



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 659 463 A5

⑤① Int. Cl.4: C 04 B 9/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑮① Gesuchsnummer: 5189/83

⑮② Anmeldungsdatum: 23.09.1983

⑮③ Priorität(en): 23.09.1982 US 422510

⑮④ Patent erteilt: 30.01.1987

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.01.1987

⑮⑦ Inhaber:
United States Department of Energy,
Washington/DC (US)

⑮⑧ Erfinder:
Sugama, Toshifumi, Mastic Beach/NY (US)
Kukacka, Lawrence Eugene, Port Jefferson/NY
(US)

⑮⑨ Vertreter:
Kirker & Cie SA, Genève

⑮④ **Verfahren zur Herstellung eines zementartigen Magnesiumglasmaterials.**

- ⑮⑦ Ein wasserkompatibler Magnesiumglaszement wird hergestellt, indem
- ein erstes Magnesiumoxidpulver mit einer ersten Oberfläche X auf eine erste Temperatur T_1 erhitzt wird;
 - ein zweites Magnesiumoxidpulver mit einer zweiten Oberfläche Y auf eine zweite Temperatur T_2 erhitzt wird, wobei T_2 grösser als T_1 und grösser als Y ist;
 - die beiden Magnesiumoxidpulver zusammen gemischt werden und dann mit einem kalt vermischten Aggregatmaterial vermischt werden;
 - eine wässrige Ammoniumpolyphosphatlösung mit der Mischung aus dem kalt vermischten Aggregatmaterial und den Magnesiumpulvern vermischt wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines zementartigen Magnesiumglasmaterials, dadurch gekennzeichnet, dass

- ein erstes Magnesiumoxidpulver mit einer ersten Oberfläche X auf eine erste Temperatur T_1 erhitzt wird;
- ein zweites Magnesiumoxidpulver mit einer zweiten Oberfläche Y auf eine zweite Temperatur T_2 erhitzt wird, wobei T_2 grösser als T_1 und X grösser als Y ist;
- die beiden Magnesiumoxidpulver zusammengemischt werden und dann mit einem gefrorenen Aggregatmaterial vermischt werden;
- eine wässrige Ammoniumpolyphosphatlösung mit der Mischung aus dem gefrorenen Aggregatmaterial und den Magnesiumpulvern vermischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei T_1 annähernd 900 °C und T_2 grösser als 1300 °C und wobei X 18–20 m²/gr und Y 1–3 m²/gr ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Aluminiumphosphatlösung aus 56% Aluminiumpolyphosphat besteht.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von schnellhärtenden, eine hohe Festigkeit besitzenden verbundenen Aggregatzusammensetzungen, die speziell als Baumaterialien geeignet sind, und zwar auf ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Zement- oder Binde-Mittelzusammensetzungen auf Magnesiumphosphatbasis bezieht.

Magnesiumoxyd reagiert mit Wasser und anderen wässrigen Lösungen bestimmter Salze zur Bildung von Verbindungen mit zement- oder bindemittelartigen Eigenschaften. Magnesiumoxydbindemittel oder -zemente sind seit mehr als 100 Jahren bekannt, und zwar folgend auf die Entdeckung, dass sich ein zementartiges Material dann ergibt, wenn Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid in Wechselwirkung treten. Diese Entdeckung geht auf Sorell zurück. Magnesiumoxydzement ist der aktive Bestandteil bei einer grossen Anzahl unterschiedlicher Betonarten, Mörtel und Gips bzw. Bindemittel für begrenzte wie auch spezielle Anwendungsfälle. Die am häufigsten angewandten Magnesiumoxydzemente werden vielleicht durch die Reaktion von Magnesiumoxyd mit Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat abgeleitet, um so ein mehr oder weniger komplexes Salz zu bilden, welches allgemein als eine Hydratform von Magnesiumoxychlorid, Magnesiumoxysulfat und Kalziumsulfat gekennzeichnet werden kann.

Magnesiumoxydzemente besitzen ausserordentlich erwünschte Eigenschaften, die über einen grossen Bereich von Anwendungsfällen hinweg brauchbar sind. Beispielsweise sind die Magnesiumoxydzemente in ausserordentlicher Weise feuerhemmend und sie können leicht durch Glasfasern verstärkt werden, um Gegenstände, wie beispielsweise Bootsteile und Baumaterialien mit geeigneter Festigkeit herzustellen. Zudem haben diese Zemente oder Bindemittel eine hohe Festigkeit, ausgezeichnete Bindeeigenschaften und Wasserfestigkeitseigenschaften und ferner verhältnismässig kurze Aushärtzeiten.

Infolge der Vielseitigkeit und Brauchbarkeit der Magnesiumoxydzemente wurde im grossen Umfang versucht, diese Zemente weiter zu verbessern. Beispielsweise offenbart US-PS 4 158 570 ein Verfahren zur Herstellung von Magnesiumoxychlorid- und Magnesiumoxysulfat-Plastikzementen durch Regulierung der Mischung des Magnesiumoxyds mit Magnesiumchlorid- oder Magnesiumsulfat-Lösung, um scharfe Temperaturanstiege in der während des Mischzyklus gebildeten Mischung zu vermeiden. Das Mischverfahren wird bei niedrigen Mischgeschwindigkeiten mit verminderter Scher-

wirkung ausgeführt, und zwar durch Eliminierung des Erfordernisses nach externer Kühlung, wobei die Mischung auf einer Minimaltemperatur gehalten wird, um die vorzeitige Aushärtung des Zements (Bindemittels) zu vermeiden. US-PS 3 667 978 offenbart einen hydraulischen Zementbinder für sowohl organische als auch anorganische Füllmittel, bestehend aus Magnesiumoxyd, Magnesiumsulfat und Erdalkalimetallchlorid in Proportionen derart, dass eine Magnesiumoxychlorid/Magnesiumoxysulfat/Alkalisulfat-härtbare Masse bei Zugabe von Wasser und Aushärtung erzeugt wird. US-PS 3 921 717 beschreibt ein Bindemittel für die Zementierung von Quellen bei einer Temperatur von 100° bis 200 °C und bei einem Druck von nicht mehr als 1000 Atmosphären, wobei dieses Verfahren Blasofenschlacke und Magnesiumoxyd mit einem Refraktionsindex zwischen 1,722 und 1,734 aufweist. US-PS 3 652 305 beschreibt ein mehrfach hydratisiertes Magnesiumoxyd, gebildet aus einer wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat und einem Glykoläther, verarbeitet mit einer festen Mischung aus Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und Sand, um so einen durch Wärme aushärtbaren Zement zu ergeben, der eine dichte glasartige Oberfläche besitzt und die Fähigkeit von einer opaken kristallinen Form in einen amorphen oder glasförmigen Zustand überzugehen, und zwar durch Anlegen einer externen Spannung. US-PS 3 743 525 beschreibt die Herstellung eines hydraulischen Zements aus Glaspulvern der allgemeinen Zusammensetzung $R_2O-RO-SiO_2$, wobei R_2O aus Na_2O und/oder K_2O und RO aus MgO , CaO , SrO und/oder BaO besteht. Die Zugabe des $H_2PO_4^-$ Anions zu den Glaspulvern erhöht die Kompressionsfestigkeit des sich ergebenden Zements oder Bindemittels und verkürzt die erforderliche Aushärtezeit für den Zement.

Um die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Magnesiumoxydzements zu verbessern, wurden bereits verschiedene Untersuchungen ausgeführt, und zwar beispielsweise hinsichtlich der Kalzinierungstemperatur für Magnesiumoxyd, der Art des Magnesiumsalzes, der Konzentration der wässrigen Lösung des Magnesiumsalzes und des Mischverhältnisses zwischen dem leichten Magnesiumoxyd und der wässrigen Lösung eines Magnesiumsalzes. Beispielsweise beschreibt der Stand der Technik eine geeignete Kalzinierungstemperatur für aktives Magnesiumoxyd im allgemeinen im Bereich von 700° bis 800 °C liegend, weil angenommen wurde, dass dann, wenn man bei einer höheren Temperatur kalzinieren, das erhaltene Magnesiumoxyd weniger aktiv werden würde. Zudem wurde gelernt, dass der Magnesiumchlorid enthaltende Magnesiumoxydzement dem Magnesiumsulfid enthaltenden hinsichtlich Festigkeit und Schrumpfung des gehärteten Materials überlegen ist. Schliesslich ist bekannt, dass eine höhere Konzentration eines Magnesiumsalzes in der wässrigen Lösung erwünscht ist und ein höheres Verhältnis aktiven Magnesiumoxyds bezüglich eines Magnesiumsalzes ergibt eine höhere Festigkeit und ein geringeres Schrumpfen des gehärteten Materials. US-PS 4 003 752 beschreibt eine Magnesiumoxydzementzusammensetzung, die folgendes aufweist: aktives Magnesiumoxyd, Magnesiumsulfat und Pulpe oder eine Mischung aus Pulpe und faserartigem Glas, wobei das aktive Magnesiumoxyd vorzugsweise zu einer Type mit relativ hoher Aktivität mit einem niedrigen Sintergrad gehört, wie es durch kalzinierungstemperaturen im Bereich von 600° bis 1000 °C erhalten wird.

Aus der obigen Diskussion erkennt man, dass Magnesiumoxyd ziemlich strengen Anforderungen sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung als auch der physikalischen Eigenschaften genügen muss. Die Bedingungen der Kalzinierung und der Teilchengrösse beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit, die Volumenänderung und die Festigkeit, und die Einstellung muss derart erfolgen, dass sich Pro-

dukte ergeben, die speziellen Anforderungen hinsichtlich dieser Eigenschaften genügen.

Zur sorgfältigen Steuerung der physikalischen Eigenschaften des Magnesiumoxyds, um diesem die gewünschten Eigenschaften in dem auf Magnesium basierenden Zement zu erteilen, wurden verschiedene andere Bestandteile zugegeben, um in selektiver Weise die Eigenschaften davon zu manipulieren. Beispielsweise beschreibt US-PS 3 525 632 eine nicht hygroskopische schnellaushärtende Betonzusammensetzung, die dadurch hergestellt wird, dass man Magnesium enthaltende Verbindungen, Aluminium enthaltende Verbindungen und Phosphor enthaltende Verbindungen, wie beispielsweise flüssige Phosphorsäure trocken vermischt und dann das gemischte Material ohne einen gesonderten Trockenschritt pulverisiert. In ähnlicher Weise offenbart US-PS 3 821 006 ein Verfahren zur Reparatur eines Zweikomponentensystems einer reaktiven Komponente, die eine Mischung eines sauren Phosphatsalzes und Magnesiumoxydteilchen und einem inerten teilchenförmigen Aggregat ist, welches Sand und Siliziumdioxid sein kann. Der Anteil des sauren Phosphatsalzes bezüglich des Magnesiumoxyds wird derart aufrechterhalten, dass eine kontinuierliche zementartige Phase während der Reaktion gebildet wird, um so Magnesiumphosphat zu bilden, wobei das Aggregat und die verbleibenden Magnesiumteilchen umgeben werden. US-PS 3 960 580 beschreibt ein schnellaushärtendes Magnesiumoxyd-Ammoniumphosphat-Bindemittel (Beton), wobei die Aushärtezeit durch die Zugabe von Oxy-Borverbindungen, wie beispielsweise Natriumborat verlängert werden kann. Die Oxy-Borverbindung wirkt als ein Aushärteverzögerungsmittel und erhöht die Druckfestigkeit der auf diese Weise «verzögerten» Zusammensetzung. US-PS 4 059 455 beschreibt Mischungen aus Magnesiumoxyd enthaltenden Aggregaten mit Ammoniumphosphaten mit einem Polyphosphatgehalt, der sich nach oben von ungefähr 20% aus erstreckt, wobei die Schnelligkeit der Aushärtung und die frühzeitig entstehende Festigkeit umgekehrt mit dem Polyphosphatgehalt in Beziehung stehen.

Im Hinblick auf obiges ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte auf Magnesiumphosphat basierende Zement- oder Bindemittelzusammensetzung anzugeben, die aus kommerziellen Quellen ohne weiteres verfügbare Materialien verwendet. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, eine hohe Festigkeit besitzende, auf Magnesiumphosphat basierende Zementzusammensetzung mit schnellen Aushärteigenschaften anzugeben. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, eine auf Magnesiumphosphat basierende Zementzusammensetzung anzugeben, die in der Lage ist, ausserordentlich hohen Temperaturen zu widerstehen und die somit als ein hochfestes feuersicheres Baumaterial geeignet ist. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, einen Beton, einen Gips bzw. ein Bindemittel, einen Mörtel und eine Keramikverbesserungsmasse anzugeben, wobei ausserordentlich hohe Druck- und Bindefestigkeit erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung sieht die Bildung schnellaushärtender zementartiger Magnesiumphosphatmaterialien vor, die in der folgenden Weise hergestellt werden: Mischung eines Kationen auslaugbaren Pulvers (d.h. eines Pulvers aus dem die Kationen auslaugbar sind), wie beispielsweise kalziniertem Magnesiumoxyd, mit einer zweiwertigen Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit, wie beispielsweise einer wässrigen Lösung aus einem Di-Ammoniumphosphat und Ammoniumphosphat, und zwar über einen Temperaturbereich von minus 25 °C bis plus 50 °C hinweg. Das Magnesiumoxydpulver weist eine Mischung aus einem hochreaktionsfreudigen Magnesiumoxydpulver kalziniert bei ungefähr 900 °C und Magnesiumoxydpulver kalziniert bei grösser 1300 °C mit einer relativ niedrigen Reaktionsfreudigkeit auf. Die zwei Zement oder Bindemittel bildenden Flüssigkeiten werden als

eine wässrige Lösung verwendet, wobei die eine Lösung einen 40% Diammoniumphosphatgehalt und die andere einen 56%igen Ammoniumpolyphosphatgehalt besitzt, die bei Aushärttemperaturen von kleiner 20 °C Verwendung findet. Di-Natriumoctaborat-Tetrahydrat (Polyborax) wird als ein Aushärtungsverzögerer verwendet. Das Hauptprodukt ist Magnesiumorthophosphattetrahydrat mit Magnesiumammoniumphosphathexahydrat und Magnesiumhydroxyd ebenfalls in geringeren Mengen vorhanden. Die darauf folgende Erhitzung des Zements oder Bindemittels auf 1300 °C wandelt diese drei Verbindungen in eine einzige Phase von anhydrischem (wasserfreiem) Magnesiumorthophosphat um. Das sich ergebende Produkt zeigt eine Druckfestigkeit von ca. $466 \cdot 10^5$ Pa, was es als ein Konstruktions- oder Baumaterial geeignet macht, und es ist thermisch in Luft bei Temperaturen grösser 1000 °C stabil, so dass es als feuerfestes Material Verwendung finden kann.

Weitere Vorteile, Ziele und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung; in der Zeichnung zeigt:

Fig. 1 eine graphische Darstellung der Druckfestigkeit von Magnesiummonophosphatzementen gemäss der Erfindung als Funktion der Zeit;

Fig. 2 ein Paar von Kurven, welche die Druckfestigkeit und Porosität erfindungsgemässer gehärteter Zementpasten nach ihrer Aussetzung gegenüber Luft bei erhöhten Temperaturen zeigen;

Fig. 3 die Geschwindigkeitskonstanten k unter der Annahme einer Reaktionskinetik erster Ordnung, und zwar abhängig vom Reziprokwert der Reaktionstemperatur, aus der sich die Aktivationsenergie E_a der erfindungsgemässen Zementpaste ergibt.

Die vorliegende Erfindung fasst einen Magnesiumglaszement ins Auge, und zwar hergestellt aus einem Kationen auslaugbaren Pulver und einer bivalenten Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit, wie beispielsweise einer wässrigen Lösung aus Diammoniumphosphat und Ammoniumpolyphosphat. Der wasserkompatible Magnesiumglaszement besteht aus Magnesiumphosphatzementpaste, Polyborax und wassergesättigtem Aggregat mit schneller Aushärtung und hohen frühzeitigen Festigkeitseigenschaften. Das Kationen auslaugbare Pulver enthält eine Mischung von zwei unterschiedlichen Magnesiumoxydpulvern, die in unterschiedlicher Weise verarbeitet und bemessen sind und unterschiedliche Reaktionsfähigkeiten besitzen, und die bei Mischung mit der bivalenten Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit die Bildung von Magnesiumglaszement zur Folge haben, welches speziell aus Magnesiumorthophosphattetrahydrat besteht, wobei Magnesiumhydroxyd und Magnesiumammoniumphosphathexahydrat ebenfalls vorhanden sind. Das Polyborax dient zum Zwecke der Verzögerung des Aushärtens des Magnesiumglaszements.

Hydratisierte Magnesiumammoniumphosphatverbindungen ($MgNH_4PO_4 \cdot nH_2O$) werden ohne weiteres als weisse kristalline Ausfällungen dann gebildet, wenn wässrige Lösungen eines Phosphat enthaltenden Ammoniumhydroxyds mit einer Lösung aus Magnesiumsalzen gemischt werden. Die schnelle Ionisierung von Ammoniumphosphatverbindungen tritt am wahrscheinlichsten als eine erste Stufe in diesen Reaktionsprozessen auf und ist mit der Freisetzung eines isoelektronischen Ammoniumkations, NH_4^+ , und Hydroxydanions, OH^- , verbunden, die Isostere genannt werden. Gleichzeitig wird ein elektropositives Magnesium-bivalentes Metallion von dem Magnesiumsalz dissoziiert, und eine übersättigte Lösung des Magnesiumammoniumphosphats wird gebildet, von dem sich der Feststoff abtrennt. Eine bestimmte Konzentration der freigesetzten Ammoniumionen verhindert die Bildung von Magnesiumhydroxyd ($Mg(OH)_2$). Dies hat den

Gleichgewichtszustand der entsprechenden isotherischen Konjugation zwischen NH_4^+ und OH^- Ionen zur Folge. Die gealterten Ausfällungen des $\text{MgO-NH}_4\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Systems sind hart und fest, aber ihre Löslichkeit in Wasser wird durch Hydrolyse erhöht. Nach Erhitzung auf 1100°C erfahren die ausgefällten Magnesiumphosphatverbindungen eine weitere Reaktion und werden in Magnesiumpyrophosphat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) umgewandelt, welches keramikartige Eigenschaften besitzt. Somit besitzt das gebildete $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{nH}_2\text{O}$ die Charakteristik des schnellen Aushärtens bei einer Umgebungstemperatur von ungefähr 24°C , wobei es in der Lage ist, erhöhten Temperaturen $> 1000^\circ\text{C}$ zu widerstehen, und zwar infolge der Phasenänderungen, die in dem $\text{MgO-NH}_4\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System auftreten. Wegen der Festigkeit, der schnellen Aushärtung und der feuersicheren keramikartigen Eigenschaften besitzt Verbindungen ist die Zweckmässigkeit der Synthetisierung eines hydrolytisch stabilen Magnesiumammoniumphosphats bei Raumtemperatur durch die Polarreaktion, die zwischen einer flüssigen und einer festen Phase auftritt, offensichtlich.

Um eine alternative Mg^{2+} Ionen aufnehmende Flüssigkeit zu finden, wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von Diammoniumphosphat (DAmP) mit Magnesiumoxyd (MgO) Pulver gemischt. Speziell wurden die magnesiumphosphatzementartigen Materialien der Erfindung aus zwei Verbindungen hergestellt: einem Kationen auslaugbaren Pulver und einer zweiwertige Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit. Das verwendete Pulver war feines Magnesiumoxyd (Grösse > 200 Maschen pro Zoll) kalzinert bei $> 1300^\circ\text{C}$ und mit einer Oberfläche von 1 bis 3 $\text{Meter}^2/\text{Gramm}$. Das Magnesiumoxydpulver diente als eine Quelle von Mg^{2+} Ionen, während die zementbildende Flüssigkeit eine wässrige Lösung von 40% Diammoniumphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) war.

Zur Herstellung der Zementpasten wurden 68 Teile MgO Pulver 32 Teilen Diammoniumphosphat (DAmP) Härte-lösung zugegeben und nach gründlicher Mischung der beiden Materialien für ungefähr 30 Sekunden wurden diese in 12 mm Durchmesser $\times$ 75 mm Länge aufweisende Testrohre gegossen, und man liess diese bei 24°C bis zu 24 Stunden lang härten. Zu verschiedenen Aushärtzeiten wurden die Proben in Zylinder zerschnitten, um in mechanischen Festigkeitstest verwendet zu werden.

Die Druckfestigkeitstests, deren Ergebnisse unten diskutiert werden, wurden an Zementproben mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Länge von 24 mm ausgeführt. Die Messungen wurden dreifach durchgeführt, wobei die Durchschnittswerte in den verschiedenen Figuren gezeigt sind. Die Heliumvergleichspycnometrie wurde zur Messung des soliden Volumens der gehärteten Zementproben benutzt. Die Porosität wurde aus dem scheinbaren Volumen und dem soliden Volumen bestimmt. Die Zementaushärtereaktionskinetik wurde unter Verwendung eines DuPont 910 Differentialab-tastcalorimeters (DSC) bestimmt, und zwar mit einer Heizgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{min}$. in Stickstoffgas.

Die Druckfestigkeit der gehärteten Zementpasten wurde nach Aussetzung der Proben gegenüber Luft bei Temperaturen im Bereich von 24°C bis 1300°C gemessen. Die Ergebnisse dieser mechanischen Festigkeitstests, ausgeführt zu verschiedenen Zeiten an den Testproben und bei einer Umgebungstemperatur von 24°C sind in Fig. 1 gezeigt. Aus dieser Fig. 1 erkennt man, dass die Druckfestigkeit sehr schnell mit dem Alter für ungefähr 15 Stunden ansteigt, wobei für diesen Zeitpunkt eine maximale Festigkeit von ungefähr 2800 psi ($\approx 19,29 \text{ MPa}$) erreicht wird. Man erkennt ferner, dass die Proben eine sehr schnelle Aushärterate zeigten. Die Festigkeiten bei den Altersstufen von 30 und 60 Minuten betrugen im Durchschnitt 820 psi (5,65 MPa) bzw. 980 psi (6,75 MPa). Der letztgenannte Wert entspricht 35% der maximal gemessenen Festigkeit. Daher sind markante Eigenschaften des Ma-

gnesiummonophosphatzements das schnelle Aushärten und eine hohe frühzeitige Festigkeit.

Versuche wurden auch ausgeführt, bei denen Druckfestigkeits- und Porositätsmessungen vorgenommen wurden, und zwar nachdem gehärtete Zementproben gegenüber Luft ausgesetzt wurden, und zwar bei Temperaturen bis zu 1300°C für 10 Stunden. Vor der Ausführung dieser Messungen liess man sämtliche Testproben bei Raumtemperatur ungefähr 24 Stunden lang ins Gleichgewicht kommen. Diese Ergebnisse sind als Funktion der Temperatur in Fig. 2 gezeigt. Wie dort gezeigt, steigt die Druckfestigkeit der Probe langsam mit ansteigender Temperatur bis 800°C an, und zwar im Bereich von einem Durchschnittswert von 2800 psi (19,29 MPa) bei 24°C bis 3500 psi (24,12 MPa) bei 800°C . Oberhalb 800°C steigt die Festigkeit deutlich an. Bei 1300°C betrug die Festigkeit 7000 psi (48,23 MPa), zweimal grösser als die der Proben bei 800°C . Die grosse Festigkeitserhöhung oberhalb 800°C scheint zu verifizieren, dass der hydrierte Zement in ein keramikartiges Material umgewandelt ist.

Wie dies üblicherweise bei zementartigen Materialien der Fall ist, stehen Porosität und Festigkeit miteinander in Beziehung. Porositätsabnahmen ergaben eine erhöhte Festigkeit. Bei 1300°C war die Porosität 38%, d.h. 27% weniger als bei 24°C .

Da die schnelle Aushärtereaktion zwischen gepulvertem Magnesiumoxyd und der DAmP-Lösung ein stark exothermer Prozess ist, ist die Steuerung oder Kontrolle der Wärmeerzeugungsrate und der Temperatur sehr wichtig, um das gewünschte Ausmass der Aushärtung des Produkts zu erhalten. Daher wurde die erwähnte differentielle Abtastcalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry = DSC) verwendet, um die kinetischen Parameter für die thermische Reaktion von Zementpasten in einem Temperaturbereich von 17°C bis 70°C zu erhalten. Die Messung der Wärmeentwicklungs-geschwindigkeit ausgedrückt in mcal/sec . als Funktion der Temperatur ist eine der brauchbarsten Verfahrensweisen zur Bestimmung des Ausmasses der Reaktion des Zements. Die Gesamtreaktionswärme wurde zu 33,6 cal/g berechnet, und zwar unter Verwendung der experimentellen DSC Testergebnisse und der folgenden Gleichung:

$$\Delta H = \frac{A}{m} (60 \text{ BE } \Delta qS)$$

dabei ist

- A = das Spitzengebiet des DSC Thermogramms;
- m = die Probenmasse (mg);
- 60 = ein Umwandlungsfaktor (sec/min);
- B = die Zeitbasisaushärtung ($\text{min}/\text{in.}$);
- E = der Zelleneichungskoeffizient bei der Temperatur des Experiments (dimensionslos); und
- ΔqS = die Messfederempfindlichkeit ($\text{mcal}/\text{sec}/\text{in.}$).

Zur Bestimmung der Aktivationsenergie E_a der Zementpasten wurden die Geschwindigkeitskonstanten k erhalten aus dem Arrhenius Ausdruck unter Annahme einer Reaktionskinetik erster Ordnung berechnet. Die Ratenkonstanten sind abhängig von der reziproken Temperatur aufgetragen, was in Fig. 3 dargestellt ist. Die sich ergebende Kurve ist eine gerade Linie, was das Auftreten einer Reaktion erster Ordnung verifiziert. Der Wert von E_a berechnet aus der Neigung der Linie der Fig. 3 beträgt 30,29 kcal/mol . Dieser Wert ist mehr als zweimal grösser als die 13,0–13,9 kcal/mol für die Wärme bei der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA), einem im grossen Umfang verwendeten Bindemittel für Polymerbetons (Bindemittel oder Mörtel). Die gehärteten Magnesiummonophosphatzementpasten können somit als ein anorganisches Material mit starken intermolekularen Bindungskräften wirken.

Die Röntgenbeugungsanalyse ergab das Vorhandensein von drei hauptsächlich hydratisierten Magnesiumverbindungen in der Zementpaste. Die Beugungsspitzen zeigen an, dass eines der Reaktionsprodukte Magnesiumammoniumphosphathexahydrid ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ist. Die anderen vorhandenen Magnesiumverbindungen sind Magnesiumorthophosphattetrahydrid $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Magnesiumhydroxyd ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Die Beugungsergebnisse zeigten das Vorhandensein einer relativ grossen Menge der kristallinen Phase von Magnesiumorthophosphattetrahydrid in den gehärteten Zementpasten. Nach Erhitzung des Zements auf 1300 °C erschienen auf Magnesium basierende Verbindungen, die als nicht hydratisiertes Magnesiumorthophosphat, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ identifiziert wurden. Auch das Vorhandensein der Beugungslinien, welche Magnesiumorthophosphattetrahydrid und Magnesiumhydroxyd repräsentieren, zeigen die thermische Zerlegung von Magnesiumhydroxyd und die Hydratisierung von Magnesiumammoniumphosphattetrahydrid infolge Erhitzung bei 1300 °C an. Das durch die Zerlegung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erzeugte wasserfreie MgO kann ferner mit $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reagiert haben, um $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ zu ergeben, der bei den erhöhten Temperaturen am reichlichsten gebildeten Verbindung. Infolgedessen wurden sämtliche der bei 24 °C gebildeten hydratisierten Mg Verbindungen in $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ infolge der Phasenänderungen umgewandelt, die bei der Erhöhung der Temperatur auftreten.

Die Infrarot (IR) Spectra für die Zementpastenproben ergaben, dass das Mg Kation von den MgO Pasten disoziierte, und zwar unter Bildung eines Komplexes mit bis zu sechs Molekülen von Wasser in der Form einer octahedralen Struktur. Auch neutrale H_2O Moleküle koordinierten zu Mg^{2+} Metallionen gebildet in MgAmP Komplexverbindungen. Die Reaktion von Magnesiumoxyd mit Wasser wurde durch das Vorhandensein von Magnesiumhydroxyd ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) angezeigt. Die am meisten hervortretende Frequenz im IR Spektrum entsprach dem Vorhandensein der hydratisierten Magnesiumphosphatverbindungen, wie beispielsweise $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, identifiziert durch die zuvor erwähnte Röntgenstrahlenbeugungsanalyse. Die Intensitäten der durch diese hydratisierten Magnesiumphosphatverbindungen repräsentierten Bänder wird deutlich durch die erhöhte Temperatur vermindert und ist auf die Verdampfung der koordinierten Wasser- und Ammoniakmoleküle aus den Komplexen und der Dehydratisierung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Formationen zurückzuführen. Das Verschwinden der koordinierten H_2O Moleküle und der NH_4^+ Ionen Streckfrequenzen bei Erhitzung der Proben auf 1300 °C legt nahe, dass die hydratisierten Magnesiumammoniumphosphatverbindungen in wasserfreie Magnesiumphosphatverbindungen umgewandelt werden. Zudem kann das durch die thermische Zerlegung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erzeugte Magnesiumoxyd ferner mit Magnesiummonophosphat zur Bildung von Magnesiumorthophosphat reagieren. Dieses besteht aus einer kreuzvernetzten Struktur von Metallionen verbunden zwischen den Magnesiummonophosphatmolekülen.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung eines Magnesiumphosphat-(Mg Glas)-Zementbindemittels oder Mörtels (Beton), bestehend aus einer Magnesiumphosphatzementpaste, Polyborox und wassergesättigtem Aggregat. Alle bei dieser Erfindung verwendeten Ausgangsmaterialien sind im Handel verfügbare Materialien.

Die Mg Glas-zementartigen Materialien wurden aus zwei Komponenten hergestellt, einem Kationen auslaugbaren Pulver und einer zweiwertige Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit. Das verwendete Pulver umfasste ein zweifaches Magnesiumoxyd (MgO) Pulver technischer Qualität, kalziniert im Temperaturbereich von 1600° bis 900 °C. Ein Pulver war ein MgO niedriger Reaktivität (mit MgO # 10 bezeichnet),

kalziniert bei mehr als 1300 °C und mit einer Oberfläche von 1 bis 3 m²/g. Das zweite MgO Pulver (bezeichnet MgO # 30) wurde bei annähernd 900 °C kalziniert und seine Oberfläche betrug 18 bis 20 m²/g. Diese MgO # 30 Pulver ist höchstreaktiv (reaktionsfreudig) und wurde in erster Linie bei Aushärttemperaturen von weniger als annähernd 10 °C verwendet. Zwei zementbildende Flüssigkeiten wurden als eine wässrige Lösung benutzt. Eine Flüssigkeit war eine 40%ige Diammoniumphosphat (DAmP) Lösung. Die zweite Flüssigkeit war ein 56% Ammoniumpolyphosphat (bezeichnet als Poly-N) und wurde bei Aushärttemperaturen von weniger als annähernd 20 °C benutzt. Polyborax ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mit vier Mol Boroxyd (B_2O_3) in den Natriumboraxverbindungen wurde als ein Aushärtverzögerungsmittel mit einer Konzentration von 0,5 bis 20 Gew.-% der Ammoniumphosphatlösung benutzt. Kieselartiges Aggregat wurde mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 5 Gew.-% des gesamten Aggregats verwendet.

Beispiel I

Bei einer Umgebungstemperatur von 50 °C wurde die folgende Mischzusammensetzung zur Herstellung des Mg-Glas-Zementbetons (Bindemittels) vorgesehen.

Bestandteile	Gewichts-%
Magnesiumoxid (MgO # 10)	30
40% Diammoniumphosphat (Härterlösung)	16
Polyborax Verzögerer	5 (im Gewicht der Härterlösung)
Aggregatmischung*	54

* Aggregat = 60 Gewichts-% grobes Aggregatmaterial (Grösse 18,8 mm bis 1,19 mm) – 40 Gewichts-% feines Aggregatmaterial (Grösse 1,19 mm bis 0,149 mm).

Das gepulverte Polyboraxverzögerungsmittel wird der Härterlösung direkt zugegeben und sodann annähernd 5 bis ungefähr 10 min gemischt, um eine vollständige Auflösung von Polyborax zu erreichen. Das nasse Aggregat wird mit dem MgO Pulver von Hand ungefähr 2 min gemischt, und zwar gefolgt von der Zugabe der Mischung aus 40% DAmP und Polyboraxverzögerungsmittel, wobei dann schliesslich die endgültige Mischung von Hand ungefähr 1 min per Hand erfolgt. Eine niedrige Viskosität besitzende Aufschlemmungen, die selbstnivellierend sind, werden hergestellt. Die Aufschlemmung wurde in 3,5 cm (Durchmesser) × 10 cm (Länge) in Zylinder gegossen und man liess eine Aushärtung in Luft von einer Stunde bei einer Temperatur von 50 °C folgen. Der resultierende Mg Glasbeton geliert in 3 min und 10 sec und die Druckfestigkeit bei einem Alter von einer Stunde betrug ungefähr 2000 psi (13,78 MPa).

Beispiel II

Das Beispiel I wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass der Polyboraxverzögerungsmittelgehalt auf 6, bzw. 8, bzw. 10% erhöht wurde. Die Testergebnisse dieser Proben sind in Tabelle I enthalten. Wie gezeigt, erhöht sich die Gelierzeit mit der Polyboraxkonzentration. Die Zugabe von 10% Polyborax, und zwar in Gewichts-% bezüglich der Härtungslösung ergibt eine um annähernd um 7 min und 30 sec längere Gelierzeit als dies für die Probe ohne das Polyboraxverzögerungsmittel der Fall war. Die nach einer Stunde auftretende Druckfestigkeit der Proben, hergestellt mit 10% Polyborax, betrug jedoch 1200 psi, d.h. war annähernd 46% niedriger als bei den Proben ohne das Verzögerungsmittel. Die Ergebnisse scheinen anzudeuten, dass die Zugabe von Polyborax möglicherweise als ein Verfahren zur Erstreckung der Gelierzeit (Arbeitszeit) der Mg Glaszementartigen Materialien bei Hochtemperaturumgebungsbedingungen verwendet werden können.

Tabelle I

Der Effekt von Polyborax auf die Gelier- oder Gelbildungszeit von Mg Glaszementbeton bei 50 °C

Polyborax %	Gelierzeit min:sec	1 hr Druckfestig- keit in psi
0	1:00	2231
5	3:10	2000
6	4:40	1720
8	6:05	1450
10	8:30	1200

Beispiel III

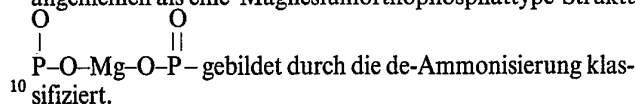
Bei -25 °C wurden die folgenden Mischgrößen zur Herstellung von Mg Glasbeton bei niedrigen Temperaturen verwendet. Die Mischzusammensetzungen des Mg Glaszementes bei weniger als annähernd 10 °C wurden gekennzeichnet durch die Substitution des Polyboraxverzögerungsmittels und der DAMP Härtungslösung für das stark reagierende MgO # 30 Pulver und die Ammoniumpolyphosphathärterlösung.

Bestandteile	Gewichts-%
Magnesiumoxid (MgO # 10)	17,5
Magnesiumoxid (MgO # 30)	7,5
56% Ammoniumpolyphosphat (Härterlösung)	28,6
Gefrorene Aggregatmischung* (50% Wasser)	46,4

* Aggregat = Gewichts-% grobes Aggregat (Grösse 18,8 mm bis 1,19 mm) – 40 Gewichts-% feines Aggregat (Grösse 1,19 mm bis 0,149 mm).

Das gefrorene Aggregat wurde mit den Mischungspulvern von MgO # 10 und MgO # 30 von Hand ungefähr 1 min gemischt. Die Ammoniumpolyphosphathärterlösung wurde sodann der Mischung des Aggregats und dem MgO Pulver zugegeben und von Hand ungefähr 1 min gemischt. Die Aufschlemmung wurde in 3,5 cm (Durchmesser) × 1 cm (Länge) in Zylinder gegossen und man gestattete eine Aushärtung in Luft von einer Stunde bei -25 °C. Der sich ergebende Mg Beton gelierte in annähernd 10 min und die 1 stündige Kompressionsfestigkeit betrug annähernd 2000 psi. Basierend auf den obigen experimentellen Ergebnissen wird angenommen, dass der Wechselwirkungsmechanismus bei der Bildung der magnesiumphosphatzementartigen Materialien der folgende ist. Wenn eine wässrige Lösung von DAMP mit MgO Pulver gemischt wird, so wird auf die MgO Körner durch Wasser in der DAMP Lösung eingewirkt um Mg^{2+} bivalente Metallionen zu bilden. Wenn die Mg^{2+} Ionen aus dem MgO als ein Protonenauslaugbares Pulver freigesetzt werden, so wirken sie als strukturbildende Kationen. Umgekehrt ist die nukleophile DAMP Lösung eine Protonen aufnehmende Flüssigkeit mit drei elektronegativen Sauerstoffatomen in ihrem Molekül. Das O^- Anion ist höchstpolarisierbar und der Attacke durch Protonen ausgesetzt. Die fortlaufende Einführung von Mg^{2+} in die zerlegbaren DAMP Moleküle zerbricht in schneller Weise die Hydroxylgruppen, $-OH$ und $-O^- (NH_4)^+$ Verbindungen und darauffolgend werden die Wasserstoffprotonen H^+ und die Ammoniumionen NH_4^+ durch aktive Mg^{2+} Metallionen verdrängt. Die Bildung von Mg^{2+} Ionen verbunden zwischen dem elektronegativen Sauerstoff von DAMP führt zu einer Phasenänderung von einer Flüssigkeit zu einem Gel und dem Aushärten des Zements. Während der darauffolgenden Aushärtphase werden zwei hydratisierte Magnesiumphosphatverbindungen, $MgNH_4PO_4 \times 6H_2O$ und $Mg_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$ gebildet und innerhalb einiger wenigen Minuten ausgehärtet. Die in den Verbindungen assoziierten Mg^{2+} Ionen sind gekennzeichnet durch ihre Fähigkeit zur

Bildung von zwei unterschiedlichen Bindungsstrukturen. Eine ist eine Ringstruktur aus Mg^{2+} Neutralgitter, die elektrisch mit zwei Sauerstoffatomen in Verbindung steht, und die andere ist die Bildung von Überbrückungs- Mg^{2+} Ionen kreuzvernetzt zwischen den Phosphatmolekülen bei der Anwesenheit von Mg^{2+} Ringstrukturen. Die Letztere wird im allgemeinen als eine Magnesiumorthophosphattyp-Struktur



Die in Magnesiumorthophosphatgittern eingespernten Mg Kationen sind in vierfacher Koordination der Wassermoleküle vorhanden und diese Komplexverbindung wird Magnesiumorthophosphat-Tetrahydrat genannt. Andererseits führt das in dem Magnesiumammoniumphosphat gebildete Mg^{2+} zu Komplexbildung mit bis zu 6 Wassermolekülen in Form einer octahedralen Struktur, diese Verbindung wird Magnesiumammoniumphosphathexahydration genannt. Die neutralen H_2O -Moleküle koordiniert zu Mg^{2+} Ionen sind stabil genug, um Wasserdampf aus gewöhnlicher Luft bei Umgebungstemperatur zu entfernen. Während des Aushärtens reagiert Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) auch mit den hydrierten Magnesiumphosphatverbindungen. Somit ist die gehärtete Zementpaste ein Hybrid bestehend aus Mehrphasen. Nach Erhitzung der Zusammensetzung auf 1300 °C erfahren zwei Moleküle von $MgNH_4PO_4 \times 6H_2O$ weitere Reaktion mit einem mol von MgO zur Bildung wasserfreien Magnesiumorthophosphats ($Mg(PO_4)_2$), und gleichzeitig geschieht die Dehydrierung von $Mg_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$. Das $Mg(OH)_2$ wird thermisch zur Bildung von MgO zerlegt.

Es wurde somit die Zusammensetzung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines mit Wasser kompatiblen Magnesiumphosphat (Mg Glas) zementartigen Material beschrieben, bestehend aus Magnesiumphosphatzementpaste, Polyborax und wassergesättigtem Aggregat, und zwar einem Material, welches eine schnelle Aushärtung zeigt sowie eine frühzeitige hohe Festigkeit. Der Magnesiumglaszement wird aus einem Kationenauslaugpulver hergestellt, wie beispielsweise einer Mischung aus zwei unterschiedlichen Magnesiumoxidpulvern, die unterschiedlich verarbeitet und bemessen sind, wobei diese Mischung mit einer zweiwertigen Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit gemischt wird, wie beispielsweise mit einer wässrigen Lösung aus Diammoniumphosphat und Ammoniumpolyphosphat, um so einen Magnesiumglaszement herzustellen, der hauptsächlich aus Magnesiumorthophosphattetrahydrat besteht, wobei auch Magnesiumhydroxid und Magnesiumammoniumphosphathexahydration vorhanden ist.

Zusammenfassend sieht die Erfindung folgendes vor:

Schnell aushärtende Magnesiumphosphat (Mg Glas) zementartige Materialien bestehend aus Magnesiumphosphatzementpaste, Polyborax und wassergesättigtem Aggregatmaterial mit schneller Aushärtung und hohen frühzeitigen Festigkeitseigenschaften. Der Magnesiumglaszement wird aus einem Pulver, aus dem die Kationen auslaugbar sind und einer zweiwertigen Metallionen aufnehmenden Flüssigkeit wie beispielsweise einer wässrigen Lösung aus Diammoniumphosphat und Ammoniumpolyphosphat hergestellt. Das Pulver aus dem die Kationen auslaugbar sind (Kationen auslaugbares Pulver) umfasst eine Mischung von zwei unterschiedlichen Magnesiumoxidpulvern die in unterschiedlicher Weise verarbeitet und grössenmässig bemessen sind, die bei Mischung mit der Flüssigkeit, die zweiwertige Metallionen aufnimmt (zweiwertige Metallionen aufnehmende Flüssigkeit) den Magnesiumglaszement vorsieht, und zwar bestehend in erster Linie aus Magnesiumorthophosphattetrahydrat, wobei Magnesiumhydroxid und Magnesiumammoniumphos-

phatexahydrat ebenfalls vorhanden sind. Polyborax dient als ein Aushärtungsverzögerer. Die sich ergebenden Magnesium Mono- und Polyphosphatzemente sind besonders zur Verwendung als eine Zementmatrix in einem schnellen Repa-

ratorsystem geeignet, und zwar für zerfallene Betonstrukturen oder -gebilde und auch als Konstruktions- oder Baumaterialien sowie Oberflächenüberzüge für feuersichere Gebilde.

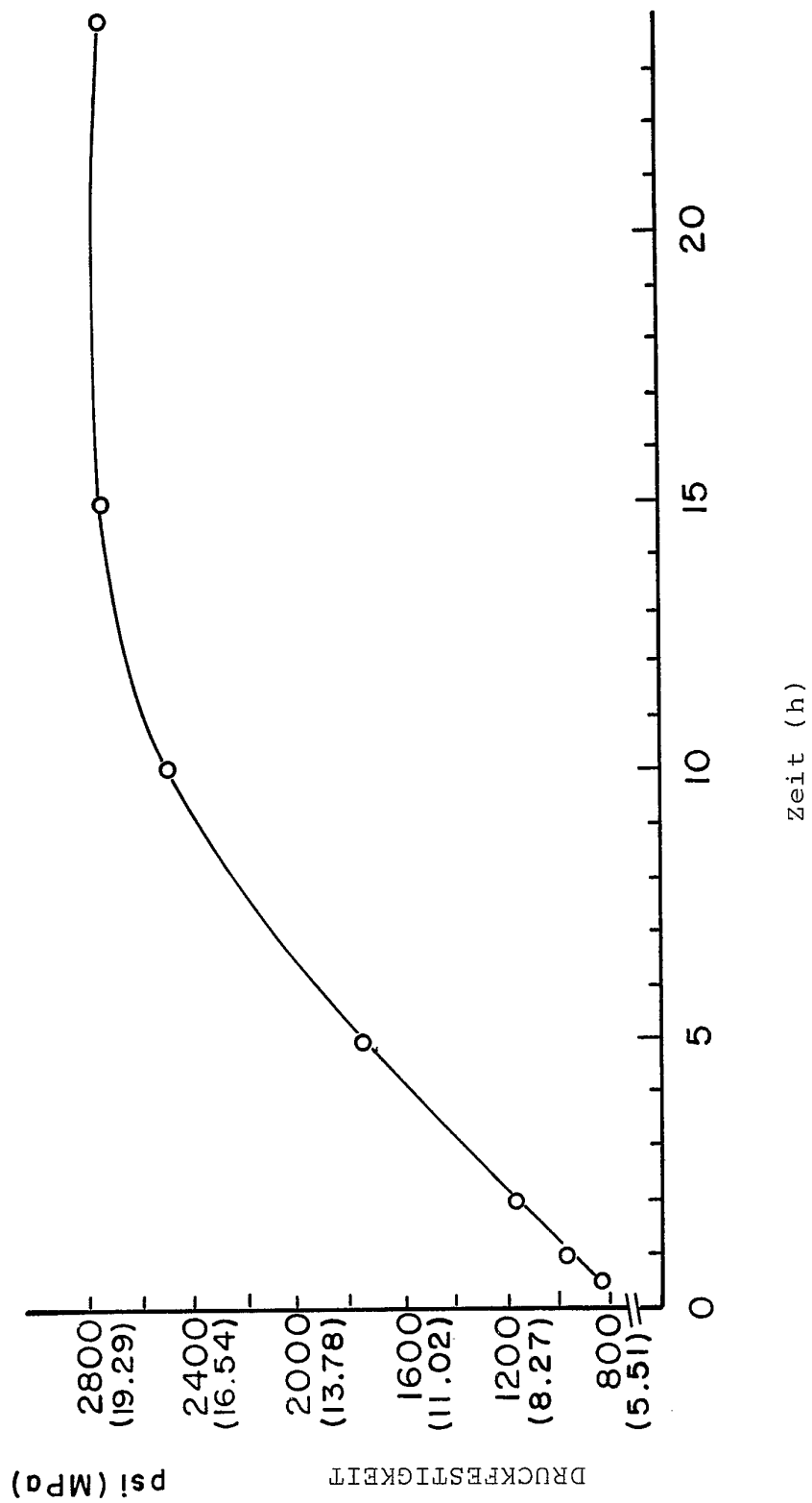


FIG. 1

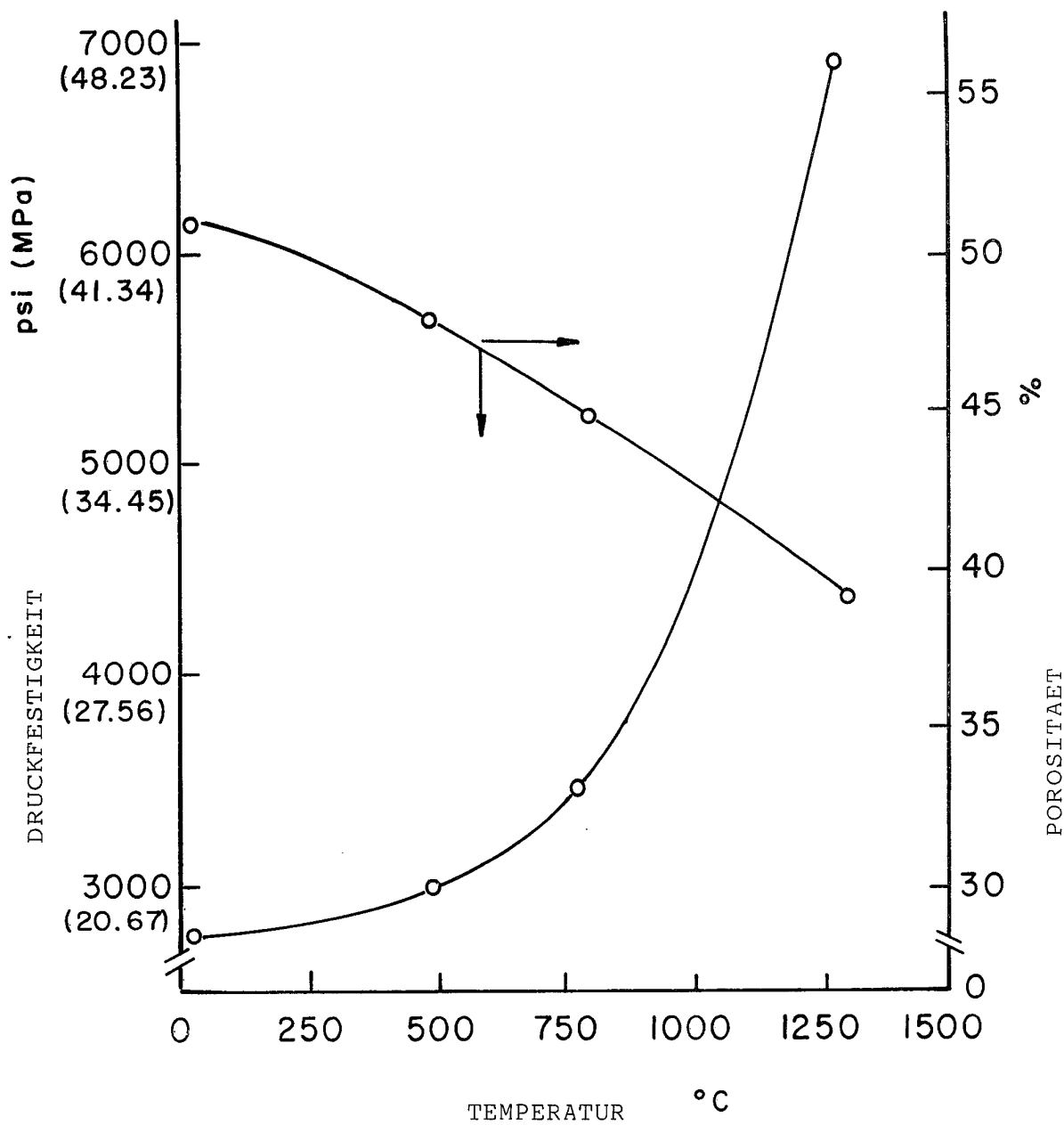


FIG. 2

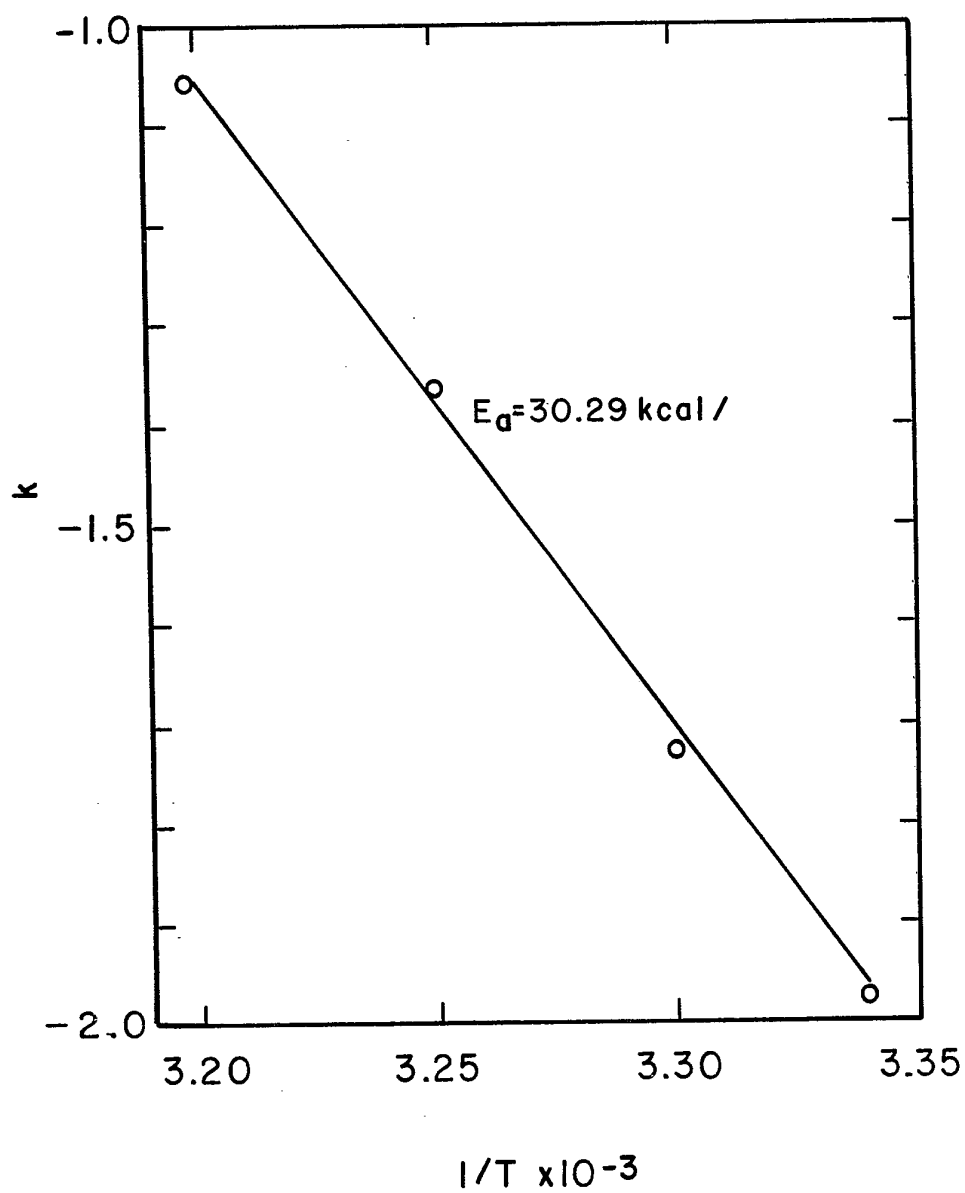


FIG. 3