüglich des Amorphisierungsgrades verändert. Hauptsächlich wurde hierdurch die Umwandlung der Aluminiumphosphatstruktur zu Magnesiumorthophosphat-Mischstrukturen aufgeklärt. Eine zunehmende Amorphisierung als Glasphasen, wie es bei Schmelzvorgängen zu erwarten ist, wäre durch eine Verbreiterung vorhandener oder eine Neubildung breiter NMR-Signale erkennbar. Der Vergleich der Spektren nach Temperaturbehandlungen bei $T = 1000 \text{ °C}$ und $T = 1500 \text{ °C}$ lässt eine Glasphasenbildung jedoch nur teilweise und geringfügig identifizieren. Da stets überwiegend Kristallphasen identifiziert wurden, ist anzunehmen, dass sich nur geringfügig phosphatische Glasphasen ausbilden, die bei Abkühlung glasartig erstarren.

Bei den hier untersuchten Probesystemen weist AS3CP2F die geringste Bildung von Schmelzphasen auf: Simultane Thermoanalysen zeigen im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Keramikzusammensetzungen einen stark reduzierten endothermen Peak als Schmelzvorgang. Gleichzeitig weisen die hier vorzufindenden Orthophosphatstrukturen (u. a. $\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$) den geringsten Magnesium-Gehalt innerhalb der Phosphatphase auf. Röntgenbeugungsanalysen bestätigen diese Feststellung, indem hier ein hoher Restgehalt an MgAl_2O_4 identifiziert wurde. Eine erhöhte Mg-Substitution innerhalb der Phosphatphasen (AlPO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) setzt demnach den Schmelzpunkt der Misch-Orthophosphatstrukturen herab.

Neben Strukturwechsel innerhalb der phosphatischen Hochtemperaturphasen ist zudem die Sekundärphasenausbildung von Oxiden (ZrO_2 , CaO , MgO) durch Umwandlungsprozesse der Keramikkomponenten zu beachten. Beim Einsatz von Magnesium- bzw. Calciumphosphaten ließ sich die Bildung von CaO oder MgO nicht nachweisen. Das Calcium innerhalb der Zusammensetzung bleibt überwiegend in Phosphatstrukturen erhalten. Das Magnesium liegt entweder weiterhin als MgAl_2O_4 vor oder wandelt sich zu Phosphatstrukturen um. Jedoch wurde bei Verwendung des Zirkoniumphosphats eine Umwandlung des Phosphats zu ZrO_2 als Sekundärphase identifiziert. Eine Zirkoniumphosphat-Struktur bleibt bei hohen Temperaturen von $T > 800 \text{ °C}$ innerhalb der Keramikzusammensetzung nicht bestehen.

6 Diskussion

6.1 Neue Erkenntnisse über Bindemechanismen phosphatisch-gebundener Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Hochtemperaturkeramiken

Innerhalb der Literaturrecherche über die Ausbildung und Wirkung phosphatischer Bindephasen in Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Hochtemperaturkeramiken wurde herausgestellt, dass wesentliche Forschungsinhalte zur konsistenten Beschreibung von Bindemechanismen bislang fehlten. Defizite bestanden vor allem in der strukturellen Aufklärung der Bindephasen und deren temperatur-geleiteten Strukturentwicklungen. Gleichfalls stand die Korrelation von Bindewirkungen zu Phosphatstrukturen bislang nicht ausreichend in der wissenschaftlichen Diskussion.

Durch die vorliegende Forschungsarbeit konnten diese Defizite durch Anwendungen und Kombination geeigneter Strukturanalysen aufgearbeitet werden, indem das temperatur-abhängige Umwandlungsverhalten phosphatisch-gebundener Al_2O_3 - MgAl_2O_4 -Hochtemperaturkeramiken herausgearbeitet wurde.

Für eine gesamtheitliche Betrachtung der Bindephasen (beispielsweise bezüglich Bindefähigkeit, Koordinationswechsel, Kationenaustausch, Aufbau-Eigenschafts-Korrelationen) haben maßgeblich Festkörper-NMR-Untersuchungen beigetragen, mit denen neu charakterisierte, amorphe Phosphat-Bindenetzwerke identifiziert und spezifiziert wurden.

Die hierbei erfolgte Bewertung von Phosphatstrukturen hinsichtlich ihrer Bindewirkungen kann als verbindlich beschrieben werden, da diese durch komplementäre Prüfverfahren und durch Testung verschiedener Materialsysteme (Keramikzusammensetzung und Phosphatbinder) mehrfach bestätigt und strukturanalytisch belegt wurden.

In Keramikversätzen vermögen Phosphatsubstanzen verschiedene Strukturkoordinationen und Modifikationen anzunehmen, die auf prinzipiell unterscheidbaren Umwandlungsmechanismen beruhen und entsprechend diverse Bindewirkungen erzielen. Die Phosphatbindung kann hierbei durch verschiedenartige, teils parallel ablaufende Reaktionsabfolgen schematisiert werden, die ihrerseits einer Initialisierung-, Vernetzung- und Hochtemperaturphase in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung zugeordnet werden können.

1. Initialisierungsphase (Raumtemperatur):

MAS-NMR-Analysen identifizieren bereits bei Raumtemperatur erstmalig die Bildung von amorphen Aluminiumphosphat-Bindephasen, deren Vorhandensein und Zusammensetzung bislang mit herkömmlichen Messtechniken nicht aufgeklärt werden konnten. Dieses dreidimensional-räumlich verknüpfte Bindennetzwerk (vorwiegend $Q^0(\text{mAl})$ -Strukturen) wirkt durch Kohäsions- und Adhäsionskräfte. Weitere Phosphatstrukturen meist kristalliner Zusammensetzung, welche in der Initialisierungsphase vorliegen, sind lediglich gering bindungsfähig (Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen). Sie können als inaktive Phosphatspezies definiert werden.

Die Feststellung, dass sich Magnesiumphosphate innerhalb der Initialisierungsphase nur geringfügig als Produkte einer Säure-Base-Reaktion ausbilden und keine signifikante Bindungssteigerung erzielen, kann durch eine thermodynamische Betrachtung diskutiert werden. Thermodynamisch ist grundsätzlich die Reaktion einer Phosphorquelle mit Magnesiumoxiden gegenüber Aluminiumoxid bevorzugt (negativere ΔG^0 -Werte). Demgegenüber muss aber auch die mineralogische Zusammensetzung des hier untersuchten Keramikversatzes betrachtet werden, um festzustellen, welche Komponenten bevorzugt als Reaktionspartner agieren. Den hier erfolgten Untersuchungen liegt eine Aluminiumoxid-reiche Keramikmasse zu Grunde, weshalb Al_2O_3 demnach als bevorzugter Reaktionspartner im Vergleich zu MgO anzusehen ist.

Des Weiteren ist die Bedeutung der Wasserzugabe bzw. der Wasserlöslichkeit der Binder in Bezug auf die Bindewirkung zu diskutieren. Grundsätzlich wird die Phosphatbindung durch die Wasserlöslichkeit des Phosphatbinders ermöglicht, wobei eine hohe Säureaktivität für eine erhöhte Bindeaktivität sorgt. Bei erhöhter Säureaktivität wirken vermehrt gelöste aktive Phosphate, die amorphe Aluminiumphosphatphasen entwickeln. Eine schnelle Initialisierung der Phosphatbindung resultiert beispielsweise in einer reduzierten mechanischen Stabilität der Keramikkörper, da aufgrund erhöhter Reaktionswärmen beim Einsatz reaktiver Binder wie MP1 das Bindennetzwerk räumlich weniger stark verzweigt wird.

Eine Wasserzugabe wird zudem benötigt, um das Fließen der Keramikmasse zu gewährleisten und um die Binder gleichmäßig in der Keramikzusammensetzung zu verteilen. Durch das Ausbilden einer wässrigen phosphorsauren Phase können sich Aluminiumphosphat-Bindestrukturen innerhalb der Bindephase homogen anordnen.

Diese durch Wasserzugabe eingeleitete homogene Verteilung der Bindephase ist beispielsweise auch beim Einsatz von organischen Bindern bekannt.

2. Vernetzungsphase ($110\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$):

In der Fachliteratur wurde die strukturelle Entwicklung der Phosphatbinder im Keramikversatz innerhalb der Vernetzungsphase unzureichend analysiert. Zumeist wurden Bindewirkungen bislang lediglich auf Grundlage der thermischen Umwandlungsverhalten der reinen Phosphatbinder (Ausgangsphosphate) interpretiert. Da sich jedoch aufgrund von in-situ-Reaktionen der Phosphate mit den Keramikbestandteilen (d. h. bei Anwendung als Phosphatbinder) deren Umwandlungsverhalten im Vergleich zu denen der reinen Phosphate deutlich unterscheiden können, ist lediglich die Bindewirkung der sich entwickelnden in-situ Phosphatkomponenten entscheidend.

Diese Arbeit hier definiert, dass im Verlauf der Bindungsbildung ebenfalls amorphe Aluminiumphosphatphasen aktiv bindend wirken. Die erstmals charakterisierten amorphen Bindestrukturen (Q^0 -, Q^1 - und Q^2 -Verknüpfungen; $Al(OP)_4$ -Koordination) zeichnen sich durch einen hohen Verzweigungsgrad innerhalb der Bindephase aus. Die Ergebnisse zeigen hierbei auf, dass durch Kondensations- und Vernetzungsreaktionen über amorphe Al-O-P-Strukturen bei Temperaturerhöhung der Verzweigungsgrad der Bindestrukturen kontinuierlich über verschiedene Zwischenschritte zunimmt, sich das Phosphatnetzwerk homogen in der Bindephase verteilt und diese Phasenbestandteile konkret an der Bindung beteiligt sind.

Die kontinuierliche, temperaturgeleitete Steigerung des Vernetzungsgrades über Kondensationen wurde hierbei durch unterschiedliche Messmethoden und innerhalb diverser Stoffsysteme mehrfach nachgewiesen und bestätigt. Bezüglich der Kondensationsneigung der phosphatischen Bindephasen kann festgestellt werden, dass sich der Verlauf der Umwandlung zu höher verzweigten Phosphatstrukturen bei Temperaturerhöhung zu Gunsten dissoziierter Strukturen (unter Abspaltung von Hydroxylgruppen) entwickelt. Durch eine Temperaturerhöhung wird das Dissoziationsvermögen der Reaktionspartner gesteigert sowie die Aktivierungsenergie der Umwandlungsreaktionen reduziert. Die Bindungsaktivität von P-O-Al ist hierbei im Vergleich zu P-O-H-Verbindungen erhöht. Aufgrund der Kondensationen der Phosphate sowie Dehydratationen (Wasserverlust) tritt eine vollständige Aushärtung der Keramikmasse ein. Infolge der Ausbildung dieser in-situ-Bindung wird die Kohäsion innerhalb des Materialgefüges gesteigert. In der Bindephase

entwickelt sich ein festigkeitssteigerndes, dreidimensional ausgeprägtes Aluminiumphosphatnetzwerk zwischen den Keramikbestandteilen. Die Phosphatstrukturen konsolidieren zu einem Bindenetzwerk, welches sich eng verzweigt an die Oberflächen der Keramikkörner anlagert.

Eine hohe Quantität der amorphen Aluminiumphosphat-Bindephase resultiert in einer stärkeren Bindung. Diese These wird bestätigt, indem die kontinuierliche, großflächige Netzwerkbildung in sämtlichen Probensystemen deckungsgleich nachgewiesen und mit Festigkeitsentwicklungen korreliert wurde. Sie steht indirekt im Einklang mit Untersuchungen von Toy [89], der eine Festigkeitserniedrigung bei zunehmender Bildung kristalliner AlPO_4 -Strukturen erkannte.

Das Auftreten von Verschiebungen der RBA-Reflexe des Al_2O_3 und des MgAl_2O_4 deutet auf eine hohe Konnektivität der bindenden Phosphatspezies mit der Feuerfestmatrix hin. Die Reflex-Verschiebungen lassen sich durch thermische Stressentwicklungen (Gitterverspannungen der Kristallgitter) innerhalb der Keramik durch die aufgezeigten Strukturwechsel von Hydrogenorthosphaten zur vernetzten phosphatischen Bindephase interpretieren. RBA-Messungen der mit alternativen Phosphaten gebundenen Keramiksyste me belegen, dass solche Verschiebungen ausschließlich nach Reaktionen der Phosphate mit der Keramik auftreten und somit auf das Vorhandensein aktiv bindender Phosphatnetzwerke zurückzuführen sind.

Die Untersuchungen beweisen, dass die Vernetzung innerhalb der Aluminiumphosphat-Bindephase auch über polymerisierte Phosphatstrukturen erfolgt. Diese als amorphe Strukturen charakterisierten Phosphate integrieren sich ins phosphatische Bindenetzwerk und zeigen ebenfalls eine hohe Bindewirkung auf. Vergleichbar mit $Q^0(4\text{Al})$ -Strukturen binden amorphe Polyphosphate über bis zu vier Vernetzungsstellen und erhöhen hierdurch im Vergleich zu hydroxylierten Hydrogenorthosphaten den Vernetzungsgrad innerhalb der Bindestruktur. Die Ausbildung dieser zum Teil kettenförmigen Q^1 - und $Q^2(1,2\text{Al})$ -Phosphatstrukturen kann zudem die Verzahnung innerhalb der Bindephase fördern und durch mechanische Adhäsion die Bindungsstärke der Keramik steigern. Die innerhalb der Aluminiumphosphatstruktur vorliegenden Kettenlängen können jedoch durch die hier durchgeführten Untersuchungen aufgrund der Komplexität der Probenzusammensetzung nicht analytisch-gestützt abgeschätzt werden, sodass quantitativ ein Verzahnungseffekt durch langkettige Strukturen nicht genau bestimmt werden kann. Jedoch zeigen die Ergebnisse, dass den polymerisierten Strukturen insgesamt eine

geringere Bedeutung in Bezug auf die Phosphatbindung zuzusprechen ist, als in der Literatur angenommen. Entscheidend ist lediglich die Ausbildung eines adhäsiven und kohäsiven $Q^n(mAl)$ -Bindenetzes, in dem sowohl Q^0 - als auch Q^1 - und Q^2 -Aluminiumphosphateinheiten simultan wirken.

Die Abwesenheit von vernetzten Q^3 -Einheiten, wie sie in Ultraphosphaten üblich sind, ist durch den geringen P_2O_5 -Gehalt innerhalb der Keramik zu begründen. Zur Ausbildung höher-verzweigter P-O-P-Netzwerke steht lokal nicht genügend P_2O_5 zur Verfügung.

Zudem decken die Untersuchungen einen hygroskopischen Charakter der amorphen Aluminiumphosphat-Bindephase bei $T \leq 300$ °C auf. Es ist eine entsprechende Temperaturvorbehandlung zu empfehlen, um die phosphatische Bindung ohne Verlust der Bindewirkung durch Rehydroxylierung der amorphen Bindephase aufrechtzuerhalten.

Eine schnelle Initialisierung der phosphatischen Bindung beim Einsatz reaktiver Bindemittel wie MP1 kann innerhalb der Vernetzungsphase in einer unzureichenden Verknüpfung und damit in einer weniger stabilen Bindephase resultieren. Hierbei besteht ein direkter Zusammenhang der Initialisierungsgeschwindigkeit mit der Exothermie (Wärmeentwicklung) der Säure-Base-Reaktion von Phosphaten mit Keramikoxiden. Je exothermer die Reaktion erfolgt, desto höher ist die Wärmeentwicklung und entsprechend geringer ist der Vernetzungsgrad innerhalb der Bindephase. Zur genaueren Betrachtung der Abhängigkeit des Verknüpfungsgrades der Aluminiumphosphatphasen zur Initialisierungstemperatur müssen Folgeuntersuchungen (bezüglich Dissoziation und Wärmeentwicklung) erfolgen, innerhalb der eine Temperaturoptimierung bei der Bindeinitialisierung erzielt werden kann.

Die Untersuchungen erlauben zudem erstmals durch die strukturanalytische Betrachtung von Phasenausbildungen und -wechsel eine sichere Interpretation von Bindewirkungen nicht-bindender Phosphatstrukturen. Jene Phosphatbestandteile, welche nicht mit der keramischen Masse reagieren, sondern lediglich auf Phosphat-Phosphat-Reaktionen beruhen, sind nur geringfügig aktiv an dem Bindeprozess beteiligt. Auch der Einfluss von mechanischen Adhäsionsprozessen durch Verzahnung innerhalb der Bindephase ist aufgrund der zu geringen Kettenlänge der überwiegend als Diphosphat vorliegenden Strukturen ebenfalls als gering einzuschätzen. Die fehlende Bindewirkung dieser Phosphatstrukturen wird zudem durch REM-EDX-Untersuchungen bestätigt, welche die Agglomerationen dieser Phosphatstrukturen und demnach Inhomogenitäten als Insuffizienzen innerhalb der Bindephase aufzeigen. Inhomogenitäten der phosphatischen

Bindestrukturen weisen auf einen zu geringen Kontakt der Phosphate mit Keramikkomponenten hin, was auf eine reduzierte Vernetzung innerhalb der Bindephase schließen lässt.

Im Gegensatz zu amorphen Aluminiumphosphatphasen wirken amorphe Phosphate anderer hier verwendeten Kationen, beispielsweise des Magnesiums, nicht festigkeitssteigernd. Diese klare Unterscheidung der Bindeaktivität ist durch einen Vergleich der Keramiksysteme untereinander sowie mit Referenzuntersuchungen der Reinphosphate zu argumentieren. Diese Vergleiche signalisieren, dass die Amorphisierung dieser Phosphate im Gegensatz zur Ausbildung eines bindungsfördernden Aluminiumphosphat-Netzwerks nicht zur Ausbildung einer Vernetzung mit weiteren Komponenten innerhalb der Bindephase führt. Das Ausbleiben der Ausbildung eines vernetzten M-O-P-Netzwerks kann dadurch begründet werden, da hochbasische Mg-O-Verbindungen schwachen Kationen-Oxid-Bindungen entsprechen, die bei Temperatureinwirkung leichter brechen als O-H-Bindungen [162]. Gerade die Substitution von O-H-Einheiten durch O-P-Verknüpfungen stellt sich als entscheidende Umwandlungsreaktion zur Erhöhung des Vernetzungsgrades und demnach zur Verknüpfung mit Keramikkomponenten heraus.

3. Hochtemperaturphase ($T > 800$ °C):

Auf Grundlage der Forschungsergebnisse kann bewertet werden, wie das bindungssteigernde Aluminiumphosphatnetzwerk sich bei hohen Temperaturen von bis zu $T = 1500$ °C entwickelt. Bei sämtlichen innerhalb dieser Arbeit verwendeten Phosphatbindern ist die grundsätzliche Neigung zur Umwandlung von Phosphatstrukturen in Magnesium-reiche Orthophosphatverbindungen zu erkennen. Das Koordinationsmotiv dieser Umwandlungen kann anhand zweier Überlegungen argumentiert werden. Zum einen liegt der Phasenwechsel in den negativeren ΔG° -Werten der Bildung von Magnesium-Orthophosphaten im Vergleich zu Aluminium-Orthophosphaten begründet. Des Weiteren führt die sprunghafte Inversion von MgAl_2O_4 bei Temperaturen von $T \approx 600$ °C als Gitterpositionswechsel von Mg- und Al-Ionen zu einer gesteigerten Mobilität des Magnesiums und zu einer erhöhten Zugänglichkeit für Reaktionen mit Phosphaten. Die Umwandlung von sämtlichen hier identifizierten Phosphatstrukturen zu magnesiumhaltigen Orthophosphaten wird temperaturinduziert letztlich aktiviert, indem die Mobilität des Magnesiums innerhalb der Keramikmasse durch Temperaturerhöhung gefördert wird. Diese als Löslichkeitsprozess identifizierte Vorgänge verringern die Resistenz des Spinells

gegenüber Phosphat als Säureangriff und ermöglichen die Bildung von Magnesium-Orthophosphatstrukturen und in der Folge einen teilweisen Bindungsbruch des Aluminiumphosphatnetzwerks bei hohen Temperaturen.

Eine partielle Neuorientierung der Phosphatstrukturen im Bindenetzwerk konnte zudem mittels REM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Agglomerationen der phosphatischen Phasen beim Sintervorgang verbunden mit einer zeitgleichen inhomogenen Verteilung der Phosphatphasen können als teilweisen Bindungsbruch des Bindenetzwerks interpretiert werden. Die Magnesiumphosphat-Bildung geht mit Diffusionsprozessen einher. Hierbei wandern Phosphatphasen aus der Bindematrix in die Zwischenräume der Körnung und bilden dort Agglomerationen der Phosphate aus. Dies lässt zudem das erhöhte Schrumpfverhalten der phosphatgebundenen Keramiken erklären.

Die Zusammensetzung der PO_4 -Hochtemperaturphasen hängt maßgeblich von der räumlichen Nähe der Phosphate zu Magnesiumverbindungen ab. Eine ausreichend hohe räumliche Nähe ist beispielsweise beim Aluminiumphosphatnetzwerk aufgrund der homogenen Verteilung der Bindestrukturen gegeben. Die Homogenität der Phosphatphase ist abhängig von der Binderaktivität (Wasserlöslichkeit) des Ausgangsphosphates. Entsprechend resultiert dies in einem hohen Magnesium-Anteil der Hochtemperaturphosphatphase beim Einsatz wasserlöslicher Binder. Da beispielsweise das Calciumphosphat CP2 agglomeriert in der Bindephase vorliegen, ist der Magnesium-Anteil innerhalb der Phosphatstrukturen hier entsprechend gering.

Innerhalb von Hochtemperaturanwendungen wird die maximale Einsatztemperatur der Keramikzusammensetzung maßgeblich durch das Schmelzverhalten der vorliegenden mineralogischen Phasen begrenzt. Die Ausbildung von AlPO_4 ($T_{\text{mp}} = 1800 \text{ °C}$) als resultierende Phosphatstruktur im Bindeprozess ist im Vergleich zu Magnesium- oder Calciumorthophosphaten ($1100 \text{ °C} \leq T_{\text{mp}} \leq 1650 \text{ °C}$) aufgrund des höheren Schmelzpunktes innerhalb von Anwendungen mit extremer Temperaturbeanspruchung grundsätzlich bevorzugt. Das Schmelzverhalten der Phosphatphasen wird demnach durch die Art und das Verhältnis der in der Keramikmasse vorhandenen Kationen beeinflusst.

Die Schmelzphasenbildung ist auf Grundlage der hier durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht eindeutig bestimmbar, da Rekristallisationen innerhalb der Phosphatstrukturen möglich sind. Vermutlich kristallisieren die Schmelzphasen beim Abkühlungsvorgang vermehrt wieder aus und können so durch ex-situ-Messverfahren, wie hier durch RBA und NMR-Spektroskopie angewendet, nicht detektiert werden. Zur eindeutigen Detektion und

Charakterisierung dieser Schmelzphasen müssen in-situ-Messungen erfolgen, beispielsweise durch Hochtemperatur-Raman-Spektroskopie oder Hochtemperatur-RBA. Um das Schmelzverhalten der phosphatischen Bindebestandteile genauer zu charakterisieren, empfiehlt sich darüber hinaus die Durchführung anwendungsorientierter Untersuchungen bei gezielten Einsatztemperaturen und längerer Temperatureinwirkung (Haltezeit).

Die Sekundärphasenausbildung von ZrO_2 bei Verwendung des Zirkoniumphosphatbinders zeigt, dass Zirkoniumphosphate in dem untersuchten Materialsystem bei $T > 800\text{ °C}$ nicht beständig sind und keine Hochtemperatur-Zirkoniumphosphate ausbilden. Im Gegensatz hierzu konnten MgO und CaO nicht als Sekundärphasen nachgewiesen werden, da diese reaktionsfähiger sind und sich als Phosphate ausbilden oder in Verbindungen mit Phosphatbestandteilen verbleiben. Hierbei gilt es zu berücksichtigen, dass die Sekundärphasenausbildung generell Eigenschaften der Keramik beeinflussen kann. Beispielsweise zeigen mit Zirkoniumdioxid versetzte Aluminiumoxid-Keramiken eine erhöhte Festigkeit, Härte und Verschleißfähigkeit im Vergleich zu undotierten Aluminiumoxid-Keramiken [5]. Jedoch muss der Einfluss der Oxidausbildungen auf Eigenschaftsentwicklungen je nach Anwendung speziell untersucht und bewertet werden.

Auf der Grundlage der hier beschriebenen Schematisierung der Bindemechanismen phosphatisch-gebundener Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ -Hochtemperaturkeramiken können zusammenfassend folgende Rückschlüsse bezüglich der Phosphatbindung gezogen werden (vgl. Abb. 47):

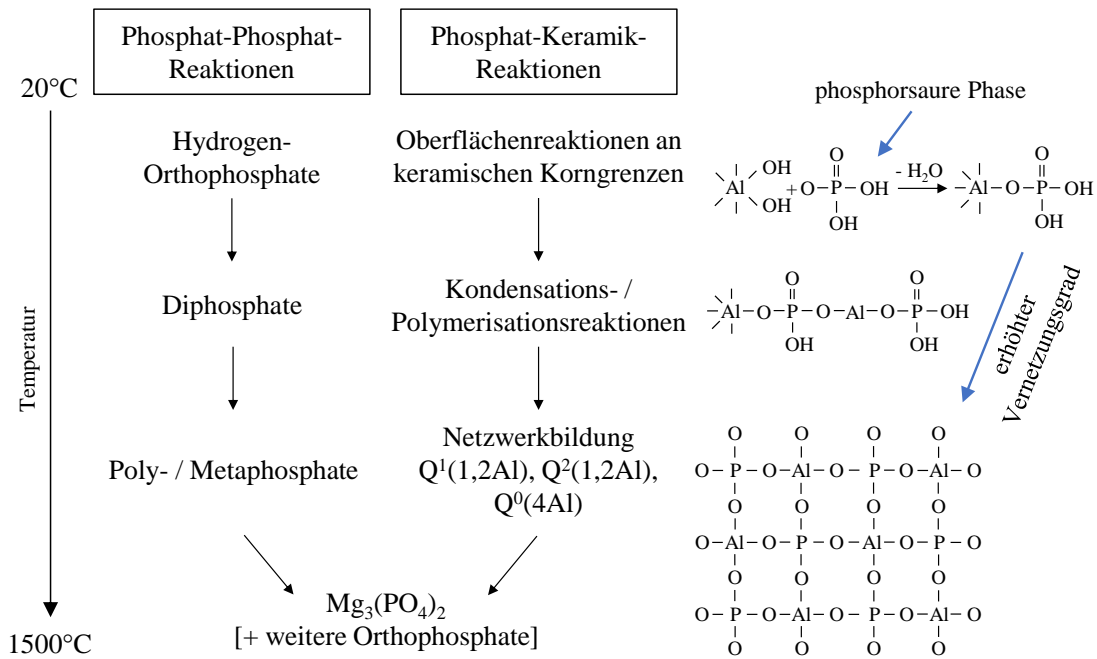


Abbildung 47: Phasenentwicklungsschema phosphatgebundener Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ -Hochtemperaturkeramiken

Entscheidend für die Ausbildung einer festigkeitssteigernden Bindephase ist die Verknüpfung der Phosphatspezies mit Keramikkörnern über ein stark verzweigtes Phosphatnetzwerk (Kontaktreaktion über chemische Bindung sowie Adhäsionsprozesse), wobei vor allem vernetzte Aluminiumphosphat-Strukturen aktiv bindungssteigernd wirken. Es handelt sich bei der phosphatischen Bindung folglich um eine Kombination aus chemischer, adhäsiver und kohäsiver Bindung, die bei entsprechender Temperaturbehandlung infolge einer Sinterung in eine keramische Bindung übergeht.

6.2 Aufbau-Eigenschafts-Korrelation und Kationeneffekte

Allgemein lässt sich ein deutlicher Einfluss der verwendeten Phosphatbinder bezüglich des Abbindeverhaltens, der Längenänderung und der Festigkeitsentwicklung der Keramikzusammensetzungen feststellen, weshalb die Konstitution der Bindephase maßgeblich für das Eigenschaftsprofil des Gesamtversatzes entscheidend ist. Die strukturanalytisch-gestützte ganzheitliche Charakterisierung von Phasenbestandteilen ermöglicht erstmals eine direkte Korrelation von Eigenschafts- und Strukturentwicklungen.

1. Abbinde- und Aushärteverhalten

Das Abbinde- und Aushärteverhalten wird maßgeblich von der Wasserlöslichkeit des Phosphatbinders beeinflusst. Hierbei ist die Konzentration gelöster Phosphatphasen und demnach die Dissoziationswirkung der Phosphate entscheidend. Das Verhalten, gelartige Keramikmassen auszubilden, kann auf das Auftreten von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen hydroxylierten Aluminiumphosphatstrukturen und Keramikoxiden als Adhäsionsprozesse zurückgeführt werden. Hingegen fördert die innerhalb der Lösungsprozesse und Bildungsreaktionen des Magnesiumphosphates MP1 auftretende hohe Reaktionswärme (starke Exothermie der Reaktion von Magnesiumphosphaten) den Bildungsprozess von Aluminiumphosphatstrukturen. Eine Wasserzugabe setzt bei entsprechender Wasserlöslichkeit der Phosphate demnach die Wirkung von Kationen und phosphorsauren Phasen bezüglich des Abbinde- und Aushärteverhaltens frei.

2. Längenänderungsverhalten

In Abhängigkeit des Phosphatbinders unterscheidet sich die Längenkontraktion der Keramikkörper bei Temperaturerhöhung sowie im Sinterprozess signifikant.

Längenänderungen bei $T < 1000 \text{ °C}$ resultieren (neben Entwässerungsprozessen) vor allem aus Strukturumordnungen und Modifikationswechsel nicht-bindender Phosphate (Ca, Mg, Zr), da die sich ausbildenden Phosphate große Unterschiede in ihren Strukturgeometrien (Gitterstruktur, Bindungswinkel und -längen) aufweisen. Die Geometrieänderungen infolge des Brennvorgangs müssen anwendungstechnisch beachtet werden, da mechanische Spannungen innerhalb des Keramikversatzes auftreten können, die gegebenenfalls zu Materialschäden führen.

Phasenumwandlungen innerhalb des für die Phosphatbindung entscheidenden Aluminiumphosphatnetzwerks zwischen $110 \text{ °C} \leq T \leq 600 \text{ °C}$ ergeben jedoch keine signifikante Längenänderungen, da die Koordinationsänderungen nicht mit einer hohen Geometrie- oder Volumenänderung einhergehen.

Eine ausgeprägte Längenkontraktion im Sinterprozess bei $T \geq 1000 \text{ °C}$, hervorgerufen durch den Einsatz von Phosphaten (im Vergleich zu CAC-gebundenen Keramikmassen), kann durch Porositätsunterschiede innerhalb der Keramikmassen sowie durch Diffusionsprozesse der Phosphatphasen begründet werden. Phosphate wandern bei Temperaturbehandlungen von $T \geq 1000 \text{ °C}$ teilweise aus der Bindematrix in die Zwischenräume der

Körnung und hinterlassen eine feine Porosität in der Matrix. Insbesondere bei denen mit Magnesiumphosphat-gebundenen Keramikmassen führt dies zu einer deutlich erhöhten Längenkontraktion.

3. Festigkeitsentwicklung

Die Untersuchungen identifizieren gravierende Festigkeitsunterschiede in Abhängigkeit des eingesetzten Phosphatbinders (Festigkeitsentwicklung und -endwerte). Durch eine strukturanalytisch-gestützte Definition von Reaktionsabfolgen innerhalb der Keramikzusammensetzungen kann eine direkte Korrelation der Festigkeitsentwicklung mit Phosphatumwandlungen erfolgen (Abb. 48).

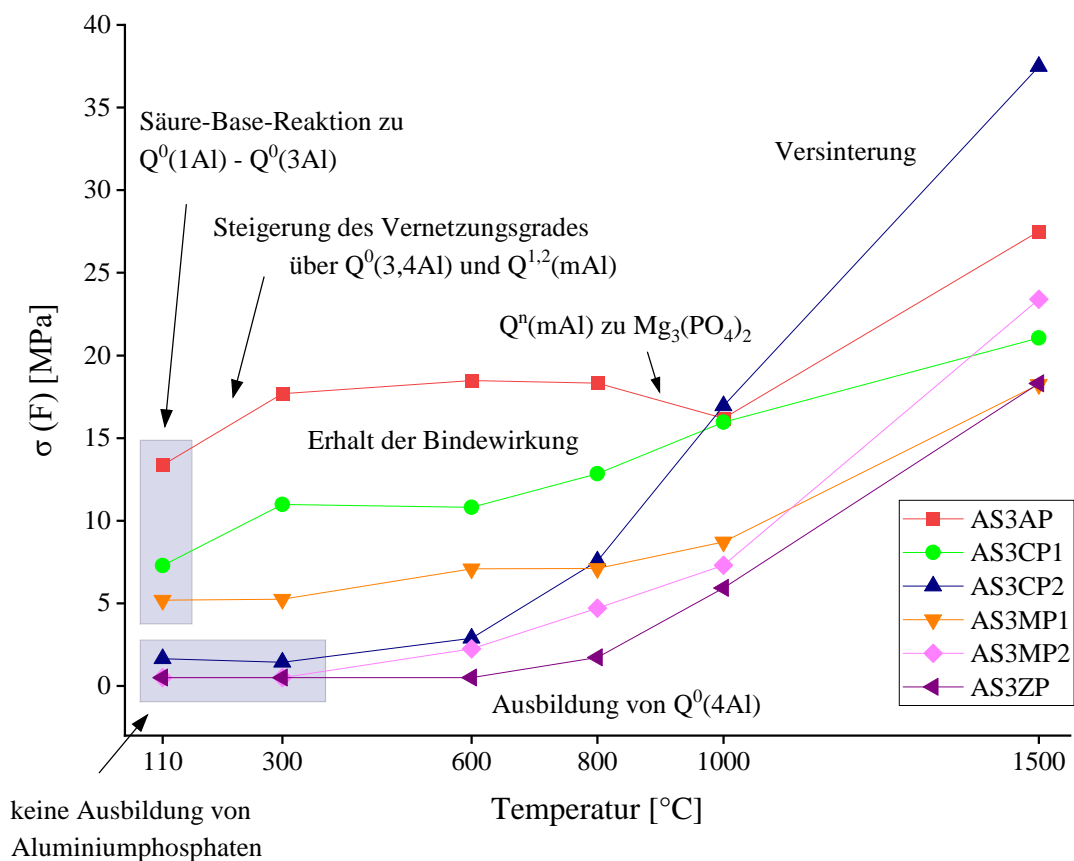


Abbildung 48: Korrelation der Biegefestigkeitsentwicklung mit Strukturentwicklungen

Diese direkte Korrelation der Biegefestigkeitsentwicklung mit Strukturentwicklungen beschreibt grundsätzlich eine Abhängigkeit der Biegefestigkeit mit dem Vorhandensein und der Entwicklung eines Aluminiumphosphat-Bindenetzwerks.

Beispielsweise wird innerhalb der Initialisierungsphase eine Anfangsfestigkeit durch die Ausbildung von Aluminiumphosphaten (Säure-Base-Reaktion) realisiert. Festigkeitsentwicklungen innerhalb der Vernetzungsphase ($T \leq 800 \text{ °C}$) lassen sich ebenfalls mit den aufgezeigten Strukturentwicklungen (erhöhte Konnektivität und Vernetzung der Aluminiumphosphat-Bindephase) korrelieren. Die Phosphatbindung zeichnet sich demnach nicht nur durch den Erhalt der Bindewirkung über einen hohen Temperaturbereich, sondern vielmehr als sich in-situ kontinuierlich weiterentwickelnde Bindephase aus (thermisch-induzierte Vernetzung der Bindestrukturen).

Die Festigkeitsentwicklung bei $T > 800 \text{ °C}$ korreliert mit dem analytisch nachgewiesenen, teilweisen Abbau des aktiv-bindenden Aluminiumphosphatnetzwerks hin zu Magnesiumphosphaten. Diese Magnesium-Orthophosphate weisen eine geringere Vernetzungsfähigkeit mit den Keramikkomponenten auf und verringern so den Anteil der festigkeitssteigernden Bindestrukturen. Dieser Prozess führt lediglich bei AS3AP ($T = 1000 \text{ °C}$) zu einer Verringerung der Festigkeitswerte, da der Festigkeitserniedrigung (Abbau des phosphatischen Bindernetzwerks) parallel eine Festigkeitssteigerung durch die einsetzende Versinterung des Materials entgegensteht.

Zum anderen führt der Abbau des Spinells in Folge der Umsetzung zu Magnesiumphosphaten zu einer reduzierten Festigkeitsausbildung. Dies begründet die reduzierte Festigkeit beim Einsatz der wasserlöslichen Phosphate MP1 und CP1 im Vergleich zu MP2 und CP2, da hier ein deutlich geringerer Spinell-Anteil nach dem Sinterprozess vorliegt. Eine ausgeprägte lokale Nähe der Phosphatstrukturen zu Spinell-Verbindungen (homogene Phosphatverteilung innerhalb der Bindestrukturen) resultiert demnach innerhalb des Sintervorgangs in einer verringerten Festigkeit.

Mechanisch-physikochemische Eigenschaften der Keramik werden im gesamten untersuchten Temperaturbereich (Initialisierung, Vernetzung, Sinterung) entscheidend durch den Einsatz von Phosphatbindern beeinflusst, da der Chemismus als Gesamtheit von strukturellen Umwandlungsprozessen innerhalb der Keramik signifikant durch Wechselwirkungen bzw. Reaktionen der Keramikoxide mit Phosphaten verändert wird. Dies bezieht insbesondere Änderungen in der Mineralogie der Keramikbestandteile (bspw. Abbau der Spinellstruktur, Bildung von Magnesiumphosphaten) ein.

Zudem ist zu beobachten, dass im Gegensatz zu dem zweiwertigen Magnesium (Mg^{2+}) und Calcium (Ca^{2+}), die als Netzwerkwandler phosphatische Gerüststrukturen brechen, vor allem das Aluminium (Al^{3+}) eine hohe Koordinationsfähigkeit aufweist und in der

Lage ist, sich in festigkeitssteigernde Phosphatnetzwerke (Phosphate wirken als Netzwerkbildner) einzubinden. Das Aluminiumoxid wird in der Glastheorie als sog. Zwischenoxid eingestuft, welches Glasnetzwerke verfestigen bzw. stabilisieren kann. Es kann bewertet werden, dass die Vernetzungsfähigkeit von Phosphatbindern somit abhängig von der Wertigkeit der Phosphat-Gegenkationen ist. Eine hohe Wertigkeit entspricht einer verbesserten Vernetzungsfähigkeit. In Bezug auf die Phosphatbindung ist folglich zu untersuchen, inwiefern Keramiksysteme auf Basis weiterer Zwischenoxide (bspw. ZrO_2) vergleichbar zu Al_2O_3 fähig sind, bindungsstarke Phosphatnetzwerke beim Einsatz geeigneter Phosphatbindern aufzubauen.

6.3 Auswirkungen von Magnesium-Aluminat-Spinell-Zusätzen auf die Ausbildung einer Phosphatbindung

Die hier durchgeführten Untersuchungen basieren auf ein mit Magnesium-Aluminat-Spinell versetztes Aluminiumoxid-reiches Probensystem, welches phosphatisch gebunden wurde. Explizit identifiziert der Vergleich von Strukturanalysen der Proben mit unterschiedlichen Spinell-Anteilen (A3APF, AS3APF und A2S3APF) drei signifikante Konsequenzen von Spinell-Zusätzen auf die Ausbildung einer phosphatischen Bindung. In der praktischen Anwendung phosphatischer Bindsysteme gilt es, diese Konsequenzen beim Einsatz von MgO-haltigen, basischen Keramiksystemen zu differenzieren.

1. Ausbildung von Magnesiumphosphat-Strukturen bei $20\text{ °C} \leq T \leq 600\text{ °C}$

Die sich durch Reaktion mit Spinell-Zusätzen entwickelnden Magnesiumphosphate kristalliner oder amorpher Struktur sind nachweislich kaum netzwerkbildend. Im Gegensatz zu Magnesiumphosphaten vermögen es Aluminiumphosphate ausgeprägte Binde-netzwerke auszubilden, was grundsätzlich die phosphatische Bindung charakterisiert und zur Festigkeitssteigerung führt. Entsprechend wird die Bindungsstärke beim Einsatz MgO-haltiger basischer Komponenten insgesamt vermindert.

2. Spinell-Zusätze hemmen die Bildung von $Q^1(mAl)$ - und $Q^2(mAl)$ -Strukturen

Die Untersuchungen identifizieren eine signifikante Reduzierung der Ausbildung von polymerisierten Aluminiumphosphatstrukturen als $Q^1(mAl)$ - und $Q^2(mAl)$ -Struktureinheiten in Abhängigkeit der Spinell-Konzentration. Die Polymerisationsneigung innerhalb des Aluminiumphosphat-Netzwerks über P-O-P-Verbindungen wird demnach bei

Zusatz von Spinell stark reduziert. Auf welchen Grundlagen dieser Prozess beruht, konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Es kann vermutet werden, dass durch die Verringerung des Al_2O_3 -Anteils innerhalb der Keramikzusammensetzung weniger Aluminiumoxide (Oberflächenverkleinerung) als Reaktionspartner für die Phosphatbildung zur Verfügung stehen. Auch eine aktive Hemmung der Polymerisationsreaktion durch MgO -Verbindungen ist möglich, beispielsweise hervorgerufen durch die Basizität des MgO .

3. Phosphate reagieren bei $T \geq 600$ °C mit MgO des Spinells zu Magnesiumphosphat-Hochtemperaturphasen

Magnesium-Spinelle sind bei Temperaturen von $T \geq 600$ °C nicht gegen Phosphate beständig. Das Koordinationsmotiv der Phosphate konnte durch die Spinell-Inversion sowie durch thermodynamische Überlegungen (ΔG° -Werte der Umwandlungsreaktionen) erklärt werden. Der kontinuierliche Abbauprozess von Spinell-Strukturen sowie des Aluminiumphosphatnetzwerks unter Ausbildung von Magnesiumphosphaten wirkt sich negativ auf Eigenschaftsentwicklungen (Minderung der Bindungsstärke) der Keramik aus. Zudem ist die Bildung von Magnesiumphosphaten insofern als kritisch zu beurteilen, da sie aufgrund ihrer geringen Schmelzpunkte im Vergleich zu AlPO_4 oder $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ die Anwendungstemperaturen innerhalb von Hochtemperaturanwendungen deutlich herabsetzen. Eine Kompatibilität von Spinell mit Phosphatbindern ist aufgrund der Zersetzungsanfälligkeit des Spinells gegenüber Phosphaten (begründet in der Inversionsneigung bei hohen Temperaturen) vor allem in Feuerfestanwendungen praktisch nur begrenzt gegeben.

7 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit definiert sich in der Aufklärung von Binde-mechanismen phosphatisch-gebundener $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ -Hochtemperaturkeramiken. Die innerhalb der Fachliteratur beschriebenen analytischen Herangehensweisen, die phosphatische Bindung zu charakterisieren, lieferten bislang unzureichende Informationen, um Bindungseffekte ganzheitlich zu erläutern. Die Konstitution der Bindephase ist jedoch bezüglich der Einstellung von Materialeigenschaften wie die Festigkeit oder chemische Beständigkeit der Keramiken relevant und bedarf einer umfassenden analytischen Betrachtung.

Deshalb verfolgte die Untersuchung hierbei den Ansatz, basierend auf einer umfangreichen strukturanalytischen Prüfung das temperaturabhängige mineralogische und chemische Umwandlungsverhalten verschiedener anorganischer Phosphate in ihrer Anwendung als Bindemittel zu beschreiben. Mit Hilfe einer Kombination aus RBA-, REM-EDX- sowie ^{31}P - und ^{27}Al -Festkörper-NMR-Untersuchungen konnten Phasenentwicklungsschemen phosphatgebundener $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ -Keramiken im für Hochtemperaturanwendungen relevanten Temperaturbereich von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$ (Initialisierungs-, Vernetzungs- und Hochtemperaturphase) aufgedeckt werden. Hieraus abgeleitet wurde der Einfluss der Phosphatstrukturen und des Kations auf die Bindewirkung bzw. das Eigenschaftsprofil der Keramik evaluiert, um ein grundlegendes Verständnis über die Beziehung zwischen Struktur, Eigenschaften und Bindewirkung zu erlangen. Die wichtigsten Aussagen der Forschungsarbeit werden folgend zusammengefasst:

1. Aufklärung von Bindemechanismen phosphatisch-gebundener $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ -Hochtemperaturkeramiken

Erstmalig konnten auf Grundlage einer konsistenten strukturanalytischen Prüfung an der Phosphatbindung beteiligte Phosphatstrukturen umfänglich identifiziert und hinsichtlich ihrer Bindewirkung gesichert kategorisiert und bewertet werden.

Durch diese Studie wurden Bindemechanismen charakterisiert und lokale Ionenkoordinationsmotive und Strukturumwandlungsverläufe beschrieben. Testungen des thermischen Umwandlungsverhaltens der reinen Phosphatbinder als Referenz lassen hierbei einen direkten Vergleich der Reaktionsabfolgen mit jenen innerhalb ihrer Anwendung als Binder in Hochtemperaturkeramiken zu.

Es wurde aufgeklärt, dass Reaktionsmechanismen sich grundsätzlich aus zwei parallel ablaufenden Reaktionsabfolgen zusammensetzen: (a) Phosphat-Keramik-Reaktionen unter Ausbildung verzweigter Aluminiumphosphat-Strukturen und (b) reine Phosphat-Phosphat-Umwandlungen der Ausgangsphosphate ohne chemische Reaktion mit den Keramikbestandteilen. Als Netzwerkbildner agieren vor allem wasserlösliche Phosphate, die aufgrund von chemischen Reaktionen aktiver phosphorsaurer Phasen mit Keramikkörnern in der Lage sind, stark-verknüpfte dreidimensionale Netzwerke innerhalb der Keramikbindephase aufzubauen. Bindungssteigernd wirken amorphe Aluminiumphosphate als Intermediate, die erstmalig durch umfangreiche Festkörper-NMR-Untersuchungen strukturanalytisch bewertet wurden. Das Bindenetzenetzwerk setzt sich aus verzweigten $Q^n(mAl)$ -Strukturen mit $n = 0;1;2$ und $m = 1;2;3;4$ zusammen, die eine homogene Bindephase bilden. Bei Temperaturen von $T > 800$ °C treten zunehmend Reaktionen des phosphatischen Bindenetzenetzwerks mit Spinell unter Ausbildung von Magnesium-Mischorthophosphaten ein.

2. Struktur-Eigenschafts-Korrelationen

Testungen des Längenänderungsverhaltens, des Abbinde- und Aushärtevorgangs, der Kaltbiegefestigkeit, des Gefügebauaufbaus sowie des thermischen Verhaltens der Keramikzusammensetzungen zeigten, dass Phosphatbinder einen signifikanten Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der Keramiken haben. Innerhalb dieser Untersuchungen konnten Eigenschaftsentwicklungen mit Strukturänderungen zuverlässig korreliert und der Einfluss verschiedenartiger Phosphatstrukturen und deren Gegenkationen gesichert bewertet werden. Beispielsweise stehen Festigkeitsentwicklungen im direkten Zusammenhang mit der Quantität und Qualität des aktiv-bindenden Aluminiumphosphat-Netzwerks.

3. Einfluss von Spinell-Additiven auf die phosphatische Bindung

Spinell-Additive beeinflussen grundsätzlich die Ausbildung der phosphatischen Bindung und wirken entsprechend eigenschaftsverändernd. Reaktionsabfolgen innerhalb der phosphatgebundenen Keramikmassen zeigen abhängig vom Spinell-Anteil signifikante Unterschiede in der Phasenentwicklung. Es konnte u. a. aufgezeigt werden, dass der Einsatz von Magnesium-Aluminaten die Polymerisation des Bindungsnetzwerks über P-O-P-Bindungen hemmt und vor allem bei hohen Temperaturen ab $T \geq 600$ °C zur Ausbildung von Magnesiumorthophosphaten unter einem teilweisen Abbau des Aluminiumphosphat-Netzwerks führt. Der Resistenzbruch der Spinell-Verbindungen gegenüber Phosphaten

wurde mit einer Erhöhung der Magnesium-Mobilität innerhalb der Keramikzusammensetzung erklärt, welche durch die bei diesen Temperaturen stattfindende Spinell-Inversion hervorgerufen wird. Die identifizierten Wechselwirkungen der Magnesiumbestandteile mit phosphatischen Bindephasen und gleichbedeutend deren Einfluss auf die Ausbildung einer Phosphatbindung sind anwendungsorientiert zwingend bei der Zusammenstellung von Werkstoffrezepturen zu beachten.

Zusammenfassend kann die phosphatische Bindung feuerfester Keramiken als Zusammenwirken chemischer, adhäsiver und kohäsiver sowie keramischer Bindeprozesse beschrieben werden. Auf Grundlage der hier aufgeführten strukturanalytischen Untersuchungsmethodik können direkt Schlussfolgerungen bezüglich des Wirkungspotentials bzw. einer Potentialabschätzung für den Einsatz phosphatischer Additive als Binder für Hochtemperaturanwendungen gezogen werden.

Innerhalb von Folgeprojekten können hierauf aufbauend weitere Einflussfaktoren bzgl. der Einstellung der phosphatischen Bindung respektive der Eigenschaftsentwicklung phosphatisch-gebundener Keramiken untersucht werden. Hierzu zählen beispielsweise das Fließverhalten, Porenausbildungen oder die Korrosionsbeständigkeit von phosphatisch-gebundenen Keramikzusammensetzungen.

Die dargestellte Methodik zur strukturellen Untersuchung des Umwandlungsverhaltens phosphatischer Bindephasen kann darüber hinaus zur Entwicklung neuartiger Bindsysteme auf Phosphatbasis, beispielsweise für Anwendungen in hoch-basischen Keramiksystemen oder als Bestandteil von Misch- oder Hybridbindesystemen dienen. Die technologische Eignung von Phosphatbindern in ihrem Einsatz innerhalb von Hochtemperaturanwendungen muss im Einzelfall anwendungsorientiert gezielt bewertet werden. Speziell in hoch-basischen Keramikformulierungen sind weiterführende Forschungen erforderlich, die eine flächendeckende Kompatibilität der phosphatischen Bindungsform mit basischen Oxiden erlauben. Beispielsweise müssen Reaktionsmechanismen erarbeitet werden, die die Spinell-Inversion bei einem simultanen Angriff des Phosphates beschreiben, um schließlich das Resistenzvermögen von Spinellen gegenüber Phosphaten zu steigern bzw. den Zersetzungsvorgang zu blockieren.

Darüber hinaus erweist sich die Additive Fertigung (3D-Druck) anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe als aktueller Forschungsschwerpunkt und zukunftsorientierte Schlüsseltechnologie innerhalb der Fertigungsformen keramischer Produkte als potentiell Anwendungsfeld phosphatischer Bindungsadditive. Das innerhalb dieser

Arbeit erzielte Verständnis über die Phosphatbindung sowie die angewendete Untersuchungsmethodik liefern die erforderlichen fachlichen und analytischen Grundlagen, um die phosphatische Bindungsform auf den 3D-Druck zu adoptieren. Die genaue Beschreibung von Umwandlungsverhalten phosphatischer Komponenten erlaubt es, Materialzusammensetzungen an die hohen Anforderungen der Additiven Fertigungsverfahren vor allem bezüglich Verarbeitungseigenschaften entsprechend anzupassen und anwendbar zu machen.

Anhang

Anhangsverzeichnis

- A.1 Verwendete Analysemethoden mit Beschreibung der Messprinzipien, Anwendungen, Mehrwerte und Defizite
- A.2 Mineralogische Zusammensetzung der Phosphatbinder (Angabe der Hauptoxide in wt.-% mit Gesamtanteil > 0,5 wt.-%)
- A.3 Powder Diffraction Files (PDF) zur Auswertung von Röntgenbeugungsanalysen
- A.4 Peak-Entfaltung von NMR-Spektren am Beispiel des MP1
- A.5 Fließverhalten und Viskosität der Probenkörper sowie Wasserzugabemenge beim Präparationsvorgang für Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen
- A.6 Röntgenbeugungsanalysen von AS nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$
- A.7 ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Al_2O_3 - und MgAl_2O_4 -Ausgangsstoffe:
(a) Magnesium-Aluminat-Spinell AR78 (b) Tabulartonerde (c) AS
($T = 110\text{ °C}$ und $T = 1500\text{ °C}$, überlagert)
- A.8 Röntgenbeugungsanalyse von AP ($T = 20\text{ °C}$)
- A.9 Röntgenbeugungsanalyse von A3APF ($T = 110\text{ °C}$)
- A.10 Wertetabelle der Kaltbiegefestigkeitsversuche

A.1 Verwendete Analysemethoden mit Beschreibung der Messprinzipien, Anwendungen, Mehrwerte und Defizite

Analysemethode	Messprinzip	Anwendung, Mehrwert und Defizite
RBA	Röntgenbeugungsanalyse; Röntgenpulverdiffraktometrie	Kristallphasenbestimmung; mineralogische Betrachtung von Phasenbildungsprozessen bei Temperaturbehandlung; qualitative Bestimmung ausschließlich kristalliner Strukturen; hohe Nachweisgrenze
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie	Strukturanalyse amorpher und kristalliner Phasen bei geringen Nachweisgrenzen und gleichzeitig hoher Auflösung und Sensitivität; Molekülaufbau, Ortssymmetrie und Koordinationsgeometrie der Nahordnung; Verzweigungsgrad und chemische Bindungsverhältnisse; keine Überlagerungsphänomene mit anderen Kernen; hoher zeitlicher und finanzieller Aufwand; eindeutige Phasenzuordnung teilweise nur in Kombination mit weiteren Analysemethoden
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie	optische Mikrostrukturuntersuchung inkl. Element-Mapping durch Emission charakteristischer Röntgenstrahlung mittels Elektronenstrahlanregung
STA	Simultane Thermoanalyse	thermoanalytische Betrachtung von Phasenübergängen und Strukturänderungen; Aufzeigen von Zersetzungs-, Umwandlungs- und Entwässerungsprozessen
Dil	Dilatometrie	Messung der thermischen Längenänderung einer Probe und Zuweisung dieser zu materialspezifischen Umwandlungs- und Bindungsreaktionen
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse	Monitoring des Abbinde- bzw. Aushärteverhaltens bei Raumtemperatur in Abhängigkeit des Phosphatbinders
KBF	Kaltbiegefestigkeit	Bruchtest zur Quantifizierung der Probenfestigkeit in Abhängigkeit des Phosphatbinders und der Temperatur

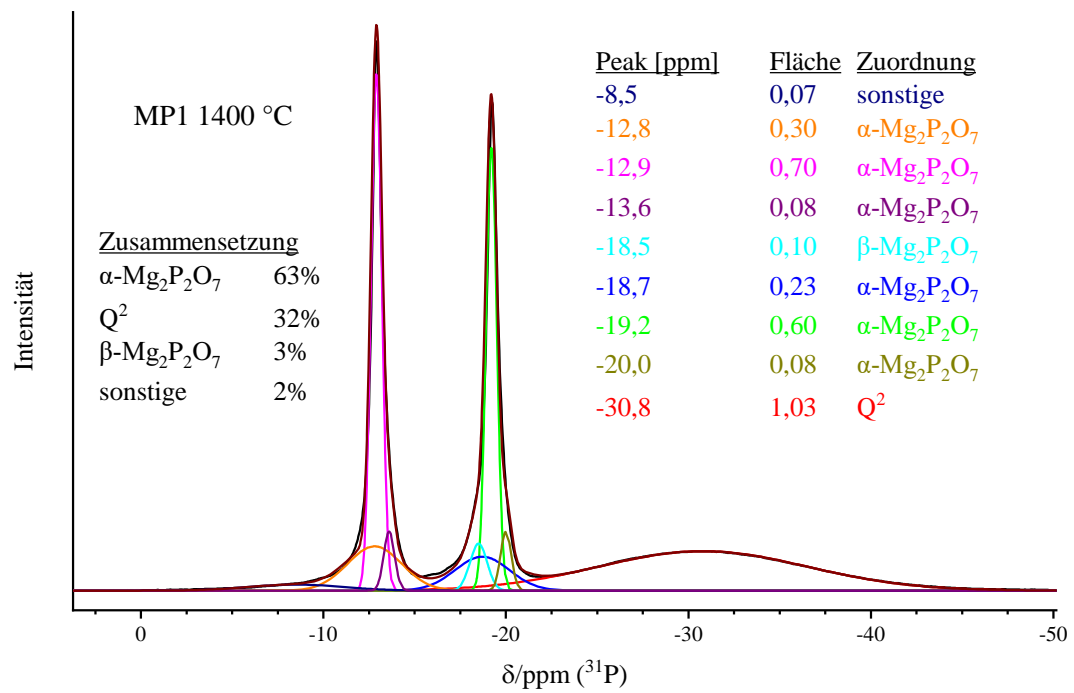
A.2 Mineralogische Zusammensetzung der Phosphatbinder (Angabe der Hauptoxide in wt.-% mit Gesamtanteil > 0,5 wt.-%)

AP		CP1		CP2		MP1		MP2		ZP	
P ₂ O ₅	60,1	P ₂ O ₅	54,1	P ₂ O ₅	52,0	P ₂ O ₅	53,3	P ₂ O ₅	41,5	P ₂ O ₅	48,5
Al ₂ O ₃	16,8	CaO	26,8	CaO	41,1	MgO	14,3	MgO	20,8	ZrO ₂	42,5
SiO ₂	2,2	ZrO ₂	0,8			CaO	2,8				

A.3 Powder Diffraction Files (PDF) zur Auswertung von Röntgenbeugungsanalysen

Kristallstruktur	PDF	Quelle
Al_2O_3	01-070-5679	[163]
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1.79}$	01-070-0384	[164]
MgAl_2O_4	01-070-6979	[165]
ZrO_2	00-037-1484	[166]
$\text{Al}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_{1.74}$	00-053-0294	[167]
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	00-044-0724	[168]
$\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$	01-071-1336	[169]
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	01-076-0736	[170]
$\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_3\text{O})$	01-071-1966	[171]
$\text{Al}(\text{HP}_2\text{O}_7)$	00-031-0016	[172]
AlPO_4	00-011-0500	[173]
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	00-035-0780	[174]
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	00-032-0626	[175]
$\text{MgH}(\text{PO}_3)_3$	00-040-0090	[176]
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	00-033-0876	[177]
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	01-070-0090	[178]
CaHPO_4	01-070-0359	[179]
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	01-071-2123	[180]
$\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$	00-020-0223	[181]
$\text{Ca}_7\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$	01-070-0682	[182]
$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	01-070-0561	[183]
ZrP_2O_7	00-029-1399	[159]

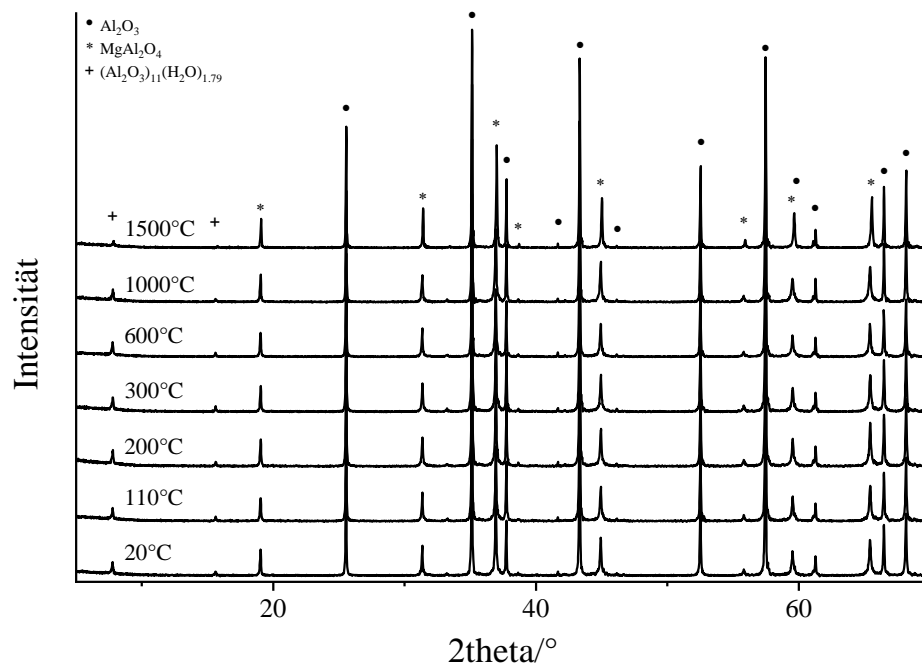
A.4 Peak-Entfaltung von NMR-Spektren am Beispiel des MP1



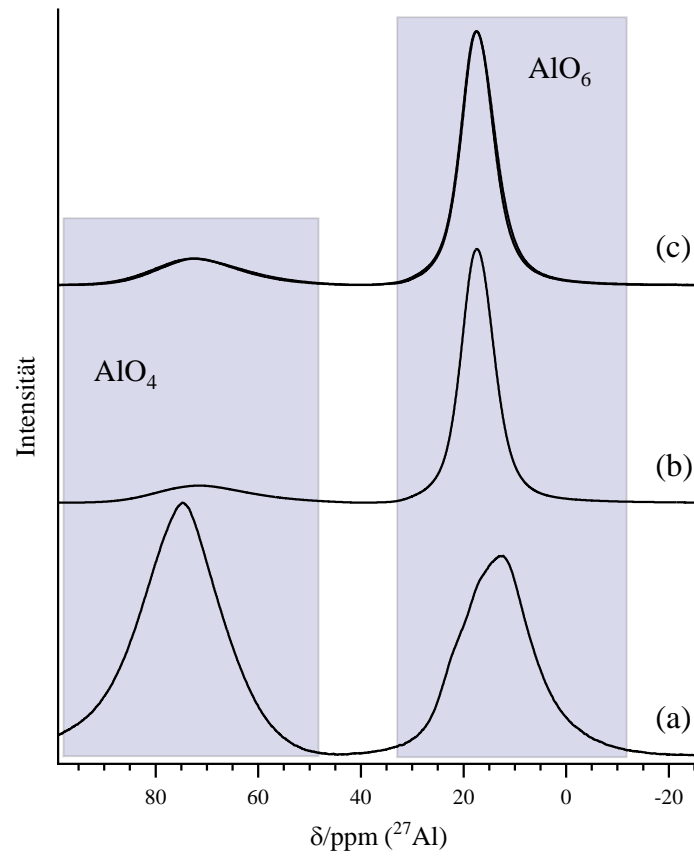
A.5 Fließverhalten und Viskosität der Probenkörper sowie Wasserzugabemenge beim Präparationsvorgang für Kaltbiegefestigkeitsuntersuchungen

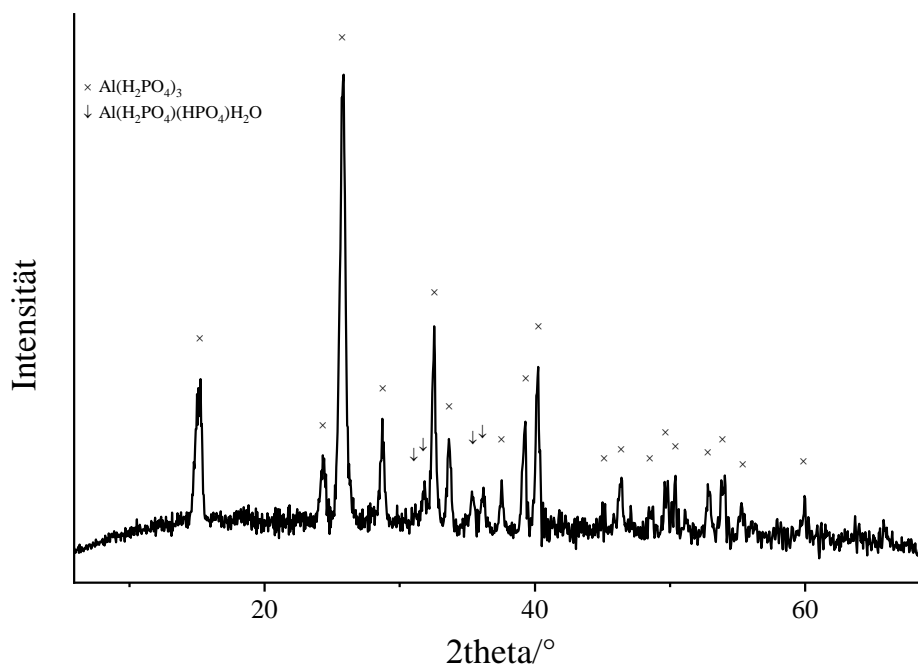
Probenbezeichnung	Wasserzugabe [wt.-%]	Fließverhalten	Viskosität
AS3AP	6,0	zähe bzw. gummiartige Konsistenz; formbar durch Druckeinwirkung	hoch
AS3CP1	7,0	fließfähig bei Rüttelwirkung	mittel
AS3CP2	6,5	fließfähig	gering
AS3MP1	7,5	nicht fließfähig; rapide Aushärtung; formbar durch Druckeinwirkung	hoch
AS3MP2	7,0	fließfähig	mittel
AS3ZP	8,5	fließfähig	gering
ASCAC	6,0	fließfähig	gering

A.6 Röntgenbeugungsanalysen von AS nach Temperaturbehandlungen von $20\text{ °C} \leq T \leq 1500\text{ °C}$



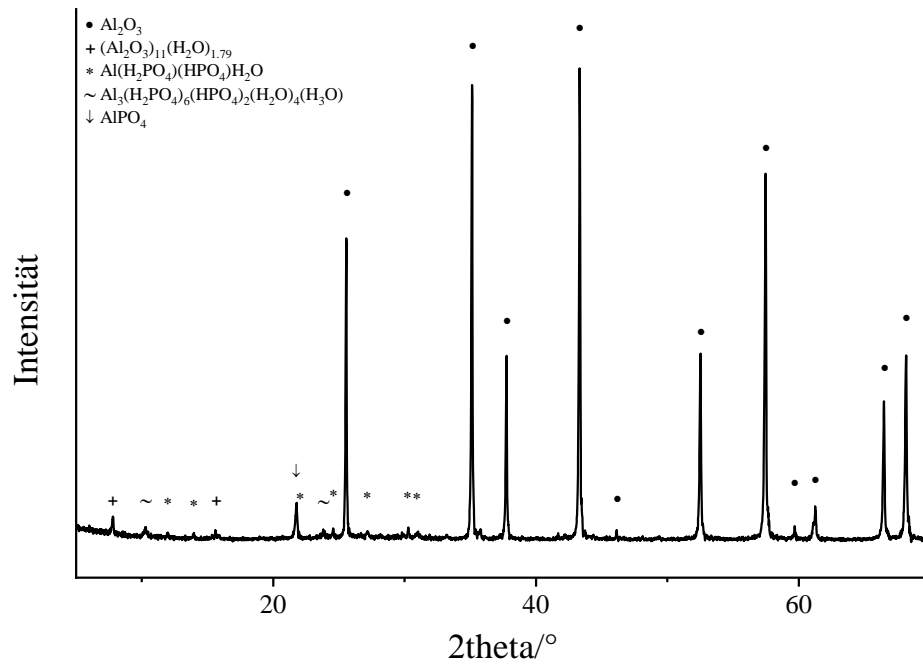
- A.7 ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Al_2O_3 - und MgAl_2O_4 -Ausgangsstoffe:
(a) Magnesium-Aluminat-Spinell AR78 (b) Tabulartonerde (c) AS ($T = 110\text{ }^\circ\text{C}$
und $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$, überlagert)



A.8 Röntgenbeugungsanalysen von AP ($T = 20\text{ °C}$)

Die Röntgenbeugungsanalyse von AP ($T = 20\text{ °C}$) wurde an einem D8 Discover Mikrodiffraktometer (Co-Röhre, Wellenlänge $\text{Co K}_{\alpha 1}$ $1,7889\text{ \AA}$) der Firma Bruker am Competence Center Archeometry Baden-Württemberg an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt.

A.9 Röntgenbeugungsanalysen von A3APF (T = 110 °C)



A.10 Wertetabelle der Kaltbiegefestigkeitsversuche

T [°C]	σ (F) [MPa]						
	ASCAC	AS3AP	AS3CP1	AS3CP2	AS3MP1	AS3MP2	AS3ZP
110	8,39	12,42	6,29	1,50	5,07	0,50*	0,50*
	8,92	13,73	8,22	1,65	2,33	0,50*	0,50*
	6,41	13,94	7,36	1,76	5,31	0,50*	0,50*
300	5,35	17,06	10,23	0,99	4,22	0,50*	0,50*
	5,03	18,64	11,73	1,45	6,27	0,50*	0,50*
	5,28	17,35	13,45	1,29	3,80	0,50*	0,50*
600	4,71	17,71	11,92	3,24	6,89	2,54	0,50*
	4,76	18,69	10,49	2,80	7,35	2,03	0,50*
	4,79	19,09	10,05	2,64	7,02	2,17	0,50*
800	4,97	19,61	14,83	7,98	7,11	4,49	1,72
	4,29	19,33	12,05	7,16	6,66	4,89	1,89
	5,03	16,06	11,68	7,50	7,60	4,76	1,55
1000	9,81	15,03	15,56	16,29	10,05	7,32	6,08
	10,65	17,39	15,86	16,58	8,59	7,76	5,48
	8,01	16,19	16,46	18,01	7,49	6,85	6,23
1500	22,54	28,11	21,36	36,75	19,44	23,60	17,93
	26,34	27,20	21,35	36,39	19,02	24,36	18,26
	23,15	27,23	20,45	39,33	16,26	22,28	18,71

* Minimalwert

Die Standardabweichung σ_x wurde nach Formel F.1 errechnet.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad \text{F.1}$$

mit: n = Probenumfang; x_i = i-te Messwert; μ = Mittelwert

Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 993-12:1997-06. Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 12: Bestimmung des Kegelfallpunktes (Feuerfestigkeit). Beuth-Verlag, Berlin; 1997. <https://dx.doi.org/10.31030/7340294>.
- [2] ASTM C71-12:2018. Standard Terminology Relating to Refractories. ASTM International, West Conshohocken, PA; 2018. <https://dx.doi.org/10.1520/C0071-12R18>.
- [3] Global refractories market research report 2019, Market Research Future, ID: MRFR/CnM/1765-CR.
- [4] Daten zur Verfügung gestellt von der RefraTechnik-Gruppe, Göttingen, 2018.
- [5] Routschka G, Wuthnow H. Feuerfeste Werkstoffe. 5. Auflage, Vulkan Verlag, Essen; 2011.
- [6] Schulle W. Feuerfeste Werkstoffe: Feuerfestkeramik; Eigenschaften, prüftechnische Beurteilung, Werkstofftypen. Dt. Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig; 1990.
- [7] Salmang H, Scholze H. Keramik. 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin; 2007. <https://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-49469-0>.
- [8] ISO 10081-1:2003-12. Klassifizierung dichter geformter feuerfester Erzeugnisse - Teil 1: Alumina-Silika. Beuth-Verlag, Berlin; 1997.
- [9] Chandran CV, Kirschhock CEA, Radhakrishnan S. Alumina: discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters. *Chem Soc Rev*. 2019;48(1):134-156. <https://doi.org/10.1039/C8CS00321A>.
- [10] Schmidtmeier D, Buchel G, Buhr A. Magnesium aluminate spinel raw materials for high performance refractories for steel ladles. *Materialy Ceramiczne*. 2009;61(4):223-227.
- [11] Schacht CA. Refractories Handbook. Marcel Dekker, Inc., New York; 2004.
- [12] Diaz LA, Torrecillas R, De Aza AH, Pena P, De Aza S. Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: A comparative study of their microstructural evolution with temperature. *J Eur Ceram Soc*. 2005;25(9):1499-1506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.018>.
- [13] Schnabel M, Buhr A, Exenberger R, Rampitsch C. Spinel: In situ versus preformed - clearing the myth. *refractories worldforum*. 2010;2(2):87-93.
- [14] Ganesh I, et al. An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO-C refractories. *Ceram Int*. 2002;28(3):245-253. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00086-4).
- [15] Braulio MAL, Rigaud M, Buhr A, Parr C, Pandolfelli VC. Spinel-containing alumina-based refractory castables. *Ceram Int*. 2011;37(6):1705-1724. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.049>.
- [16] Yilmaz S. Corrosion of high alumina spinel castables by steel ladle slag. *Ironmaking & Steelmaking*. 2013;33(2):151-156. <https://doi.org/10.1179/174328106X80109>.
- [17] Ko YC, Chan CF. Effect of spinel content on hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range 1000–1500°C. *J Eur Ceram Soc*. 1999;19(15):2633-2639. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00042-4).

- [18] Kingery WD. Structure of crystals. in: Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York; 1960, 81-139.
- [19] Sako EY, et al. In-depth microstructural evolution analyses of cement-bonded spinel refractory castables: Novel insights regarding spinel and CA6 formation. *J Am Ceram Soc.* 2012;95(5):1732-1740. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05161.x>.
- [20] Huheey JE, Keiter R, Keiter EA. Anorganische Chemie. 3. Auflage, de Gruyter, Berlin; 2003.
- [21] Tomba Martinez AG, Luz AP, Braulio MAL, Pandolfelli VC. CA6 impact on the corrosion behavior of cement-bonded spinel-containing refractory castables: An analysis based on thermodynamic simulations. *Ceram Int.* 2015;41(3):4714-4725. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.020>.
- [22] Braulio MAL, Bittencourt LRM, Pandolfelli VC. Selection of binders for in situ spinel refractory castables. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29(13):2727-2735. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.024>.
- [23] Bartha P, Markworth M, Schadock J, Södje J, Diesing H. Contribution to melt refinement of special steels with calcium aluminate in open induction furnaces. *refractories worldforum.* 2010;2(1):72-80.
- [24] Sadatomi Y, Enomoto N, Hojo J. Reaction behavior of slag and spinel in steel ladle castables. *J Ceram Soc Jpn.* 2011;119(7):595-600. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.595>.
- [25] Sun HG, Li HX, Jiao WB. Corrosion of MgAl₂O₄ spinel with different Al₂O₃ contents in iron-containing gasifier slag. *Solid State Phenomena.* 2018;281(1):118-124. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.281.118>.
- [26] Seko A, Yuge K, Oba F, Kuwabara A, Tanaka I. Prediction of ground-state structures and order-disorder phase transitions in II-III spinel oxides: A combined cluster-expansion method and first-principles study. *Phys Rev B.* 2006;73(18):184117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.184117>.
- [27] Redfern SAT, Harrison RJ, O'Neill H, Wood DRR. Thermodynamics and kinetics of cation ordering in MgAl₂O₄ spinel up to 1600 degrees C from in situ neutron diffraction. *Am Mineral.* 1999;84(3):299-310. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0313>.
- [28] Podworny J, Wojsa J, Piotrowski J. High temperature behaviour of MgAl₂O₄, AmCr₂O₄ and MgFe₂O₄ spinels in relation to their structure. *Applied Crystallography.* 2004:403-406. https://doi.org/10.1142/9789812702913_0080.
- [29] Parr C, Auvray JM, Szepizdyn M, Wöhrmeyer C, Zetterstrom C. A review of bond systems for monolithic castable refractories. *refractories worldforum.* 2015;7(1):63-70.
- [30] Bordia RK, Kang SJL, Olevsky EA. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *J Am Ceram Soc.* 2017;100(6):2314-1252. <https://doi.org/10.1111/jace.14919>.
- [31] République française - brevet d'invention FR391454. Procédé d'utilisation des laitiers de hauts fourneaux pour la fabrication du ciment. A. Pavin, Lafarge; 1908.
- [32] Hewlett PC. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4th edition, Elsevier, Burlington; 1998.

- [33] Poirier J, Rigaud M. Corrosion of Refractories: The Fundamentals. FIRE Compendium Series Volume 2A. Göller Verlag, Baden-Baden; 2007.
- [34] Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. *J Am Ceram Soc.* 1950;33(8):239-250. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1950.tb14171.x>.
- [35] Kalyoncu RS. Chemically bonded refractories – a review of the state of the art, U.S. Dept. of the Interior, Washington, D.C.; 1982.
- [36] Abyzov An, Rytvin VM, Abyzov VA, Perepelitsyn VA, Grigorev VG. Unroasted thermal insulating refractory materials based on high-alumina cement and phosphate binders. *Refract Ind Ceram+*. 2011;52(4):303-306. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9419-5>.
- [37] Corbridge DEC. Phosphorus chemistry, biochemistry and technology. 6. Auflage, CRC Press, New York; 2013.
- [38] Baur WH. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Cryst.* 1974;B30:1195-1215. <https://doi.org/10.1107/S0567740874004560>.
- [39] Wegner S, van Wüllen L, Tricot G. The structure of aluminophosphate glasses revisited: Application of modern solid state NMR strategies to determine structural motifs on intermediate length scales. *J Non-Cryst Solids.* 2008;354(15-16):1703-1714. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.034>.
- [40] Zhang L, Eckert H. Sol-gel synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses: mechanistic studies by solution and solid state NMR. *J Mater Chem.* 2004;14(10):1605-1615. <https://doi.org/10.1039/B400651H>.
- [41] Berzelius JJ. *Nouveau Système de Minéralogie*. Stockholm; 1819.
- [42] Maddrell R. Über die Darstellung der Phosphorsäure und das anomale Salz von Gregory, sowie über die metaphosphorsäuren Salze. *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* 1847;61(1);1847. <https://doi.org/10.1002/jlac.18470610107>.
- [43] Graham T. Researches on the Arseniates, Phosphates, and Modifications of Phosphoric Acid. *Phil Trans Roy Soc.* 1833;123A(1):253-284. <https://doi.org/10.1098/rspl.1830.0118>.
- [44] Glaum R. *Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle*. Habilitationsschrift, Justus-Liebig-universität Gießen; 1999.
- [45] Durif A. *Crystal chemistry of condensed phosphates*. 1. Auflage, Springer Science+Business Media, New York; 1995.
- [46] Thilo E. Die kondensierten Phosphate. *Angew Chem.* 1955;67(5):141-168. <https://doi.org/10.1002/ange.19550670502>.
- [47] Clearfield A. Metal Phosphonate Chemistry. *Progress in Inorganic Chemistry.* 1997;47(1):371-510. <https://doi.org/10.1002/9780470166482.ch4>.
- [48] Ray NH. The structure and properties of inorganic polymeric phosphates. *Polym Int.* 1979;11(4)163-177. <https://doi.org/10.1002/pi.4980110402>.
- [49] Brow RK, Kirkpatrick RJ, Turner GL. Local structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-x)\text{NaPO}_3$ glasses: An NMR and XPS study. *J Am Ceram Soc.* 1990;73(8):2293-2300. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07591.x>.
- [50] Zeyer M. *Untersuchungen zur Netzwerkstruktur phosphathaltiger Gläser mittels Festkörper-Kernresonanzspektroskopie*. Dissertationsschrift, Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2003.

- [51] Hudgens JJ. The structure and properties of anhydrous, alkali ultra-phosphate glasses. Dissertationsschrift, Iowa State University; 1994.
- [52] Stachel D, Olbertz A. Structure building principles in crystalline ultraphosphates. *Phosphorus Research Bulletin*. 1999;10(1):70-75.
- [53] Parks JR, Van Wazer JR. Structure and properties of the condensed phosphates. XII. Reorganization theory and some applications. *J Am Chem Soc*. 1957;79(18):4890-4879. <https://doi.org/10.1021/ja01575a017>.
- [54] Greenfield S, Clift M. Analytical chemistry of the condensed phosphates. *International Series of Monographs on Analytical Chemistry* 57; 1975. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-10082-7>.
- [55] Morris JH, Perkins PG, Rose AEA, Smith WE. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates, *Chem Soc Rev*. 1977;6(2):173-194. <https://doi.org/10.1039/CS9770600173>.
- [56] Gonzalez FJ, Halloran JW. Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide. *Am Ceram Soc Bull*. 1980;59(7):727-738.
- [57] Tricot G, Coillot D, Creton E, Montagne L. New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study. *J Eur Ceram Soc*. 2008;26(1):1135-1141. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.046>.
- [58] Hill WL, Hendricks SB, Fox EJ, Cady JG. Acid Pyro- and Metaphosphates Produced by Thermal Decomposition of Monocalcium Phosphate. *Ind Eng Chem*. 1947;39(12):1667-1672. <https://doi.org/10.1021/ie50456a031>.
- [59] Pyldme M, Utsal K. Effect of water vapor upon thermal dehydration of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *J Therm Anal Calorim*. 1989;35(6):1953-1958. <https://doi.org/10.1007/bf01911678>.
- [60] Boonchom B, Danvirutai C. The morphology and thermal behavior of Calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) obtained by a rapid precipitation route at ambient temperature in different media. *J Optoelectron Biomed M*. 2009;1(1):115-123.
- [61] Lin LI, et al. A study on the thermal properties of dibasic calcium hydrogen phosphate and monobasic calcium phosphate. 1997;13(1):413-418. https://doi.org/10.2116/ANALSCI.13.SUPPLEMENT_413.
- [62] Duff EJ. Orthophosphates. XIII. Thermal decomposition of secondary calcium orthophosphate ($CaHPO_4$) and secondary calcium orthophosphate dihydrate ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$). *J Appl Chem Biotechn*. 1971;21(8):233-235. <https://doi.org/10.1002/jctb.5020210804>.
- [63] Samuskevich VV, Lukyanchenko OA. Thermal transformations of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Thermochim Acta*. 1998;311(1-2):87-95. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00420-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00420-6).
- [64] Mousa S. Study on the synthesis of magnesium phosphate materials. *Phosphorus Res Bull*. 2010;26(1):16-21. <https://doi.org/10.3363/prb.24.16>.
- [65] Umbreit MH, Jedrasiewicz A, Paukszta D, Szyda N. Influence of temperature (20°-1000°C) on the phase changes in $Li_2CO_3 - MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ system. *Phosphorus Res Bull*. 2008;22(1):1-6. <https://doi.org/10.3363/prb.22.1>.
- [66] Chen F, Shen Q, Schoenung JM, Zhang L. Synthesis and pressureless sintering of zirconium phosphate ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2008;91(10):3173-3180. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02610.x>.

- [67] Segawa K, Nakajima Y. ^{31}P -MASNMR spectroscopic studies with zirconium phosphate catalysts. *J Catal.* 1986;101(1):81-89. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90231-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90231-9).
- [68] Cassidy J. Phosphate bonding then and now. *A Ceram Soc Bul.* 1977;56(1):640-643.
- [69] Wagh AS. Chemically bonded phosphate ceramics. 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam; 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044505-2.X5000-5>.
- [70] Finch T, Sharp JH. Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements. *J Mater Sci.* 1989;24(1):4379-4386. <https://doi.org/10.1007/BF00544516>.
- [71] Wagh AS, Grover S, Jeong SY. Chemically bonded phosphate ceramics: II, Warm-temperature process for alumina ceramics. *J Am Ceram Soc.* 2003;86(11):1845-1849. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03570.x>.
- [72] Berg TGO. Über die Dissoziation der Phosphorsäure. *Z anorg allg Chem.* 1954;275(4-5):283-288. <https://doi.org/10.1002/zaac.19542750415>.
- [73] Franks GV, Gan Y. Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. *J Am Ceram Soc.* 2007;90(11):3373-3388. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02013.x>.
- [74] Reesman AL, Keller WD. Aqueous solubility studies of high-alumina and clay minerals. *Am Mineral.* 1968;53(5-6):929-942.
- [75] Woodruff DP. The chemical physics of solid surfaces. 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam; 2007.
- [76] Brantley SL. Kinetics of mineral dissolution. In: Kinetics of water-rock interaction. 1. Auflage, Springer, Berlin; 2008. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_5.
- [77] Schott J, Pokrovsky OS, Oelkers EH. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Rev Mineral Geochem.* 2009;70(1):207-258. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.6>.
- [78] Tromans A, Meech JA. Enhanced dissolution of minerals: stored energy, amorphism and mechanical activation. *Miner Eng.* 2001;14(11):1359-1377. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00151-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00151-0).
- [79] Soudee E, Pera J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. *Cement Concrete Res.* 2000;30(2):315-321. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00254-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00254-9).
- [80] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE International, Houston; 1974.
- [81] Bothe JV, Brown PW. Reactivity of alumina toward phosphoric acid. *J Am Ceram Soc.* 1993;76(9):2353-2358. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07776.x>.
- [82] Stumm W, Wollast R. Coordination chemistry of weathering: Kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals. *Rev Geophys.* 1990;28(1):53-69. <https://doi.org/10.1029/RG028i001p00053>.
- [83] Volceanov E, Georgescu M, Volceanov A, Mihalache F. Zirconium phosphate binder for periclase refractories. *Key Eng Mat.* 2002;206-213(1):1677-1680. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.1677>.

- [84] Hipedinger NE, Scian AN, Aglietti EF. Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories. *Cement Concrete Res.* 2002;32(5):675-682. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00725-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00725-6).
- [85] Hipedinger NE, Scian AN, Aglietti EF. Refractory concretes of chemical bond with diverse aggregates. *Proc Mat Sci.* 2012;1(1):425-431. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.057>.
- [86] Luz AP, Oliveira GR, Gomes DT, Pandolfelli VC. Monoaluminium phosphate-bonded refractory castables for petrochemical application. *Ceram Int.* 2016;42(7):8331-8337. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.047>.
- [87] Chen F, Shen Q, Yan FQ, Zhang LM. Preparation of zirconium pyrophosphate bonded silicon nitride porous ceramics. *Mater Sci Tech.* 2006;22(8):915-918. <https://doi.org/10.1179/174328406X100699>.
- [88] Lopes SJS, Luz AP, Gomes DT, Pandolfelli VC. Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables. *Ceram Int.* 2017;43(8):6239-6249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.023>.
- [89] Toy C, Whittemore OJ. Phosphate bonding with several calcined aluminas. *Ceram Int.* 1989;15(3):167-171. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(89\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90012-6).
- [90] Kumar P, Tiwari AN, Bhargava P. Effect of process parameters and binder concentration on mechanical properties of phosphate bonded alumina. *T Indian Ceram Soc.* 2013;72(2):130-135. <http://doi.org/10.1080/0371750X.2013.817602>.
- [91] Abyzov VA. Lightweight refractory concrete based on Aluminum-Magnesium-phosphate binder. *Procedia Engineer.* 2016;150(1):1440-1445. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.077>.
- [92] Vippola M, et al. Structural characterization of aluminum phosphate binder. *J Am Ceram Soc.* 2000;83(1):1834-1836. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01477.x>.
- [93] Li Y, et al. Preparation of an aluminium phosphate binder and its influence on the bonding strength of coating. *Bull Mater Sci.* 2019;42(200):1-8. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1912-3>.
- [94] Chiou JM, Chung D. Improvement of the temperature resistance of aluminium-matrix composites using an acid phosphate binder. *J Mater Sci.* 1993;28(1):1447-1470. <https://doi.org/10.1007/BF00363335>.
- [95] Zou C, et al. Phase evolution of aluminum-chromium-phosphate binders during heat-treatment. *Key Eng Mat.* 2007;336-338(1):1280-1283. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.1280>.
- [96] Wang Y, Liu J. Aluminum phosphate-mullite composites for high-temperature radome applications. *Int J Appl Ceram Technol.* 2009;6(1):190-194. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02324.x>.
- [97] Han HJ, Kim DP. Studies on curing chemistry of Aluminum-Chromium-Phosphates as low temperature curable binders. *J Sol-Gel Sci Techn.* 2003;26(1):223-228. <https://doi.org/10.1023/A:1020799015594>.
- [98] Tshako M, Kazuko H, Tsuneo M, Itaru M, Masamitsu K. Studies of the Preparation and Physical Properties of Multivalent Metal Condensed Phosphates. Part XI. The Preparation of Various Aluminum Phosphates and Their Thermal Transformation. 1975;48(6):1830-1835. <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.1830>.

- [99] Patnaik P. Handbook of inorganic chemicals. 1. Auflage, McGRAW-HILL, INC., New York, 2003.
- [100] Fleck H. Chemistry of oxyphosphates. Dental Items of Interest. 1902;24(1):906-935.
- [101] Allaire C, Rigaud MA, Dallaire S. Basic phosphate-bonded castables from dolomitic-magnesite clinkers. *J Am Ceram Soc.* 1989;72(9):1698-703. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06305.x>.
- [102] Amirov RA, Abzgildin FY, Khoroshavin LB. Refractory products from zirconium dioxide and metal powders with phosphate binder. *Ogneupory.* 1973;11(1):56-58.
- [103] Chernyakhovskii VA, et al. Corundum refractories obtained using a phosphate binder and zircon. *Ogneupory.* 1988;9(1):20-24.
- [104] Podbolotov KB. Refractory porous materials based on secondary resources and phosphate compounds. *Refract Ind Ceram+.* 2017;57(1):484-489. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0009-z>.
- [105] Wei H, Wang T, Zhang Q, Jiang Y, Mo C. Study of composition and structure of aluminum phosphate binder. *J Chin Chem Soc.* 2020;67(1):116-124. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900008>.
- [106] Chen D, He L, Shang S. Study on aluminum phosphate binder and related Al₂O₃-SiC ceramic coating. *Mater Sci Eng.* 2003;348(1):29-35. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00643-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00643-3).
- [107] Trepalina YN, Doroganov VA, Evtushenko EI. High-alumina composite concretes and coatings based on modified phosphate binder suspensions. *Refract Ind Ceram+.* 2011;52(1):291-293. <https://doi.org/10.1007/s11148-011-9417-7>.
- [108] US Department of Energy: Energy and environmental profile of the US mining industry; 2002.
- [109] Luz AP, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects. *Ceram Int.* 2015;41(7):9041-9050. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.276>.
- [110] Ding Z, Dong B, Xing F, Han N, Li Z. Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement. *Ceram Int.* 2012;38(8):6281-6288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.083>.
- [111] Cisar A. Controlling the setting rate in phosphate-bonded spinel systems. *Ceram Eng Sci Proc.* 1987;8(1-2):21-31. <https://doi.org/10.1002/9780470320372.ch4>.
- [112] Hipedinger NE, Scian AN, Aglietti EF. Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties. *Cement Concrete Res.* 2004;34(1):157-164. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00256-4).
- [113] Sarkar R, Behera UK. A study on the phosphate-bonded high-alumina castable – Effect of MgO addition. *Interceram - Int Ceram Rev.* 2018;67(1):44-49. <https://doi.org/10.1007/s42411-018-0041-0>.
- [114] Combes C, Rey C. Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia.* 2010;6(9):3362-3378. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>.

- [115] Descamps M, et al. Processing and properties of biphasic calcium phosphates bioceramics obtained by pressureless sintering and hot isostatic pressing. *J Eur Ceram Soc.* 2013;33(7):1263-1270. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2012.12.020>.
- [116] Franca R. et al. Nanoscale surface characterization of biphasic calcium phosphate, with comparisons to calcium hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate bioceramics. *J Colloid Interf Sci.* 2013;420(1):182-188. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.055>.
- [117] Chow LC. Calcium phosphate cements. *Monogr Oral Sci.* 2001;18(1):148-163.
- [118] Ginebra MP, et al. Setting reaction and hardening of an apatitic calcium phosphate cement. *J Dent res.* 1997;76(4):905-912. <https://doi.org/10.1177/00220345970760041201>.
- [119] Ko CL, et al. Biphasic products of dicalcium phosphate-rich cement with injectability and nondispersibility. *Mater Sci Eng C.* 2014;39(1):40-46. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.033>.
- [120] Clearfield A. Stynes JA. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior. *J Inorg Nucl Chem.* 1964;26(1):117-129. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80238-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80238-4).
- [121] Debye P, Scherrer P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1-15; 1916.
- [122] Pecharsky VK, Zavalij PY. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials.* 1. Auflage, Springer Science+Business Media, Inc., New York, USA; 2003.
- [123] Spieß L, Teichert G, Schwarzer R, Behnken H, Genzel C. *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker.* 1. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden; 2009.
- [124] Bloch F, Hansen WW, Packard M. Nuclear Induction. *Phys Rev.* 1946;70(7):460-474. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>.
- [125] Purcell EM, Torrey HC, Pound RV. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys Rev.* 1946;69(1-2):37-38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>.
- [126] Ernst RR. Nuclear magnetic resonance fourier transform spectroscopy. Nobel lecture 1992, ETH-Zentrum 8092 Zürich, Schweiz.
- [127] Friebolin H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie.* 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim; 2013.
- [128] Hayashi S. High resolution solid-state NMR studies on ceramics. *Annual Reports on NMR Spectroscopy.* 1994;28(1):29-90.
- [129] Ye C, Ding C, Zhou Y. Progress in high resolution NMR in solids. *Annual Reports on NMR Spectroscopy.* 1997;33(1):37-114.
- [130] Fyfe CA. *Solid State NMR for chemists.* 1. Auflage, C.F.C. Press, Guelph; 1983.
- [131] Pandey MK, Qadri Z, Ramachandran R. Understanding cross-polarization (CP) NMR experiments through dipolar truncation. *J Chem Phys.* 2013;138(11):1-11. <https://doi.org/10.1063/1.4794856>.

- [132] Hennel JW, Klinowski J. Magic-Angle Spinning: a Historical Perspective. In: Klinowski J. *New Techniques in Solid-State NMR. Topics in Current Chemistry*. Springer, Berlin; 2005. <https://doi.org/10.1007/b98646>.
- [133] Polenova T, Gupta R, Goldbourn A. Magic angle spinning NMR spectroscopy: a versatile technique for structural and dynamic analysis of solid-phase systems. *Anal Chem*. 2015;87(11):5458-5469. doi:10.1021/ac504288u.
- [134] Kirkpatrick RJ, Brow RK. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review. *Solid State Nucl Mag*. 1995;5(1):9-21. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)00042-O](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)00042-O).
- [135] Müller D, Grunze I, Hallas E, Ladwig G. Hochfeld-²⁷Al-NMR-Untersuchungen zur Aluminiumkoordination in kristallinen Aluminiumphosphaten. *Z anorg allg Chem*. 1983;500(1):80-88. <https://doi.org/10.1002/zaac.19835000511>.
- [136] Egan JM, Wenslow RM, Mueller KT. Mapping aluminum/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2000;261(1):115-126. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00606-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00606-7).
- [137] Fedotov MA, et al. Dependence of the ²⁷Al and ³¹P NMR chemical shifts in aluminophosphates on the composition of the second coordination sphere. *B Acad Sci USSR CH+*. 1987;36(1):2169-2171. <https://doi.org/10.1007/BF00962016>.
- [138] Masoudi Alavi A. Influence of the structure of aluminium metaphosphates on the chemical hardening of potassium waterglass binders. *Dissertationsschrift, Universität Koblenz Landau*; 2019.
- [139] Mudrakovskii IL, Shmachkova VP, Kotsarenko NS, Mastikhin VM. ³¹P nmr study of I-IV group polycrystalline phosphates. *J Phys Chem Solids*. 1986;47(4):335-339. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(86\)90022-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(86)90022-3).
- [140] Duncan TM, Douglas DC. On the ³¹P chemical shift anisotropy in condensed phosphates. *Chem Phys*. 1984;87(3):339-349. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(84\)85115-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85115-0).
- [141] Kanehashi K, Nemoto T, Saito K. Through-bond and through-space connectivities of amorphous aluminophosphate by two-dimensional ²⁷Al-³¹P heteronuclear NMR. *J Non-Cryst Solids*. 2007;353(44-46):4227-4231. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.020>.
- [142] van Wüllen L, Tricot G, Wegner S. An advanced NMR protocol for the structural characterization of aluminophosphate glasses. *Solid State Nucl Mag*. 2007;32(2):44-52. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2007.07.004>.
- [143] DIN EN 821-1:1995. *Hochleistungskeramik - Monolithische Keramik - Thermophysikalische Eigenschaften - Teil 1: Bestimmung der thermischen Längenänderung*. Beuth-Verlag, Berlin; 1995. <https://dx.doi.org/10.31030/2717437>.
- [144] Hopp V. Einfluss von Aluminium- und Bororthosphat auf die chemische Härtung von Natron-Wasserglas-gebundenen feuerfesten Rieselmassen. *Dissertationsschrift, Universität Koblenz-Landau*; 2019.
- [145] Hopp V, Masoudi Alavi M, Sax A, Quirnbach P. Influence of Aluminium and Boron Orthophosphate on the Setting and the Resulting Structure of Alkali Silicate Binders for Refractory Application. *Ceramics*. 2020;3(1):1-11. doi:10.3390/ceramics3010001.

- [146] DIN EN 993-6:2019-03. Prüfverfahren für (dichte) geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 6: Bestimmung der Biegefestigkeit bei Raumtemperatur. Beuth-Verlag, Berlin; 2019. <https://dx.doi.org/10.31030/2874288>.
- [147] Mang HA, Hofstetter G. Festigkeitslehre. 4. Auflage, Springer Vieweg, Berlin; 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40752-9>.
- [148] Rothwell WP, Waugh JS, Yesinowski JP. High-resolution variable-temperature ^{31}P NMR of solid calcium phosphates. *J Am Chem Soc.* 1980;102(8):2637-2643. <https://doi.org/10.1021/ja00528a020>.
- [149] Un S, Klein PM. Study of ^{31}P NMR chemical shift tensors and their correlation to molecular structure. *J Am Chem Soc.* 1988;111(14):5119-5124. <https://doi.org/10.1021/ja00196a015>.
- [150] Pourpoint F, Kolassiba A, Gervais C, et al. First principles calculations of NMR parameters in biocompatible materials science: The case study of calcium phosphates, β - and γ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Combination with MAS-J experiments. *Chem Mater.* 2007;19(26):6367-6369. <https://doi.org/10.1021/cm7028432>.
- [151] O'Dell LA, et al. Quantification of crystalline phases and measurement of phosphate chain lengths in a mixed phase sample by ^{31}P refocused INADEQUATE MAS NMR. *Chem Phys Lett.* 2008;455(4-6):178-183. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.070>.
- [152] Weil M, Puchberger M, Schmedt J, Weber J. Synthesis, Crystal Structure, and Characterization (Vibrational and Solid-State ^{31}P MAS NMR Spectroscopy) of the High-Temperature Modification of Calcium catena-Polyphosphate(V). *Chem Mater.* 2007;19(21):5067-5073. <https://doi.org/10.1021/cm071239i>.
- [153] Hartmann P, Vogel J, Schnabel B. The influence of short-range Geometry on the ^{31}P chemical-shift tensor in protonated phosphates. *J Magn Reson A.* 1994;111(1):110-114. <https://doi.org/10.1006/jmra.1994.1234>.
- [154] Fayon F, Massiot D, Suzuya K, Price DL. ^{31}P NMR study of magnesium phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids.* 2001;283(1-3):88-94. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00357-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00357-X).
- [155] King IJ, Fayon F, Massiot D, Harris RK, Evans JSO. A space group assignment of ZrP_2O_7 obtained by ^{31}P solid state NMR. *Chem Commun.* 2001;36(18):1766-1767. <https://doi.org/10.1039/B106379K>.
- [156] Gebert W, Tillmanns E. Die Kristallstruktur von Dizirkondiorthosphat. *Acta Cryst B.* 1975;31(1):1768-1770. <https://doi.org/10.1107/S0567740875006115>.
- [157] Barreteau C, Bregiroux D, Laurent G, Wallez G. Reducing ultra-low thermal expansion of β - $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ by substitutions?. *Mater Res Bull.* 2010;45(12):1669-2000. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.005>.
- [158] Barrie PJ, Klinowski J. Ordering in the framework of a magnesium aluminophosphate molecular sieve. *J Phys Chem.* 1989;93(16):5972-5974. <https://doi.org/10.1021/j100353a007>.
- [159] Huang CH, Knop O, Othen DA. Pyrophosphates of Tetravalent Elements and a Mössbauer study of SnP_2O_7 . *Can J Chem.* 1975;53(1):79-91. <https://doi.org/10.1139/v75-011>.
- [160] Yoo JS, Bhattacharyya AA, Radlowski CA. De-SOx catalyst: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions. *Ind Eng Chem Res.* 1991;30(7):1444-1448. <https://doi.org/10.1021/ie00055a007>.

- [161] Fluck E, Weber D. P2p-Bindungsenergien in Phosphor(III)-Verbindungen, Phosphonium salzen und Sauerstoffsäuren des Phosphors. *Z Naturforsch.* 1974;29b:603-607.
- [162] Dean JA. *Lange's handbook of chemistry*. 15. Auflage, McGRAW-HILL, INC., New York; 1999.
- [163] Töbrens DM, Stüßer N, Knorr K, Mayer HM, Lampert G. E9: The New High-Resolution Neutron Powder Diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center. *Mater Sci Forum*. 2001;378(1):288-293.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.288>.
- [164] Kato K, Saalfeld H. Alkalifreies wasserhaltiges β - Al_2O_3 . *Acta Cryst B*. 1977;33(1):1596-1598. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006608>.
- [165] Pavese A, Artioli G, Hoser A. MgAl_2O_4 synthetic spinel: cation and vacancy distribution as a function of temperature, from in situ neutron powder diffraction. *Z Kristallogr.* 2000;215(7):406-412.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.7.406>.
- [166] McCullough J, Trueblood K. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2). *Acta Crystallogr.* 1959;12(7):507-511.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X59001530>.
- [167] Kimmel G, Zabicky J, Goncharov E. ICDD Grant-in-Aid Ben-Gurion Univ. of the Negev, BeerSheva, Israel; 2002.
- [168] Frazier AW, et al. Crystallographic properties of fertilizer compounds. Bulletin Y-217. National fertilizer and Environmental Research Center, Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals; 1991. <https://doi.org/10.2172/6905382>.
- [169] Kniep R, Wilms A. Zur Strukturchemie der Phase $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Z Naturforsch B: Anorg Chem Org Chem*. 1979;34(5):750-751.
<https://doi.org/10.1515/znb-1979-0522>.
- [170] Kniep R, Mootz D, Wilms A. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, ein saures Phosphat mit zweidimensionaler Al-O-P-Vernetzung. *Z Naturforsch B: Anorg Chem Org Chem*. 1978;33(9):1047-1048. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-0920>.
- [171] Brodalla D, Kniep R. $(\text{H}_3\text{O})[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - ein 2∞ Al-O-P vernetztes Phosphat mit Oxoniumionen enthaltenden Hohlräumen. *Z. Naturforsch., B: Anorg Chem Org Chem*. 1980;35(3):403-404.
<https://doi.org/10.1515/znb-1980-0331>.
- [172] Morris J, et al. Interaction between aluminium dihydrogen phosphate and quartz. *J Appl Chem Biotechnol*. 1976;26(1):385-390.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5020260157>.
- [173] Swanson HE, McMurdie HF, Morris MC, Evans EH. Standard X-ray diffraction powder patterns. *Natl Bur Stand (U. S.), Circ.* 1960;539(10):539.
- [174] Sutor D. The crystal and molecular structure of newberyite, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* 1967;23(3):418-422.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67002889>.
- [175] Swanson HE, McMurdie HF, Morris MC, Evans EH. Standard X-ray diffraction powder patterns. *Natl Bur Stand (U. S.), Monogr.* 1981;25(18):41.
- [176] Beglov B, Borukhov I, Amineva R, Abdullaev B. Reaction of ammonium dihydrogen triphosphate with magnesium nitrate in aqueous solutions. *Russ J Inorg Chem*. 1986;31(1):898-907.

- [177] Swanson HE, McMurdie HF, Morris MC, Evans EH. Standard X-ray diffraction powder patterns, Natl Bur Stand (U. S.), Monogr. 1982;25(19):55.
- [178] Schröder LW, Prince E, Dickens B. Hydrogen bonding in $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as determined by neutron diffraction. *Acta Crystallogr B: Struct Crystallogr Cryst Chem.* 1975;31(1):9-12. <https://doi.org/10.1107/S0567740875002014>.
- [179] Catti M, Ferraris G, Filhol A. Hydrogen bonding in the crystalline state. Ca-HPO_4 (monetite), A novel neutron diffraction study. *Acta Crystallogr B: Struct Crystallogr Cryst Chem.* 1977;33(1):1223-1229. <https://doi.org/10.1107/S0567740877005706>.
- [180] Webb NC. The crystal structure of $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallogr.* 1966;12(6):942-948. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66004225>.
- [181] Fuchs LH. Stanfieldite: A new Phosphate mineral from Stony-Iron meteorites. *Science.* 1967;158(3803):910-911. <https://doi.org/10.1126/science.158.3803.910>.
- [182] Schröder LW, Dickens B, Brown WE. Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. II. Refinement of Mg-containing $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *J Solid State Chem.* 1977;22(3):253-262. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90002-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90002-0).
- [183] Troup JM, Clearfield A. Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate. *Inorg Chem.* 1977;16(12):3311-3314. <https://doi.org/10.1021/ic50178a065>.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die angenommene Dissertation selbstständig verfasst habe und alle für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben sowie die Anteile etwaig beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind.

Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen.

Diese Dissertation wurde nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht. Ebenfalls wurde eine gleiche oder andere Abhandlung nicht in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, 07.10.2021