

9 Zusammenfassung

Die Komplexität der Vorgänge in und am Bauwerk bei der Salzverwitterung ist unbestritten. Eine umfassende Klärung der Prozesse muss der erste Schritt sein, um dieses Hauptschadensphänomen durch konservatorische Maßnahmen eindämmen zu können. Es gilt dabei, sowohl die thermodynamischen als auch kinetischen Eigenschaften der einzelnen Salze und Salzsysteme im Zusammenspiel mit den Bedingungen der Umgebung - wie z. B. der relativen Luftfeuchte - zu erfassen und aus den Einzeluntersuchungen ein Gesamtbild zu erhalten. Eine zentrale Rolle bei dem Verwitterungsprozess spielt die Deliqueszenzfeuchte, also die relative Luftfeuchte, bei der ein Salz spontan in Lösung geht, bzw. plötzlich kristallisiert - dieser Punkt auf der Feuchteskala wird auch Effloreszenzfeuchte genannt.

Es zeigte sich, dass die feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie (RHXR) eine vielversprechende Methode zur Untersuchung verwitterungsrelevanter Salzsysteme hinsichtlich der Deliqueszenzeigenschaften und des Hydratations- und Dehydratationsverhaltens ist. Das Prinzip der an das Diffraktometer gekoppelten Feuchteapparatur, einen feuchten und einen trockenen Luftstrom zu mischen, ermöglichte es, die relative Luftfeuchte mit einer maximalen Messunsicherheit von $\pm 1,8$ % r. F. in einem Arbeitsbereich von 0 bis 100 % r. F. zu erzeugen. Dabei resultiert diese Unsicherheit im Wesentlichen aus dem Messprinzip des kapazitiven Feuchtesensors und könnte somit durch Einsatz eines genauer messenden Fühlers noch erheblich verbessert werden.

Das von der EU geförderte Projekt „ECOS“ (Contract-No. ENV4-CT95-0135, STEIGER et al. 2000) stellt für viele verwitterungsrelevante Salzsysteme thermodynamische Daten z. B. als Deliqueszenzfeuchten oder auch Wasseraktivitäten, zur Verfügung, welche durch Experimente und Berechnungen nach dem PITZER-Modell ermittelt worden sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit Hilfe der RHXR diese Informationen um Angaben zu Phasenumwandlungsprozessen sowie kinetische Erkenntnisse erweitert und die Daten verifiziert werden.

Die Apparatur arbeitet in einem Bereich von 278,15 K bis 333,15 K und deckt damit einen breiten Bereich der am Bauwerk möglichen Temperaturen ab. In der eigens für diesen Zweck konstruierten Messkammer konnte die Temperatur aufgrund des spiralförmig von der Temperierflüssigkeit umflossenen Gehäuses mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,1$ K erfasst werden.

Die Kennlinien des Verfahrens haben bei 283,15 K einen linearen Verlauf, bei Temperaturen von 298,15 K und 323,15 K folgt jeweils die Anpassung an die aufgenommenen Daten einer Regression zweiten Grades.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasseraktivität ist die Messung der relativen Luftfeuchte über gesättigten Salzlösungen. Die Messunsicherheit ist hierbei ebenso hoch wie bei der RHXRDR, wenn bei der Herstellung der Lösungen sorgfältig vorgegangen und die tatsächliche Zusammensetzung in der Lösung durch zusätzliche Messungen überprüft wird. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Lösung sowie zwischen Lösung und Dampfraum dauerte insgesamt 10 bis 24 Stunden und sollte nicht unterhalb dieses Zeitraumes liegen.

Für das Salzsystem $\text{Na}^+\text{-Cl}^-\text{-Ca}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ konnte auf diese Weise bei $298,15 \pm 0,1$ K ein Luftfeuchtebereich von $35,2 \pm 0,1$ % r. F. bei einer Zusammensetzung der gesättigten Lösung mit einem molaren Verhältnis von Natrium zu Calcium von 0,3 bis zu $76,5 \pm 1,9$ % r. F. für die gesättigte NaCl-Lösung ermittelt werden. Die Mischung weist in einem großen Bereich also sehr niedrige Gleichgewichtsfeuchten auf. Da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in weiten Bereichen nicht kristallin vorliegt, ist das System nur bei hohem NaCl-Anteil als bauwerksschädigend einzustufen. Einen für binäre Systeme typischen Verlauf der Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte von der Lösungszusammensetzung zeigen die Lösungen von NaCl und KNO_3 . Mit $69,3 \pm 0,6$ % r. F. bei $298,11 \pm 0,6$ K und einer Lösungszusammensetzung von $x(\text{Cl}) = 0,6$ liegt der eutonische Punkt des Systems unter den Gleichgewichtsfeuchten der reinen Salze von $93,8 \pm 2,2$ % r. F. für KNO_3 und $75,3 \pm 1,9$ % r. F. für NaCl. Die jeweils gemessenen Daten beider betrachteten Systeme stimmen im Rahmen der Messunsicherheit mit dem durch das PITZER-Modell berechneten Datenmaterial überein.

Soll der genaue Ablauf eines Deliqueszenzereignisses erfasst werden, genügt es nicht, lediglich die Gleichgewichtsfeuchten zu untersuchen. Vielmehr müssen eventuelle Phasenumwandlungen und deren Kinetik erfasst werden. Dazu ist die RHXRDR als phasendetektierende Methode unabdingbar. Anhand des sehr stark verwitterungsfördernden Salzes Natriumsulfat gelang es, die Anwendung der RHXRDR zur kinetischen Untersuchung von Phasenumwandlungen zu demonstrieren. Die Hydratations-/Dehydratationsreaktion im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ scheint eine echte Festkörperreaktion zu sein. Eine amorphe Phase konnte zu keiner Zeit der Phasenumwandlung

detektiert werden, weder bei der temperaturinduzierten noch bei der durch die Veränderung der relativen Luftfeuchte initiierten.

Für alle Reaktionen sowohl der Hydratation der wasserfreien Phase, dem Thenardit, zum Dekahydrat, dem Mirabilit, als auch der Dehydratation in umgekehrter Richtung konnte ein keimbildungs- und wachstumskontrollierter Mechanismus nach AVRAMI-EROFEEV festgestellt werden. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt von der feuchteinduzierten Hydratation über die Dehydratation bis zur temperaturinitiierten Dehydratation zu. Als Erklärung dafür können die jeweiligen Strukturen des Thenardits und Mirabilits herangezogen werden: Die Bildung eines Gitters höherer Symmetrie aus einem niedriger symmetrischen ist wesentlich leichter als der umgekehrte Weg. Da Thenardit dem orthorhombischen Kristallsystem, Mirabilit dem monoklinen zuzuordnen ist, ist es verständlich, dass bei der Dehydratation Kristallisationskeime schneller gebildet werden können als bei der Hydratation.

Die Tatsache, dass die erneute Hydratation einer bereits aufgrund von Temperaturerhöhung dehydratisierten Probe nicht mehr möglich ist - vielmehr nach einer gewissen Zeit die Deliquescenz einsetzt - wirft Licht auf die Bedeutung, die das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ für die Verwitterung von Baumaterialien hat: Schwerwiegender sind demnach die durch die Änderung der relativen Luftfeuchte verursachten Kristallisationszyklen, da die direkte Umwandlung des Thenardits zum Mirabilit ohne amorphe Zwischenphase erfolgt. Bei Temperaturzyklen wird der Schadenszyklus nicht so stark zum Tragen kommen, da der Mirabilit bei der Rehydratation aufgrund einer bei der temperaturinduzierten Dehydratation entstehenden amorphen Oberflächenschicht nicht erneut entstehen kann, also lediglich der Lösungsvorgang eine Rolle spielt.

Komplexe Elektrolytsysteme sind in den porösen Strukturen der Bauwerke weitaus verbreiteter als einfache binäre oder ternäre. Die Ergebnisse der Untersuchung des Multikomponentensystems $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ lassen erahnen, was für Möglichkeiten der Phasenbildung und Phasenumwandlung bei noch vielfältigeren Gemischen existieren. Nicht nur das bei niedrigen relativen Luftfeuchten und 298,15 K vorhandene Nitrat-Sulfatsalz Humberstonit, sondern auch das bei 323,15 K neben drei weiteren Phasen auskristallisierte Natrium-Magnesiumsulfat Löweit sind hinsichtlich ihrer Schadenswirkung bisher nicht untersucht.

Für das komplexe System konnte ein Deliquescenzbereich, also kein einzelner Deliquescenzpunkt, gefunden werden. Neben einem Deliquescenzbereich ist spontane Kristallisation nach

Übersättigung bei einer relativen Luftfeuchte, die unterhalb des Deliqueszenzereignisses liegt, beobachtet worden. Charakteristisch für dieses System ist die invertierte Löslichkeit: mit Erhöhung der Temperatur verschieben sich auch die Feuchtwerte der Deliqueszenzereignisse in Richtung höherer relativer Luftfeuchten.

Mit Hilfe der entwickelten Apparatur zur feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie konnten also Beiträge zur Untersuchung von Verwitterungsmechanismen in Baustoffen, zur Bestimmung kinetischer Parameter von Festphasenreaktionen und zu thermodynamischen Beschreibungen von Multielektrolyt-Systemen geleistet werden.

Summary

Salt weathering obviously is caused by different complex processes. Investigation of mechanisms of single reactions during weathering has to be the first step in order to prevent deterioration using conservatory methods. Interactions between salt or salt systems and environmental conditions such as relative humidity (r.h.) play a major role within the salt weathering cycle. Deliquescence humidities, hydration and dehydration mirror directly this behaviour.

Humidity controlled X-ray diffraction (RHXR) is a promising method in order to investigate hydration/dehydration reactions and deliquescence properties of salt systems. The humidity generator performs the mixing of two air streams: dry air and water vapour saturated air. The apparatus works in a range of 0-100% r. h. and 278.15-333.15 K with a measurement accuracy of ± 1.8 % r.h.. The response of the humidity apparatus is linear at 283.15 K. However, at 298.15 K and 333.15 K the description of the dependency of relative humidity against the adjustment of thermal mass flow controller is much better using a regression of second order.

Within the EU-project "ECOS" (Contract No. ENV4-CT95-0135) thermodynamic data like deliquescence points and solubility of simple systems were obtained and evaluated using the PITZER-model. RHXR completes these data with information of phase transformation and kinetic properties of hydration and dehydration reactions. Above all, the method developed in this work is able to validate complex predictions of the PITZER-model.

Measurement of relative humidity over saturated salt solutions is an easy way to obtain water activity data of salt systems. Using this method $\text{Na}^+\text{-Cl}^-\text{-Ca}^{2+}\text{-NO}_3^-$ showed at $298.15 \pm 0.1\text{K}$ a deliquescence range of 35.2 ± 0.1 % r. h. at $m(\text{Na})/m(\text{Ca}) = 0.3$ and 76.5 ± 1.9 % r. h. for pure NaCl. Crystallised calcium nitrate was never detected in this system using RHXR in order to investigate the deliquescence. These facts, low humidities and a wide deliquescence range lead to the conclusion that salt mixtures of NaCl and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ play a role on weathering processes.

Solutions of a NaCl/ KNO_3 mixture showed a typical dependence of binary solutions. the invariant point was detected At molar fraction $x(\text{Cl}) = 0.6$ at 69.3 ± 0.6 % r. h. Upper limits of relative humidity of the system are defined by the deliquescence points of the pure salts,

93.8 ± 2.2 % r. h. for KNO_3 and 75.3 ± 1.9 % r. h. for NaCl . The experimental data of both systems are in good agreement with data of the PITZER- model.

The hydration/dehydration reaction in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ seems to be a real solid state reaction, because no solution was detected at any time during the phase transition. This was observed not only for the T-induced but also for the r.h.-induced reaction. A typical nucleation growth mechanism according to Avrami-Erofe'ev was determined for all reactions. The reaction rate increases from r.h.-induced hydration, r.h.-induced dehydration to T-induced dehydration, which seems to be caused by different energetic expenditure reorganising the crystal structure. For the weathering mechanism of sodium sulphate in building material it has to be concluded that the direct transition of the anhydrous phase to the decahydrate without an intermediate solution phase and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ crystallisation explains the deterioration power due to spontaneous volume increase.

Binary and ternary systems are hardly found in building materials. Usually the salt systems in building materials are complex multielectrolyte systems. To simulate such natural conditions and check the performance of the method, measurements of the quinary system $\text{Na}^+ - \text{K}^+ \text{Mg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ were carried out: Deliquescence occurs across ranges of r.h. rather than at specific values. Crystallisation was only observed at humidities lower than the deliquescence humidities indicating a considerable amount of supersaturation. Humberstonite was found as the most prominent salt crystallising at 298.15 K. The mineral could not be detected at 323.15 K and 283.15 K.

Relative humidity controlled x-ray diffraction contributes to the investigation of salt weathering on monuments, the determination of kinetic parameters of solid state reactions and the thermodynamic description of multielectrolyte systems.