

# **1. Allgemeine Angaben**

## **Fortsetzungsantrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe im Rahmen eines Paketantrages**

**DFG-Geschäftszeichen STE-915/2-1**

### **1.1 Antragsteller**

Dr. Michael Steiger  
Akademischer Rat  
geb. 14.11.1958, deutsch  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6  
20146 Hamburg  
Tel.: 040 / 42838 2895  
Fax: 040 / 42838 2893  
E-Mail: michael.steiger@chemie.uni-hamburg.de

privat: Heublink 38  
22391 Hamburg  
Tel.: 040 / 47 53 15

### **1.2 Thema**

Verhalten von Salzen in porösen Systemen – Thermodynamische Modellierung  
und experimentelle Untersuchung von Phasenumwandlungen

### **1.3 Kennwort**

Salze in porösen Materialien

### **1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung**

Materialwissenschaften, Salzverwitterung, Thermodynamik, Analytische Chemie

### **1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer**

- Vorhaben läuft seit 2001
- Förderung durch die DFG seit 1.8.2001 (24 Monate)
- Voraussichtliche Restdauer: ca. 15 Monate
- Beantragte Verlängerung: 12 Monate (Gesamtförderung dann 36 Monate)

## **1.6 Antragszeitraum**

12 Monate ab dem Zeitpunkt der Bewilligung

## **1.7 Gewünschter Beginn der Förderung**

Datum der bisherigen Bewilligung: 24.04.2001

Die Personalmittel reichen bis: 31.07.2003

Die Sachmittel reichen bis: 31.07.2003

## **1.8 Zusammenfassung**

Das hier beantragte Vorhaben ist Teil einer interdisziplinären Kooperation, in deren Rahmen ein grundlegender Beitrag zum besseren Verständnis der Vorgänge bei der Salzverwitterung erarbeitet werden soll. Im Rahmen des Vorhabens werden optimierte Versuchsbedingungen für den Einsatz der bei den Projektpartnern verfügbaren *in situ*-Dehnungs- und Verformungsmessverfahren sowie der Kryo-Rasterelektronen-Mikroskopie ausgearbeitet. Dabei wird von einer umfassenden theoretischen Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften von unter Druck stehenden Kristallen ausgegangen, wie im beiliegenden Arbeitsbericht der ersten Förderperiode dargestellt ist. Ausgehend von diesen theoretischen Grundlagen sollen gezielt unter Berücksichtigung der relevanten Phasengleichgewichte solche Versuchsbedingungen ausgewählt werden, unter denen im Sinne der Theorien zum Schadensmechanismus besonders starke Effekte zu erwarten sind. Ziel ist es also verschiedene Modelle zum Schadensmechanismus zu validieren. Erfolgreiche Experimente in enger Zusammenarbeit aller Projektpartner wurden bereits im ersten Förderzeitraum erfolgreich durchgeführt. Sie sollen nun vertieft und auf andere Salzsysteme, insbesondere Gemische, sowie auf andere Substrate mit unterschiedlichen Materialeigenschaften ausgedehnt werden. Zur Vorhersage des Phasenverhaltens von Salzgemischen in einem porösen Material wird ein thermodynamisches Modell zur rechnerischen Simulation eingesetzt. Daneben sollen unter Verwendung der dynamischen Röntgendiffraktometrie auch Einflüsse des Porenraums auf Kinetik und Thermodynamik von Phasenumwandlungen bestimmt werden.

## **2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten**

### **2.1 Stand der Forschung**

Das Phänomen der Salzverwitterung poröser Materialien wird bereits seit langer Zeit erforscht. Dennoch gibt es noch immer eine Reihe ungelöster Fragen und kontroverser Diskussionen. Eine ausführliche Darstellung und Literaturübersicht zum gegenwärtigen Stand der Forschung befinden sich im Antrag zur ersten Förderperiode dieses Projektes.

Erwähnenswert sind einige neuere Arbeiten, die teilweise eine Weiterentwicklung der Arbeit von SCHERER (1999) darstellen (FLATT 2002, SCHERER *et al.* 2001). Diese Arbeiten basieren prinzipiell auf ähnlichen Ansätze, die auch hier im ersten Förderungszeitraum zur Ableitung einer Gleichung zur Berechnung von Kristallisationsdrücken verwendet wurden. Unterschiede gibt es hinsichtlich der Integration des nicht-idealen Verhaltens in die Gleichung, teilweise auch hinsichtlich der Bewertung des Einflusses von Größeneneffekten. Von gänzlich anderen Annahmen wird hingegen in einer Arbeit von PÜHRINGER (2002) ausgegangen. Dort wird postuliert, dass der Kristallisationsdruck Folge einer Volumenzunahme sei, die bei der Kristallisation eines Salzes aus einer übersättigten Lösung auftreten soll. Dieser Schadensmechanismus steht in krassem Widerspruch zu den in der Literatur mehrheitlich und auch beim Antragsteller favorisierten Mechanismen der Salzverwitterung. Dennoch scheint grundsätzlich ein Informationsefizit hinsichtlich der tatsächlich bei Phasenumwandlungen auftretenden Volumenänderungen vorzuliegen. Solche Volumenänderungen sind nicht nur im Zusammenhang mit dem von PÜHRINGER (2002) postulierten Mechanismus von Bedeutung, sondern dürften generell für ein Verständnis des Verhaltens von Salzen bzw. Salzlösungen in porösen Materialien von Interesse sein.

Weitere wichtige neue Fragestellungen haben sich in erster Linie auch auf Grund der im Rahmen dieses Paketvorhabens während der ersten Förderperiode bei den verschiedenen Partnern erzielten Ergebnisse ergeben (vgl. die Zwischenberichte der Projektpartner).

### **2.2 Eigene Vorarbeiten / Arbeitsbericht**

Eine ausführliche Darstellung der in der ersten Förderperiode erzielten Arbeitsergebnisse finden sich im Zwischenbericht (Anhang 4). An dieser Stelle seien lediglich die wesentlichen Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Gemäß der Zielsetzung des Vorhabens wurden im ersten Förderzeitraum drei Schwerpunkte bearbeitet:

- Weiterentwicklung theoretischer Ansätze zur Berechnung von Kristallisationsdrücken
- Interpretation und Optimierung der Versuchsbedingungen bei Salzsprengversuchen
- Experimentelle Untersuchungen von Phasenumwandlungen in porösen Materialien

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine Gleichung zur Berechnung des Kristallisationsdruckes auf streng thermodynamischer Grundlage abgeleitet. Zwar ähnelt die resultierende Gleichung formal der bekannten CORRENS-Gleichung (CORRENS und STEINBORN 1939), dennoch weist sie wichtige Unterschiede auf, die zu deutlich abweichenden Ergebnissen bei der Verwendung beider Gleichungen führen. Mit der Gleichung berechnete Kristallisationsdrücke verschiedener Salze erreichen bereits bei moderaten (realistischen) Übersättigungen Werte, die typische Zugfestigkeiten von Sedimentgesteinen deutlich übersteigen.

Um auch Einflüsse der Porengeometrie (Form und Größe) zu erfassen, wurden zusätzlich Grenzflächeneffekte integriert, was zu folgender Gleichung für den Kristallisationsdruck eines Einzelsalzes führt:

$$\Delta p = \frac{\nu RT}{V_m} \left( \ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{\nu_0}{\nu} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) - \gamma_{cl} \frac{dA}{dV}$$

Es ist  $\Delta p$  der Kristallisationsdruck,  $R$  ist die Gaskonstante,  $V_m$  ist das Molvolumen des Salzes,  $\nu$  und  $\nu_0$  sind die Anzahl der Ionen bzw. Wassermoleküle, in die das betrachtete Salz bei der Lösungsreaktion zerfällt,  $m$  und  $m_0$  sind die Molalitäten der übersättigten und der gesättigten Salzlösung,  $\gamma_{\pm}$  und  $\gamma_{\pm,0}$  sind die Aktivitätskoeffizienten bei diesen Molalitäten,  $a_w$  und  $a_{w,0}$  sind die Gleichgewichtsfeuchtigkeiten der übersättigten und der gesättigten Lösung. Weiterhin sind  $A$  und  $V$  die Oberfläche und das Volumen eines kleinen Salzkristalls, bei dem Grenzflächeneinflüsse zu berücksichtigen sind. Schließlich ist  $\gamma_{cl}$  die Grenzflächenspannung (spezifische freie Grenzflächenenthalpie) des Salzkristalls.

Ausgehend von dieser Gleichung konnte gezeigt werden, dass die vermeintlich auf einem grundlegend anderen Schadensmechanismus beruhende Gleichung von EVERETT (1961) bzw. FITZNER und SNETHLAGE (1982) lediglich einen Spezialfall darstellt, der durch o.g. Gleichung abgedeckt ist. Daraus ist zu folgern, dass die beiden in der Literatur oft als konkurrierend betrachteten Ansätze einander äquivalent sind. Auch das porengrößenabhängige Kristallwachstum, das zur Ausbildung von Druck führt, basiert auf einer Übersättigung der Porenlösung bezüglich eines großen Kristalls.

Auf Grund dieser theoretischen Betrachtungen zum Kristallisationsdruck sind bei experimentellen Untersuchungen insbesondere Versuchsbedingungen von Bedeutung, die zur Ausbildung einer stark übersättigten Lösung im Porenraum führen. Basierend auf einer thermodynamischen Analyse der Phasendiagramme von Salzen ist es möglich, solche Versuchsbedingungen gezielt abzuleiten. Auch eine Interpretation der klassischen Sprengversuche (z.B. nach DIN) kann auf dieser Grundlage erfolgen. Dies wurde im Rahmen des Vorhabens für Natriumsulfat und insbesondere für Magnesiumsulfat realisiert. Mit letzterem Salz wurden im Förderzeitraum bei den Partnern in Bochum, Bremen und Oldenburg erfolgreiche Versuche durchgeführt.

Zur Untersuchung der Fragestellung, inwiefern die thermodynamische Modellierung des Verhaltens von Salzen auch auf die Verhältnisse in einem porösen Material übertragbar sind, wurde mit systematischen Messungen begonnen. Im Vordergrund stand zunächst die methodische Entwicklung. In Zusammenarbeit mit dem Partner IWT Bremen wurde ein Verfahren zur Tränkung und Gefriertrocknung poröser Materialien optimiert, das sicherstellt, dass Salze sich *im* Porenraum anreichern und nicht auf der Oberfläche des Substrats. Dies ist unmittelbare Voraussetzung für den Einsatz der feuchte- und temperaturkontrollierten dynamischen Röntgendiffraktometrie. Weiterhin wurde ein Verfahren optimiert, das unter Verwendung dieser Methode die Bestimmung von Gleichgewichtsfeuchtigkeiten für relevante Prozesse wie Deliquescenz und Hydratation mit hoher Genauigkeit ermöglicht. Derzeit werden entsprechende Messungen an Salzen in porösen Materialien durchgeführt, um eventuelle Einflüsse des Porenraumes auf die Gleichgewichte zu ermitteln. Bereits abgeschlossen sind Untersuchungen zur Kinetik der Deliquescenz von Natriumchlorid in porösen Materialien. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion im Porenraum deutlich schneller verläuft als ohne Porenraum.

Erwähnenswert sind auch theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Thermodynamik wässriger Elektrolytlösungen, die in einem Projekt ("Modellierung, Software-Implementierung und Verifikation des Feuchte- und Salztransports in kapillarporösen Baustoffen") im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 1122 ("Vorhersage des zeitlichen Verlaufs von physikalisch-chemischen Schädigungsprozessen an mineralischen Werkstoffen") bearbeitet werden. In diesem Vorhaben wird ein thermodynamisches Modell, basierend auf den Pitzergleichungen (PITZER 1991), verwendet, um u.a. die Wasseraktivität und die Aktivitätskoeffizienten wässriger Elektrolytlösungen zu berechnen. Ein solches Modell ist für die im Rahmen dieses Vorhabens vorgesehene Berechnung von Kristallisationsdrücken, aber auch für die Erstellung von Phasendiagrammen für verschiedene Salze und Salzgemische Voraussetzung. Auf die im Rahmen des Schwer-

punktprogrammes bereits durchgeführte Parametrisierung des Modells kann bei der Bearbeitung dieses Vorhabens zu rückgegriffen werden.

### **3. Ziele und Arbeitsprogramm**

#### **3.1 Ziele**

Das übergeordnete Ziel des interdisziplinären Paketantrages wurde bereits im Antrag für die erste Förderperiode definiert. Es soll ein grundlegender Beitrag zum besseren Verständnis des Schadensmechanismus der Salzverwitterung poröser Materialien geliefert werden. Ausgehend von diesem übergeordneten Ziel, das in Kooperation mit den Projektpartnern in Bremen, Oldenburg und Bochum realisiert werden soll, waren auch die Teilziele für das hier beantragte Teilvorhaben vorgegeben. Es besteht zum jetzigen Zeitpunkt kein Anlass, diese Teilziele grundsätzlich zu revidieren, jedoch kann nach Ablauf des ersten Förderzeitraumes eine Präzisierung erfolgen.

Eine sorgfältige Auswertung und Weiterentwicklung der in der Literatur verfügbaren, teilweise widersprüchlichen Theorien zum Schadensmechanismus der Salzverwitterung wurde im ersten Förderzeitraum weit vorangetrieben. Insbesondere wurde die Frage des sogenannten Kristallisationsdruckes abschließend behandelt und in eine thermodynamisch konsistente Formulierung zur Berechnung des Kristallisationsdruckes umgesetzt. Dabei konnten einige der vermeintlichen Widersprüche geklärt werden. Noch ausstehend ist eine klare Abgrenzung zwischen dem Phänomen des Kristallisationsdruckes und dem sogenannten Hydratationsdruck, die in dem hier beantragten Vorhaben vorangetrieben werden soll. Auf Grund bereits erwähnter jüngerer Veröffentlichungen scheint es weiterhin auch sinnvoll zu sein, die neuerdings wieder postulierte Bedeutung einer Volumenausdehnung bei Kristallisationsprozessen zu berücksichtigen. Schließlich ist zu erwähnen, dass teilweise im Rahmen des ersten Förderzeitraumes bei den Partnern dieses Vorhabens experimentelle Befunde aufgetreten sind, die nicht eindeutig auf Grundlage bereits existierender Vorstellungen zum Schadensmechanismus erklärbar zu sein scheinen. In Zusammenarbeit mit den Partnern wird es deshalb nötig sein, durch zusätzliche Experimente Widersprüche aufzuklären bzw. Defizite im Bereich der Theorien zum Schadensmechanismus aufzudecken.

Salzverwitterung ist immer eine Folge von Phasenumwandlungen (Kristallisation, Hydratation). Erste Voraussetzung für die Interpretierbarkeit von Laborexperimenten ist also, dass die Art der Phasenumwandlung, die unter den gewählten Versuchsbedingungen

stattfindet, genau bekannt ist. In diesem Forschungsverbund ist vorgesehen, Experimente gezielt so durchzuführen, dass sie zur Verifizierung oder Wiederlegung theoretischer Modelle zum Schadensmechanismus verwendet werden können. Ein wichtiges Teilziel dieses Vorhabens bleibt es deshalb, auf Grundlage verfügbarer thermodynamischer Daten zu Phasengleichgewichten von Salzen und Salzgemischen in diesem Sinne optimierte Versuchsbedingungen für den Einsatz der bei den Projektpartnern verfügbaren *in situ*-Dehnungs- und Verformungsmessverfahren sowie der Kryo-Rasterelektronenmikroskopie auszuarbeiten. Die Erfahrungen im ersten Förderungszeitraum haben jedoch auch vielfältige Probleme aufgezeigt. Einerseits sind nicht alle Versuchsbedingungen, die aus theoretischer Sicht geeignet wären, bei der Durchführung von Dehnungs- bzw. Verformungsmessungen auch realisierbar. Andererseits haben die Messungen der Partner in Bochum und Oldenburg gezeigt, dass selbst bei der Untersuchung einfacher binärer Systeme (z.B.  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) durch das Auftreten metastabiler Phasen die Interpretierbarkeit beeinträchtigt ist. Bei zukünftigen Modellrechnungen sollen deshalb möglichst auch metastabile Gleichgewichte berücksichtigt werden. Ein zweiter Schwerpunkt soll es sein, geeignete Phasenumwandlungen in Salzgemischen zu finden, die bei Sprengversuchen mit begleitender Verformungsmessung eingesetzt werden können.

Eine wesentliche Voraussetzung für die angesprochene Optimierung der Versuchsbedingungen ist, dass sich die zu untersuchenden Salze im porösen System so verhalten, wie es die Gleichgewichtsthermodynamik vorhersagt. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass dies nicht immer gewährleistet ist. Es sind deshalb auch weiterhin Untersuchungen von Phasenumwandlungen *im* porösen Material erforderlich, um im Einzelfall zu überprüfen, welche Phasenumwandlungen tatsächlich unter bestimmten Versuchsbedingungen stattfinden und welche besonderen Einflüsse der Porenraum auf die Lage von Gleichgewichten und die Kinetik von Phasenumwandlungen ausübt. Diese Untersuchungen sollen weiterhin unter Verwendung der dynamischen Röntgendiffraktometrie durchgeführt werden.

## **3.2 Arbeitsprogramm**

### *3.2.1 Berechnung von Kristallisations- und Hydratationsdrücken*

Die in der ersten Förderperiode abgeleitete Gleichung zur Berechnung von Kristallisationsdrücken in Abhängigkeit von der Übersättigung soll nun benutzt werden, um Simulationsrechnungen durchzuführen. Dabei sollen verschiedene Salze betrachtet werden, wobei ganz bestimmte, auch bei den Experimenten der Projektpartner nachstellbare Ver-

suchsbedingungen zur Bildung übersättigter Lösungen Berücksichtigung finden. Sofern die thermodynamischen Daten und die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen mit der dynamischen Röntgendiffraktometrie es zulassen, soll dabei möglichst auch die Kristallisation metastabiler Phasen behandelt werden. Weiterhin soll ein systematischer Vergleich der in diesem Vorhaben verwendeten Gleichung zur Berechnung des Kristallisationsdruckes mit den bei SCHERER *et al.* (2001) bzw. FLATT (2002) verwendeten Gleichungen erfolgen, um die Auswirkungen der von diesen Autoren verwendeten unterschiedlichen Ansätze zu bewerten.

Wie im Zwischenbericht zur ersten Förderperiode (Anhang 4) ausgeführt ist, verläuft unter bestimmten Versuchsbedingungen die Hydratation von Salzen über eine zwischenzeitlich auftretende stark übersättigte Lösung. Unter diesen Bedingungen kann ein hoher Kristallisationsdruck auftreten, der berechnet werden kann. Es ist naheliegend, diese Drücke mit den sogenannten Hydratationsdrücken der gleichen Reaktion zu vergleichen. Unter Hydratationsdruck verstehen wir hier den Druck, der sich im Sinne der Theorie von MORTENSEN (1933) aufbaut, wenn sich ein Salz niedriger Hydratationsstufe direkt, d.h. durch Aufnahme von Wasserdampf im Sinne einer Festkörperreaktion in eine höher hydratisierte Form umwandelt und dabei gegen eine Porenwand wächst. Gemäß der Theorie von MORTENSEN (1933) ist der auftretende Hydratationsdruck von der relativen Luftfeuchtigkeit  $RH$  bzw. vom Verhältnis  $RH/RH_0$  abhängig, wobei  $RH_0$  diejenige Luftfeuchtigkeit ist, bei der die beiden Hydrate im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Der Hydratationsdruck bezieht sich also auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus. Bei seiner Berechnung sind nur solche relativen Luftfeuchtigkeiten sinnvoll zu betrachten, bei denen tatsächlich davon ausgegangen werden kann, dass keine Lösungsphase an der Hydratation beteiligt ist. Genau aus diesem Grund sind die von WINKLER und WILHELM (1970) veröffentlichten Drücke zu hoch, da sie sich auf relative Luftfeuchtigkeiten beziehen, unter denen bereits Deliquescenz der beteiligten Salzphasen eintritt, also eine Lösung vorhanden ist.

Entsprechende vergleichende Simulationsrechnungen werden für die Salze Natriumsulfat und Magnesiumsulfat unter Berücksichtigung aller festen Phasen durchgeführt, für die thermodynamische Daten erhältlich sind. Die dafür erforderlichen Phasendiagramme werden im Rahmen des zweiten Untersuchungsschwerpunktes im beantragten Vorhaben ausgearbeitet (vgl. Abschnitt 3.2.2) und durch experimentelle Untersuchungen ergänzt (vgl. Abschnitt 3.2.3). Dabei werden neben den verschiedenen Reaktionsmechanismen auch unterschiedliche Versuchsbedingungen für Kristallisation und Hydratation berücksichtigt.

Aus den bereits erwähnten Gründen scheint es weiterhin auch sinnvoll zu sein, die neuerdings wieder postulierte Bedeutung einer vermeintlichen Volumenausdehnung bei Kristallisationsprozessen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck sollen für verschiedene Phasenumwandlungen, die bei Schädigungsprozessen poröser Materialien eine Rolle spielen, die Volumenänderungen berechnet werden, um zunächst zu klären, welche Prozesse unter einer Zunahme des Gesamtvolumens ablaufen. Nur in diesem Fall kann es in einem porösen Material zum Aufbau eines Druckes kommen, wie es beispielsweise beim Hydratationsdruck angenommen wird. Daneben ist auch zu beachten, dass die Mobilität von Salzen beeinträchtigt sein kann, wenn ein Porenraum mit einem oder mehreren kristallinen Salzen bereits so weit aufgefüllt ist, dass die maximal zur Verfügung stehende Wassermenge auch bei vollständiger Porenraumsättigung nicht ausreicht, um die festen Phasen vollständig aufzulösen (vgl. STEIGER 2003). Die beim Partner IWT Bremen durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen belegen, dass entsprechend hohe Porenfüllungsgrade an kristallinem Salz tatsächlich auftreten. Dies führt zu einer erheblichen Beeinflussung des Salztransports, der sich auf die Wirksamkeit anderer Schadensmechanismen auswirken dürfte. Die Berechnung des Porenfüllungsgrades wird deshalb einen weiteren Beitrag zum Verständnis des Verhaltens eines Salzes leisten. Solche Berechnungen erfordern neben den Sättigungskonzentrationen in Porenlösungen auch die Kenntnis ihrer Dichten sowie der Dichten der wichtigsten Salzminerale. Hier kann auf frühere Arbeiten beim Antragsteller zurückgegriffen werden (STEIGER 2000).

Schließlich sind die in diesem Teilvorhaben erarbeiteten Ergebnisse gemeinsam mit den experimentellen Befunden der drei Projektpartner einer gemeinsamen Bewertung zu unterziehen, um die Relevanz verschiedener Schadensmechanismen abschließend zu bewerten.

### *3.2.2 Phasenumwandlungen von Salzen und Optimierung von Versuchsbedingungen für die Simulation der Salzverwitterung*

Es wurde bereits ausgeführt, dass es ein wichtiges Teilziel dieses Verbundvorhabens ist, Experimente gezielt so durchzuführen, dass sie zur Verifizierung oder Wiederlegung theoretischer Modelle zum Schadensmechanismus verwendet werden können. Der Beitrag des hier beantragten Teilvorhabens soll es sein, auf Grundlage der verfügbaren Informationen zu Phasengleichgewichten von Salzen bzw. Salzgemischen, geeignete Versuchsbedingungen vorherzusagen, unter denen es wahrscheinlich ist, dass ein bestimmter Schadensmechanismus dominiert und besonders wirksam ist.

Im ersten Förderungszeitraum haben sich diese Aktivitäten nahezu ausschließlich auf binäre Salzsysteme konzentriert und zwar hauptsächlich auf solche Systeme, bei denen im interessierenden Temperaturbereich verschiedene Hydratstufen vorliegen können. Bei diesen Salzen, z.B. Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, kann man auf relativ einfache Art und Weise in Anlehnung an klassische Sprengversuche nach DIN Bedingungen realisieren, die zur Bildung stark übersättigter Porenlösungen führen. Insbesondere unter Verwendung von Magnesiumsulfat konnten bei entsprechenden Versuchsbedingungen erfolgreiche Experimente bei den Projektpartnern durchgeführt werden. Gleichzeitig ergaben sich aber bei der Umsetzung der Versuchsbedingungen bei den Projektpartnern teilweise nicht vorhersehbare Probleme und vor allem auch neue Fragestellungen, so dass bislang noch keine rechnerischen Simulationen und Experimente mit Salzgemischen durchgeführt werden konnten.

Ein Teil der Probleme bei der Interpretation der Experimente mit Magnesiumsulfat basieren unter anderem auf der Schwierigkeit, das Auftreten der einzelnen Hydratphasen im Verlauf der Experimente nachzuweisen. Zwar ist es möglich, auf Basis des Phasendiagramms die unter den jeweiligen Bedingungen thermodynamisch stabilen Phasen vorherzusagen (vgl. Zwischenbericht zum ersten Förderzeitraum, Anhang 4), auf Grund des Auftretens metastabiler Phasen in Laborexperimenten zur Trocknung von  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen, beispielsweise von  $\text{MgSO}_4 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$ , muss aber davon ausgegangen werden, dass auch im porösen System auf Grund von kinetischen Effekten Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht auftreten. Zur abschließenden Interpretation der bereits bei den Projektpartnern durchgeführten Experimente sollen deshalb weitere Untersuchungen zu den tatsächlich ablaufenden Phasenumwandlungen im Rahmen des beantragten Vorhabens durchgeführt werden.

Zunächst muss eine Erweiterung des Phasendiagramms von  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  auch unter Einbeziehung metastabiler Phasen vorgenommen werden. Zu diesem Zweck kann weiterhin auf das bereits existierende Modell zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften wässriger  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen zurückgegriffen werden. Zusätzlich werden thermodynamische Daten der verschiedenen festen Phasen benötigt, wobei neben den bekannten stabilen Hydraten ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ) auch die metastabilen Hydrate  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und das bereits erwähnte  $\text{MgSO}_4 \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  zu berücksichtigen sind. Für die drei stabilen Salze sind thermodynamische Daten in ausreichender Zahl verfügbar, für die übrigen Salze ist eine Literaturrecherche erforderlich. Auf dieser Grundlage wird es dann möglich sein, auch metastabile Phasenübergänge zu beschreiben, die möglicherweise auf Grund kinetischer

Effekte von Bedeutung sein können. Die Identifizierung der relevanten Phasenumwandlungen kann jedoch nur auf Grundlage zusätzlicher experimenteller Daten erfolgen, die u.a. auch mit der feuchte- und temperaturkontrollierten Röntgendiffraktometrie (vgl. Abschnitt 3.2.3) gewonnen werden müssen.

Prinzipiell werden die zu berücksichtigenden Phasendiagramme bei Verwendung von Salzgemischen in Sprengversuchen noch erheblich komplexer. Gleichzeitig kann sich daraus aber auch die Möglichkeit ergeben, Versuchsbedingungen noch variabler anzupassen, um gezielt bestimmte Phasenübergänge auszulösen und so Versuchsbedingungen zu schaffen, die zur Aufklärung von Schadensmechanismen weitere Einblicke ermöglichen. Ein weiteres Ziel im Rahmen des Vorhabens besteht deshalb in der rechnerischen Simulation von Phasengleichgewichten für Salzgemische. Da diese Arbeiten im ersten Förderungszeitraum noch nicht realisiert werden konnten, sollen sie in dem hier beantragten Vorhaben bearbeitet werden. Das Phasendiagramm eines Salzgemisches ist vor allem auch deshalb komplizierter als das eines binären Systems, weil neben den beteiligten reinen Salzen und ihren verschiedenen Hydraten eine Vielzahl von Doppelsalzen existieren, die je nach Mischungszusammensetzung und Temperatur stabil sein können. Hierdurch ergeben sich neue Möglichkeiten, um unter geeigneten Bedingungen Phasenumwandlungen gezielt auszulösen.

Dies sei am Beispiel des ternären Systems  $\text{KNO}_3\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  erläutert. Das Doppelsalz  $\text{KNO}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ist bei hohen Temperaturen kongruent löslich, nicht aber bei Raumtemperatur. Das bedeutet, dass aus einer Lösung, die  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 enthält, bei hohen Temperaturen dieses Doppelsalz bei Eindunstung auskristallisiert. Lässt man das Salz anschließend abkühlen und bringt es bei Raumtemperatur erneut in Kontakt mit Wasser, dann kann sich keine stabile gesättigte Lösung ausbilden, denn bei dieser Temperatur ist das Salz inkongruent löslich. Das hat zur Folge, dass mit Auflösung des Salzes eine bezüglich  $\text{KNO}_3$  stark übersättigte Lösung entsteht, so dass nun dieses Salz auskristallisiert und auf Grund der Übersättigung möglicherweise einen erheblichen Druck aufbauen kann.

Ähnliche Besonderheiten weisen auch andere ternäre Systeme auf. Beispielsweise ist das Doppelsalz Darapskit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{NaNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , nur in einem recht kleinen Temperaturbereich stabil. Möglicherweise lassen sich geeignete Versuchsbedingungen finden, unter denen im Verlauf einer Bodenkörperumwandlung intermediär eine starke Übersättigung bzgl. einer neu zu bildenden Phase auftritt. Schließlich sei noch das System  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$  erwähnt. In diesem System gibt es drei verschiedene Doppelsalze, Schönit

( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ), Leonit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ) und Langbeinit ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ), die jeweils in verschiedenen Temperaturbereichen stabil sind. Auch hier stellt sich die Frage, ob durch geeignete Versuchsbedingungen gezielt metastabile Phasen erzeugt werden können, die sich bei einer anderen Temperatur in die thermodynamisch stabile Phase umwandeln und zwischenzeitlich eine übersättigte Lösung bilden.

Im Rahmen des Vorhabens sollen entsprechende Versuchsbedingungen rechnerisch simuliert werden, um vielversprechende Salzgemische (bzw. Doppelsalze) zu identifizieren und aussichtsreiche Versuchsbedingungen festzulegen. Darüber hinaus können in einem porösen System auch weit übersättigte Lösungen dadurch erzeugt werden, dass mit zwei unterschiedlichen Salzen nacheinander getränkt wird. Reagiert das erste Salz, das nach der zwischenzeitlichen Trocknung kristallin vorliegt mit der Salzlösung der zweiten Tränkung unter Bildung eines neuen Salzminerals, so ist es sehr wahrscheinlich, dass zwischenzeitlich stark übersättigte Lösungen bezüglich der neu gebildeten Phase vorliegen. Auch solche Versuchsbedingungen sind alleine auf Grund der Löslichkeiten in Salzgemischen vorhersagbar und können deshalb rechnerisch simuliert werden.

Die endgültige Auswahl aussichtsreicher Versuchsbedingungen für die Durchführung von Dehnungs- und Verformungsmessungen sowie den Einsatz der Kryo-Rasterelektronenmikroskopie soll in enger Absprache aller Projektpartner erfolgen.

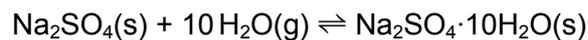
### 3.2.3 *Untersuchung von Phasengleichgewichten in porösen Systemen*

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten näher beschriebenen rechnerischen Simulationen von Phasenumwandlungen und dabei evtl. auftretender Drücke basiert zwangsläufig auf der Annahme, dass im Porenraum weder die Lage der Gleichgewichte noch die Kinetik der Phasenumwandlungsreaktionen beeinflusst werden. Es ist ein wesentlicher Aspekt des gemeinsamen Forschungsvorhabens genau diese Frage gezielt zu untersuchen. Dabei werden bei den Projektpartnern die Methoden der *in situ*-Dehnungs- und Verformungsmessung sowie die mikroskopische Abbildung mittels Kryo-Rasterelektronenmikroskopie verwendet. In diesem Vorhaben ist es vor allem die dynamische Röntgendiffraktometrie, mit der sowohl die Thermodynamik als auch die Kinetik von Phasenumwandlungsreaktionen von Salzen in einem porösen Material untersucht werden soll.

Im ersten Förderungszeitraum wurde die Methode weiter entwickelt, insbesondere die feuchtekontrollierte Diffraktometrie ist nun mit hoher Genauigkeit möglich. Bei den Unter-

suchungen haben sich poröse Glasfilter (Fritten) unterschiedlicher Porenradienverteilungen als sehr gut geeignet erwiesen. Sie werden deshalb auch bei den zukünftigen Untersuchungen verwendet. Auch die optimale Methode zur Probenpräparation ist mit Verwendung der Gefriertrocknung, wie sie beim Projektpartner in Bremen verwendet wird, gefunden.

In Ergänzung zu den im ersten Förderungszeitraum durchgeführten Messungen zur Thermodynamik und Kinetik der Deliqueszenz von NaCl in Glasfritten unterschiedlicher Porosität soll nun auch die Kinetik eines Hydratations-Dehydratationsgleichgewichtes im Porenraum der Glasfritten untersucht werden. Dazu werden die Glasfilter unterschiedlicher Porosität nach Tränkung mit einer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung und anschließender Gefriertrocknung in der Messkammer des Röntgendiffraktometers einer sprunghaften Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit auf einen Wert oberhalb der Gleichgewichtsfeuchtigkeit für die folgende Reaktion ausgesetzt:



Bei 20 °C beträgt beispielsweise diese Umwandlungsfeuchtigkeit 76.7%. Bei diesen Experimenten ist zu beachten, dass bei der gleichen Temperatur oberhalb einer Luftfeuchtigkeit von 86.5% die Deliqueszenz von Thenardit (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) einsetzt. Dieser Wert darf also nicht überschritten werden, da sich andernfalls der Mechanismus der Reaktion ändert und zwischenzeitlich eine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung auftritt.

Zum Vergleich des Einflusses der unterschiedlichen Porenradienverteilungen werden Umsatz-Zeit-Kurven erstellt, die mit Geschwindigkeitsgleichungen beschrieben werden können, die aus der Kinetik von Festkörperreaktionen bekannt sind (vgl. Zwischenbericht zum ersten Förderzeitraum, Anhang 4). Von Interesse ist besonders die Fragestellung, ob der Mechanismus der Hydratationsreaktion durch die Porenradienverteilung der Glasfilter beeinflusst wird. Zur Auswertung kann folgende linearisierte Form der sog. Avrami-Erofe'ev-Gleichung herangezogen werden:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln t_{red} + const$$

Da die hier betrachtete Reaktion im Gegensatz zur Deliqueszenzreaktion von NaCl als reine Festkörperreaktion betrachtet werden kann, lassen sich aus dem Parameter  $n$  der Avrami-Erofe'ev-Gleichung Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ableiten (BROWN 1980). Auf Grundlage dieser Auswertungen wird es möglich sein, den Einfluss der porösen Matrix auf die Kinetik der Hydratationsreaktion detailliert zu untersuchen.

Entsprechende Messungen werden sinngemäß auch zur Charakterisierung der Dehydrationsreaktion angestrebt.

Es wurde bereits mehrfach erwähnt, dass es Hinweise darauf gibt, dass metastabile Phasen im System  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  eine wichtige Rolle spielen. Erste *in situ*-Verfolgungen von Phasenumwandlungen im System  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  mittels feuchtekontrollierter Röntgendiffraktometrie bei  $25^\circ\text{C}$  lassen die Vermutung zu, dass bei diesem System aufgrund kinetischer Effekte die thermodynamisch stabile Phase erst mit großer Verzögerung gebildet wird. Beispielsweise gelang es auch nach 16 h nicht, die Hydratation von Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) zu Epsomit ( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % ( $25^\circ\text{C}$ ) auszulösen, obwohl die Gleichgewichtsfeuchtigkeit für die Hydratation von 51.3 % weit überschritten wurde. Auch die Dehydratation von Epsomit zum Hexahydrat scheint nach ersten Vorversuchen nur außerordentlich langsam zu verlaufen. Es wurde auch bereits erwähnt, dass die Trocknung von Epsomit bei hoher Temperatur nicht zum erwarteten thermodynamisch stabilen Produkt Kieserit ( $\text{MgSO}_4\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ) führt, sondern zu einer metastabilen Phase der Zusammensetzung  $\text{MgSO}_4\cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS 28-0631). Eine weitere Entwässerung dieser Phase gelang bislang nicht.

Für die Interpretation der bei den Projektpartnern durchzuführenden Dehnungs- und Verformungsmessungen ist es aber unabdingbar, dass die einzelnen Phasen, die unter den Bedingungen der jeweiligen Messungen vorliegen, bekannt sind. Neben der bereits beschriebenen Erweiterung des Phasendiagramms im System  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  unter Einbeziehung metastabiler Phasen ist es unbedingt erforderlich begleitende Experimente durchzuführen, um die relevanten Phasen eindeutig zu identifizieren. Es soll im beantragten Vorhaben der Versuch unternommen werden, die verschiedenen Hydrate, die sich unter den Bedingungen der bei den Partnern durchgeführten Messungen bilden, mittels dynamischer Röntgendiffraktometrie zu identifizieren.

In der Vergangenheit wurden die röntgendiffraktometrischen Messungen isotherm unter kontrollierter relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Dabei wurde hauptsächlich bei typischen Umgebungstemperaturen, also zwischen  $15^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  gearbeitet. Als problematisch hat es sich erwiesen, Temperaturen oberhalb von ca.  $30^\circ\text{C}$  exakt einzustellen, da bislang die Temperatur lediglich über den externen Thermostaten gesteuert wurden. Um zukünftig Temperaturen in der Messkammer des Röntgendiffraktometers mit der gleichen Genauigkeit und Präzision wie die relative Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten, soll zunächst eine verbesserte Temperaturregelung installiert werden.

Nach Abschluss der kinetischen Untersuchungen mit Natriumsulfat sowie der Messungen mit Magnesiumsulfat sind weitere Untersuchungen mit Salzgemischen vorgesehen. Diese Messungen sollen in erster Linie die mittels Simulationsrechnungen auf Basis von Phasendiagrammen verschiedener ternärer Systeme bestimmten Bedingungen für Phasenumwandlungsreaktionen ergänzen. Besonderer Wert soll dabei, wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, auf die Bildungs- und Umwandlungsbedingungen von Doppelsalzen gelegt werden. Die genaue Durchführung dieser Experimente wird von den Ergebnissen der noch durchzuführenden rechnerischen Simulationen abhängen und kann zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht präzisiert werden.

## **4. Beantragte Mittel**

Ein detaillierter Kostenplan ist als Anlage 3 beigelegt.

### **4.1 Personalbedarf**

Für die Bearbeitung der beschriebenen Aufgabenstellung ist die Beschäftigung einer Wissenschaftlichen Mitarbeiterin der Vergütungsgruppe IIa für die Dauer eines Jahres mit der Hälfte der regulären Arbeitszeit vorgesehen. Die Mitarbeiterin wird schwerpunktmäßig im Bereich der experimentellen Untersuchungen, insbesondere mit der dynamischen Röntgendiffraktometrie eingesetzt sein. Daneben wird sie gemeinsam mit anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe und dem Antragsteller die übrigen Teilaufgaben bearbeiten.

Zur Unterstützung der Wissenschaftlichen Mitarbeiterin werden zusätzlich Mittel für die Beschäftigung einer studentischen Hilfskraft mit 35 h/Monat für ein Jahre beantragt.

### **4.2 Wissenschaftliche Geräte**

Entfällt

### **4.3 Verbrauchsmaterial**

Bei den Verbrauchsmaterialien handelt es sich zum überwiegenden Teil um Verbrauchsmittel, die beim Betrieb der Röntgendiffraktometrie und anderer Analysemethoden anfallen. Es handelt sich um Chromatographiesäulen, Chemikalien, Probengefäße, Gase,

und andere Labor-Verbrauchsmaterialien. Zusätzliche Kosten (ca. 700,- €) fallen für die Umrüstung des Diffraktometers mit einer verbesserten Temperaturregelung an.

Summe 4.3 (für drei Jahre): 1.300 €

#### **4.4 Reisen**

Reisekosten fallen anlässlich der vierteljährlich vorgesehenen Treffen mit den Projektpartnern an. Die Treffen sollen überwiegend in Bremen stattfinden, so dass von insgesamt vier Reisen nach Bremen, jeweils für zwei Personen auszugehen ist. Hierfür werden Kosten in Höhe von 250 € angesetzt. Zusätzlich wird eine Reise zur aktiven Teilnahme an einem internationalen Kongress mit Kosten in Höhe von 1.250 € beantragt.

Summe 4.4: 1.500 €

#### **4.5 Sonstige Kosten**

Entfällt.

### **5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens**

#### **5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe**

Dr. Michael Steiger, Dipl.-Chem.

Dipl.-Chem. Sönke Asmussen

Dipl.-Chem. Kirsten Linnow

Dipl.-Chem. Ulrich Willers

Weiterhin stehen anteilig auch Technische Mitarbeiterinnen zur Verfügung.

Alle genannten Mitarbeiter sind eigenfinanziert.

#### **5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern**

Entfällt.

#### **5.3 Auslandsbezug**

Entfällt.

## **5.4 Apparative Ausstattung**

Für die feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie können folgende Geräte eingesetzt werden:

- Diffraktometer D 5000 (Siemens)
- Feuchte- und Temperatur-Messkammer (Eigenkonstruktion)
- Aerosolgenerator zur Beschichtung von Filtern mit Salzgemischen (Eigenkonstruktion)

Zur Probenvorbereitung und Präparation sind folgende Geräte vorhanden:

- Gesteinssäge (Conrad) und Kugelmühle (Retsch)

Für die Analyse von Salzen in porösen Materialien steht folgendes Instrumentarium zur Verfügung:

- ICP-Atomemissionsspektrometer Plasma 2000 (Perkin Elmer)
- Laser-Ablations-ICP-Massenspektrometer (Elan 5000)
- Verschiedene Atomabsorptionsspektrometer (Flamme und Graphitrohr, Perkin Elmer)
- Mehrere Ionenchromatographie-Messplätze (Dionex)

Für Vorversuche zur Salzkristallisation in porösem Material unter variablen Klimabedingungen kann die folgende apparative Ausstattung eingesetzt werden:

- Temperaturschrank (Fa. Weiss Klimatechnik) mit geregelter Feuchtedosierung (Eigenkonstruktion)
- Mehrere mechanische Dehnungsmessuhren (Fa. Mahr)

## **5.5 Laufende Mittel für Sachausgaben**

Der Arbeitsgruppe stehen aus dem Haushalt des Institutes jährlich Sachmittel in Höhe von ca. 4.000,- € zur Verfügung (Stand 2002). Darüberhinaus werden sämtliche Betriebskosten, anteilige Overheads etc. aus dem universitären Etat abgedeckt.

## **6. Wirtschaftliche Verwertung**

Entfällt.

## **7. Erklärungen**

Ein Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn ich einen solchen Antrag stelle, werde ich die Deutsche Forschungsgemeinschaft unverzüglich benachrichtigen.

## **8. Unterschrift**

Hamburg, den 02.05.2003

(Dr. Michael Steiger)

## **9. Verzeichnis der Anlagen**

Anlage 1: Literatur zum Antrag

Anlage 2: Balkenplan

Anlage 3: Kostenplan

Anlage 4: Zwischenbericht zum ersten Förderzeitraum (STE 915/2-1)

## Anlage 1: Literatur zum Antrag

- BROWN W.E., DOLLIMORE B., GALWAY A.K., Reactions in the Solid State, (1980) 78, in BAMFORD C.H., TIPPER C.H.K. (Hrsg.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, **22**, Elsevier, Amsterdam.
- CORRENS C.W. und STEINBORN W. (1939) Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Z. Krist.* **A101**, 117–133.
- EVERETT D. H. (1961) The thermodynamics of frost damage to porous solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **57**, 1541–1551.
- FITZNER B. und SNETHLAGE R. (1982) Einfluss der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. *Bautenschutz Bausanierung* **5**, 97–103.
- FLATT R.J. (2002) Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *J. Crystal Growth* **242**, 435–454.
- MORTENSEN H. (1933) Die "Salzsprengung" und ihre Bedeutung für die regionalklimatische Gliederung der Wüsten. *Petermanns geograph. Mitt.* **79**, 130–135.
- PITZER K.S. (1991) Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: Pitzer K.S. (ed.) *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, Boca Raton, 75–154.
- PÜHRINGER J. (2002) Deterioration of materials by salt precipitation: Technical aspects of "crystallisation/hydration". *J. Restor. Build. Monum.* **8**, 513–536.
- SCHERER G.W. (1999) Crystallization in pores. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1347–1358.
- SCHERER G.W., FLATT R., WHEELER G. (2001) Materials Science Research for the Conservation of Sculpture and Monuments. *MRS Bull.* **26** (1), 44–50.
- Steiger M. (2000): Total volumes of crystalline solids and salt solutions. In: Price C.A. (ed.) *ECOS: Environmental Control of Salts*. Protection and Conservation of European Cultural Heritage Research Report, 53–63.
- Steiger M. (2003): Salts and Crusts. In: Brimblecombe P. (Hrsg.): *Air Pollution Reviews – Vol. 2: The Effects of Air Pollution on the Built Environment*. Imperial College Press, London (ISBN 1-86094-291-1)
- WINKLER E.M. und WILHELM E.J. (1970) Salt burst by hydration pressure in architectural stone in urban atmosphere. *Geol. Soc. Am. Bull.* **81**, 587–572.

## Anlage 2: Balkenplan IAAC, Universität Hamburg

	1. Quartal	2. Quartal	3. Quartal	4. Quartal
Berechnung von Kristallisationsdrücken und Vergleich mit Hydratationsdrücken für Phasenumwandlungen von hydratbildenden Salzen	↔			
Berechnung von Volumenänderungen bei Phasenumwandlungen		↔		
Rechnerische Simulation von Phasengleichgewichten und Ausarbeitung von Versuchsbedingungen	↔		↔	
Untersuchungen von Phasenumwandlungen verschiedener Magnesiumsulfat-Hydrate mit XRD	↔	↔		
Untersuchungen zur Kinetik der (De-)Hydratation von $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	↔			↔
Abschließende Bewertung der verschiedenen Schadensmechanismen		↔		↔
Informationsaustausch, Berichte, Tagungen, Publikationen	↔			↔

### Anlage 3: Kostenplan

	1 Jahr
<b>Personalbedarf</b> - Wissenschaftler(in) - Studentische Hilfskraft	½ BAT IIa 360 Std.
<b>Verbrauchsmaterial</b> - Allgemeiner Laborbedarf - Chemikalien - Chromatographie, Atomspektrometrie - Röntgendiffraktometrie - Probenpräparation <b>Summe</b>	250,- € 50,- € 200,- € 700,- € 100,- € <b>1300,- €</b>
<b>Reisen</b> - Projektbesprechungen in Bremen - Kongressreise <b>Summe</b>	250 € 1250 € <b>1.500 €</b>