

Zusammenfassung

Es ist allgemein akzeptiert, dass Salzen eine zentrale Bedeutung bei der Verwitterung poröser Materialien, wie zum Beispiel Ziegel, Naturstein und Mörtel, zukommt. Es sind vor allem die Vorgänge der Salzkristallisation und der Hydratation, die zu einer mechanischen Beanspruchung des Porengefüges führen. Allerdings gibt es noch immer keine endgültige Klarheit über die eigentlichen physikalisch-chemischen Prozesse. In hohem Maße wünschenswert sind direkte Untersuchungen solcher Phasenumwandlungsprozesse im Porenraum von Baustoffen oder anderer Substrate. Für die analytische Untersuchung der eigentlich schädigenden Prozesse ist die Methode der feuchte- und temperaturkontrollierten Röntgendiffraktometrie (RH-XRD) in besonderer Weise geeignet und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Des Weiteren wurde das Ionenwechselwirkungsmodell nach Pitzer verwendet, um Phasendiagramme zu berechnen und geeignete Versuchsbedingungen festzulegen.

Phasenumwandlungen wurden mittels RH-XRD sowohl in Bulk-Proben als auch erstmals direkt im Porenraum untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Kinetik der Phasenumwandlungen stark von der umgebenden relativen Luftfeuchte abhängt. Eine Methode wurde entwickelt, um Gleichgewichtsfeuchten aus kinetischen Messungen zu bestimmen. Unter Verwendung der Zeit, die eine vollständige Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte benötigt, kann die Gleichgewichtsfeuchte durch Extrapolation bestimmt werden. Diese Methode liefert sehr genaue Ergebnisse und konnte auch erfolgreich auf Phasenumwandlungen im Porenraum angewandt werden. Dabei kamen Glas-Fritten vier verschiedener Porositätsklassen zur Anwendung. Dieses Material wurde ausgewählt, weil die Röntgenreflexe der zu detektierenden Salzphasen durch das amorphe Material nicht gestört werden und die mittleren Porendurchmesser im Bereich von 1.4–70 μm typisch sind für viele Bauwerkstoffe wie Natursteine und Ziegel.

Die Gleichgewichtsfeuchten sind weder von der Kristallgröße noch durch die angrenzenden Porenwände beeinflusst. Die kinetischen Messungen zeigen, dass die Dynamik der Deliqueszenz–Kristallisations- sowie der Hydratations–Dehydrations-Zyklen stark von Frequenz und Häufigkeit der Luftfeuchte-Schwankungen abhängen. Schon kurz andauernde Schwankungen, wie sie im Tagesverlauf auftreten, können die schädigenden Phasenumwandlungen in den Poren von Bauwerkmaterialien auslösen.

Neben der Geschwindigkeit der Phasenumwandlungen hängt auch der Mechanismus der Umwandlungsreaktion, wie im Falle der $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Hydratation gezeigt wurde, stark von der umgebenden Feuchte ab. Unterhalb der Deliqueszenzfeuchte von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ läuft die Umwandlung als Festphasenreaktion ab und der Druck, der sich hierbei in porösen Materialien aufbaut, wird am besten als Hydratationsdruck beschrieben. Oberhalb der Deliqueszenzfeuchte läuft sie als zweistufige Reaktion ab und beinhaltet die Deliqueszenz von $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie die nachfolgende Kristallisation von $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus der gebildeten Lösung, die bezüglich Hexahydrat weit übersättigt ist. Der Druck, der hierbei entsteht, wird am besten als Kristallisationsdruck beschrieben. Es ist selbst-

verständlich nicht möglich, die Bildung einer übersättigten Lösung allein mit in-situ RH-XRD Messungen nachzuweisen. Aber Dehnungsmessungen, die an porösen Substraten durchgeführt wurden, belegen, dass während der Festphasenreaktion ein merklicher Druck aufgebaut wird und dass der Deliqueszenz–Kristallisations Reaktionsweg einen deutlich höheren Druck erzeugt.

Abgesehen von Chloriden, Nitraten und Sulfaten wurden Acetate als Hauptbestandteil von Salzausblühungen auf Museums-Artefakten identifiziert. Das Tripelsalz Thecotrichit, $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wurde häufig als Salzausblühung auf Kalksteinobjekten und Keramiken gefunden. In einer analytischen Fallstudie wurden Effloreszenzen ernsthaft geschädigter niederländischer Kacheln aus einer Sammlung des Stedelijke Museum in Kortrijk, Belgien, analysiert und die Zusammensetzung der in den Kacheln verbliebenen Salzmischung bestimmt. Um die Bildung von Thecotrichit zu verstehen, wurde das Phasendiagramm unter Verwendung des semiempirischen Ionenwechselwirkungsmodells nach Pitzer konstruiert. Zur vollständigen Parametrisierung des quaternären Systems fehlten experimentelle Daten für das ternäre System $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. Es wurden deshalb Löslichkeitsmessungen durchgeführt und die dabei gewonnenen Löslichkeitsdaten wurden zur Bestimmung der fehlenden Wechselwirkungsparameter und Gleichgewichtskonstanten der beteiligten festen Phasen verwendet. Mit diesen Parametern können die Molalitäten und die Wasseraktivitäten der gesättigten Lösungen aller möglichen Zusammensetzungen berechnet werden.

Aus dem Phasendiagramm können zahlreiche Informationen über das Gleichgewichtsverhalten jeder beliebigen Salzmischung im System abgeleitet werden. Das Kristallisations- und Deliqueszenzverhalten einer synthetisch hergestellten Thecotrichitprobe wurde mittels RH-XRD untersucht und die Beobachtungen konnten mit dem berechneten Kristallisations- bzw. Deliqueszenzverlauf verglichen werden. Thecotrichit löst sich mit ansteigender Luftfeuchte vollständig unter Bildung von $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bei sinkender Luftfeuchte kristallisiert aus einer Thecotrichitlösung zunächst $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das sich unter Bildung von Thecotrichit wieder auflöst. $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert während des Deliqueszenzvorganges bei deutlich zu hohen Luftfeuchten verglichen mit der berechneten Gleichgewichtsfeuchte. Ergänzende Überlegungen über die Massenbilanz lassen den Schluss zu, dass unter diesen Bedingungen eine übersättigte Lösung gebildet wird. Da Kristalle nur in Kontakt mit einer Lösung die ausreichend gesättigt ist schädigenden Druck aufbauen können, ist das ein wichtiges Ergebnis für ein besseres Verständnis der Schadensvorgänge in porösen Materialien.

Die in der vorliegenden Dissertation durchgeführten RH-XRD-Untersuchungen tragen wesentlich zum Verständnis des Phänomens der Salzverwitterung bei. Die schädigenden Phasenumwandlungen konnten zum ersten Mal direkt in Porenräumen beobachtet werden. Es konnten Bedingungen bestimmt werden, unter denen die schädigenden Phasenumwandlungen der Salze und Salzmischungen, die für die Salzverwitterung von Bauwerken und Museumsobjekten verantwortlich sind, stattfinden.