

Anlage 9.4

Zwischenbericht zu einem Teilvorhaben im Rahmen eines Paketantrages

DFG-Schriftzeichen: BR 2147/1-1

Antragsteller / Bearbeiter

Stefan Brüggerhoff, Dirk Kirchner
Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Fachbereich Denkmalschutz/Materialkunde
Herner Straße 45
44787 Bochum

Thema

Verhalten von Salzen in porösen Systemen - Untersuchung der Zusammenhänge von Porenraum, Salztyp und hygrischer Dilatation

Förderzeitraum 01.08.2001 bis 31.07.2003

Berichtszeitraum 01.08.2001 bis 31.03.2003

Zusammenfassung

Gemäß der Zielsetzung des Vorhabens wurden zwei Schwerpunkte verfolgt:

- Auswahl und Charakterisierung von geeigneten Substraten zur möglichst isolierten Erfassung der Wirkung der Salzkristallisation im Gefüge,
- Erfassung der integralen Wirkung der Salzkristallisation durch Aufzeichnung der Längenänderungen in den Substraten mittels eines Dilatometeraufbaus.

Die Suche nach geeigneten Substraten gestaltete sich schwierig, da die Anforderungen an die Materialien, die sich aus den verschiedenen apparativen Bedürfnissen der Projektteilnehmer im Projekt ergaben, zu beträchtlichen Einschränkungen in der Auswahl führte. Bei einphasigen Systemen mit einer Porenradiengröße von ca. 5 µm (als Kompromiss im Projekt vorerst festgelegt) sowie unter Berücksichtigung der notwendigen Liefermenge und -dimension für den Zuschnitt von Prüfkörpern für alle Projektteilnehmer konnten vier Produkte aus dem Bereich der technischen Keramik gefunden und beschafft werden: Korund (Al_2O_3), Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{10}$), Alginat-Keramik (Metalloxidkeramik), Glasfritte (gesintertes SiO_2).

Die Charakterisierung der Materialien führte zu weiteren Einschränkungen, so dass letztlich die Materialien Korund und Glasfritte für die weiterführenden Untersuchungen herangezogen wurden. Durch einfache Laborbelastungsprüfungen (Salzsprengtest) konnte die Wirkung unterschiedlicher Salze bei den beiden Materialien beurteilt werden. Salze, die in unterschiedlichen Hydratmodifikationen kristallisieren können, bewirkten die dramatischsten Gefügeänderungen und damit Materialzerstörungen. Somit wurden Natrium- und Magnesiumsulfat als Einwirkgrößen für die weiter gehenden Versuche festgelegt.

Für die Erfassung der Salz induzierten Längenänderung in den Substraten wurde der Dilatometeraufbau optimiert. Dies wurde notwendig, da die dabei registrierte Ausdehnung (wenige µm) deutlich unter den erwarteten Werten lag. Letzteres bestätigte jedoch den Projektansatz, Substrate mit einer möglichst geringen hygrischen Eigendehnung zu verwenden, da hier zum ersten Mal ausschließlich auf die Salzwirkung bezogene Daten erhalten wurden. Problematisch war die Fixierung der Proben im Dilatometer, da Ausblühungen zu einer Beeinflussung des auf die ausschließliche Erfassung der Materialdilatation ausgerichteten Versuchsaufbaus führten. Nach Tests mit einer Versiegelung der Flächen, mit denen die Probe in der Apparatur befestigt ist, wurde schließlich doch eine Änderung der Trocknungsbedingungen gewählt, um die Ausblühungen möglichst zu vermeiden.

Grundlegende Erkenntnisse zur Materialdilatation unter Salzeinfluss wurden im System Glasfritte / Magnesiumsulfat ermittelt. Eine Erhöhung der Temperatur zur verkürzten und vor allem ausblühungsfreien Kristallisation einer in das Substrat eingebrachten Salzlösung machte eine Berücksichtigung der thermischen Dehnung der Materialien notwendig. Der Verlauf der Materialdilatation bei der Trocknung ließ die Kristallisationsphasen aber auch die Übergänge in andere Hydratstufen deutlich erkennen. Damit steht jetzt ein Verfahren zur Verfügung mit dem die Partner im Paketantrag über die genauen Zeitpunkte von Materialveränderungen informiert und gezielte Probenahmen möglich gemacht werden können. Der komplexe Verlauf der Dilatationskurven deutet darauf hin, dass unterschiedliche Phasen (Lösung und Kristalle in unterschiedlichen Hydratstufen) während der Trocknung in der Probe gleichzeitig vorliegen können. Eine detailliertere Erfassung dieser Trocknungsabläufe ist ein Ansatz, dem im weiteren Verlauf des Vorhabens verstärkt Aufmerksamkeit entgegen gebracht werden soll.

Darüber hinaus ist auch die Verbesserung der Probenfixierung im Dilatometer eine vorgesehene, zukünftige Aufgabe. Durch geeignete Befestigungselemente soll versucht werden eine ausblühungsunabhängige Erfassung der Materialausdehnung zu gewährleisten. Da der hohe Zeitbedarf für die Einzelmessungen die angedachte, breite Variation der Versuchsparameter verhindert, wird ein gezielter Einsatz von Materialien mit charakteristischen Porenradial- und Festigkeitsparametern die bisherigen Erkenntnisse verbreitern. Eine zusätzliche Variation der Probengeometrie und der Einsatz von Messuhren für die mehrdimensionale Erfassung der Dilatation soll Hinweise auf die Verformung der Probe ermöglichen. Hiermit kann man sich dann den natürlichen Baustoffen, insbesondere Natursteinen, als Substraten nähern.

1. Zielsetzung

Obwohl die Wirkung von bestimmten Salzen in porösen Materialien in den Geowissenschaften und der Bauschadensforschung seit langem bekannt ist, konnte der eigentliche Mechanismus der Salzverwitterung bis heute nicht zufrieden stellend beschrieben und validiert werden. Speziell die direkte Beobachtung der Dehnung durch die Kristallisation von Salzen in porösen Materialien konnte bisher nur unzureichend verwirklicht werden. Damit fehlen gesicherte Erkenntnisse über das Verhalten von Salzen im Porenraum unmittelbar bei der Kristallisation. Die Projektgruppe des vorliegenden Paketantrages hat es sich zum Ziel gesetzt, dieses Wissensdefizit auszugleichen (siehe auch Ziele in der Zusammenfassung der Zwischenergebnisse zum Paketantrag).

Ziel der Arbeiten im vorliegenden Teilprojekt ist die Aufklärung der integralen Wirkungen von Kristallisationsprozessen verschiedener Salze in porösen Substraten mit unterschiedlichen Gefügeparametern. Damit bildet dieses Teilprojekt eine entscheidende Basis für die bei den Partnern des Paketantrags angedachten, weitergehenden Untersuchungen zur direkten, mikroskopischen Visualisierung der Vorgänge bei der Salzkristallisation im Porenraum bzw. der hierdurch bedingten Materialverformung im Porenbereich.

Die Aufgabe der Projektgruppe des Deutschen Bergbau-Museums besteht darin, geeignete „einfach“ aufgebaute Testsubstrate zu finden, um mit diesen eine möglichst isolierte, nicht durch das Substratmaterial selbst hervorgerufene Wirkung unterschiedlicher Salze erfassen zu können. Gleichzeitig soll eine breite Auswahl von Gefügeparametern bei diesen Testsubstraten die Möglichkeit eröffnen, die unterschiedlichen Modellansätze zum Schadensmechanismus u. a. in einfachen Laborbelastungstests überprüfen zu können. Als Voraussetzung wurde eine hohe Reproduzierbarkeit und gleichzeitig eine Salzkristallisation vergleichbar der in realen Materialsystemen gefordert.

Als Hauptaufgabe soll das Dehnungsverhalten der ausgewählten Testsubstrate unter Salzeinfluss mit Hilfe von dilatometrischen Reihenuntersuchungen integral erfasst werden. Durch die Interpretation des Kurvenverlaufs der Dilatation in Bezug auf die Materialcharakteristik (Chemismus und Porengeometrie des Substrates), den Salztyp und die Feuchte-Temperatur-Bedingungen beim Kristallisations- bzw. Lösungsvorgang soll eine „makroskopische“ Beziehung zwischen den Hauptparametern der Salzverwitterung auf systematischer Basis aufgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind darüber hinaus im Hinblick auf eine gezielte Auswahl von Materialien für die vertiefte Betrachtung der Prozesse im Porenraum bei den Partner des Paketantrages angelegt.

2. Durchgeführte Arbeiten und deren Ergebnisse

Als erster Projektschritt wurde eine Marktanalyse zur Verfügbarkeit technischer Keramik mit spezifischen Materialparametern (im Projekt festgelegte Porengrößen und -volumina) durchgeführt. Dabei war in Abstimmung mit den Projektpartnern beschlossen worden, die Untersuchungen mit einfachen, d.h. einphasigen Systemen mit einer Porenradiengröße von 5 µm zu beginnen. Diese Größe resultierte aus Anforderungen des Projektpartners aus Oldenburg unter Berücksichtigung der Auflösung der dort im Einsatz befindlichen Versuchsanordnung (siehe dort). 14 Firmen und auf technische Keramik spezialisierte Institute wurden angeschrieben. Von der Hälfte der angeschriebenen Firmen erfolgte eine Rückmeldung, jedoch meist mit der Einschränkung, dass die geforderte Porenradienverteilung technisch nur schlecht realisierbar wäre. Es wurde mehrfach darauf hin gedeutet, dass für derart große Poren Metalloxidkörner von 40 bis 50 µm Durchmesser erforderlich wären und die Bindung solch großer Körner nur über die Glasphase zu erreichen sei. Schließlich blieben drei Lieferanten übrig, über die die folgenden Substrate bezogen werden konnten:

Korund (Al_2O_3): Das Material kann mit einer hinreichend scharfer Porenradienverteilung gesintert werden. Leider kam es bei der Herstellung zu einigen Fehlchargen, wobei die Probekörper zahlreiche Risse aufwiesen. Dies führte zu zeitlichen Verzögerungen.

Cordierit ($Mg_2Al_4Si_5O_{10}$): Das Material hat ebenfalls eine scharfe Porenradienverteilung, jedoch wirkt das Substrat wie eine dichte Masse mit zahlreichen, sehr großen Löchern.

Alginat-Keramik (Metalloxidkeramik): Die Keramik besitzt parallel verlaufende Porenrohre von 10 µm Durchmesser, jedoch eine feine durchgängige Porosität zwischen den Röhren.

Glasfritte (SiO_2 , Duran Por 4): Das Material hat ebenfalls eine recht einheitliche Porenradienverteilung um 5 µm, wobei der Kornaufbau uneinheitlich wirkt.

Alle Substrate wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre tatsächliche Mineralzusammensetzung hin untersucht. Mittels Dünnschliffen wurde die Porosität und Korngrößenverteilung lichtmikroskopisch erfasst. Hierbei kam eine digitale Bildverarbeitung zum Einsatz. Lediglich von der Alginatkeramik war nicht genügend Material für derartige Charakterisierungen vorhanden. Beim Partner in Bremen wurden ausgewählte Materialien zusätzlich rasterelektronenmikroskopisch begutachtet.

Auf Grund der REM-Untersuchungen und der gemessenen Porenradienverteilung haben sich die Mitglieder des Paketantrags auf die Verwendung von Korund und Glasfritte für alle vorerst folgenden Versuche geeinigt. Von den beiden Keramiken wurden dann nach Vorgaben der Projektteilnehmer Prüfkörper für die jeweiligen Versuchsaufbauten angefertigt und verschickt.

Lediglich für einige Vergleichsmessungen in Oldenburg wurden schon vor dem beabsichtigten, späteren Projektzeitpunkt Probekörper aus Naturstein hergestellt. Es

handelte sich hierbei um Schleeriether Schilfsandstein, Obernkirchener Sandstein und Eifeltuff. Diese Materialien wurden gewählt, da sie einen breiten Querschnitt über die Natursteinmaterialpalette bilden.

2.1 Materialcharakterisierung

Bestimmung der Wasseraufnahme

Da das Aufnahmevermögen von wässrigen Lösungen in die Testsubstrate für das Einbringen von Salzen von entscheidender Bedeutung ist, wurde standardmäßig die Wasseraufnahme nach DIN 52103 ermittelt. Die Prüfkörper wurden dazu getrocknet, gewogen und bis zur Gewichtskonstanz unter Wasser gelagert. Dabei ergab sich für den Korund eine durchschnittliche Wasseraufnahme von 15,5 Gew.-%, für die Glasfritte ein Wert von 12,9 Gew.-%. Beide Werte zeigen, dass eine ausreichende Beladungskapazität für Salze in den Materialien gegeben ist. Auch das Saugvermögen für die Materialien ist positiv im Sinne der Versuchsziele. Zur genaueren Charakterisierung fand dazu beim Partner in Bremen eine Messung der kapillaren Wasseraufnahme am Korund statt (siehe dort). Von der Glasfritte konnte auf Grund der Lieferform keine prüfgerechte Probe hergestellt werden (flache Scheiben, die auf Grund mangelnder Dicke keine ausreichend aufgelösten Messungen erlaubten).

Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie

Zur mineralogischen Charakterisierung wurden die Materialien aufgemahlen und röntgendiffraktometrisch vermessen. Bei der Korundprobe wurde als Hauptbestandteil α -Korund nachgewiesen. In geringsten Mengen wurde auch Quarz beobachtet. Die Glasfritte ist röntgenamorph.

Ermittlung der Porenradienverteilung

Die genaue Porenradienverteilung der ausgewählten Substrate wurde mittels Quecksilberhochdruckporosimeter ermittelt. Dabei zeigte der Korund eine Gesamtporosität von etwa 24 Vol.-% bei einem mittleren Porenradius von 5 μm (Abb.1). Die Glasfritte hat eine Porosität von 20 Vol.-% bei einem mittleren Porenradius von 6 μm (Abb. 2).

Dünnschliffuntersuchungen mittels Bildauswertung

Um neben der Porosität auch die Kornform und Größe einschätzen zu können, wurden von den Substraten Dünnschliffe hergestellt (zur besseren Beurteilung mit blau eingefärbtem Porenraum) und mittels Bildauswertung interpretiert. Die mittlere Porosität des Korunds liegt laut Mikroskopie bei 17,1 Vol.-%. Der Unterschied zu den durch Quecksilberporosimetrie gewonnenen Daten (24 Vol.-%) ist darin begründet, dass in der lichtmikroskopischen Bildauswertung Poren unter einem Mikrometer nicht erfasst werden. Die Korngröße der Korundkörner konnte auf Grund der innigen Verbackung nicht exakt bestimmt werden. Die Körner haben einen Durchmesser zwischen 0,03 und 0,13 mm.

Die Glasfritte hat bei der Bestimmung mittels Lichtmikroskopie eine durchschnittliche Porosität von 18,3 Vol.-%. Die Ergebnisse der Korngrößenverteilung für dieses Material sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgelistet.

Korngrößenbereich	Häufigkeit in %
2,0 – 6,3 μm	3
6,3 – 20 μm	65
20 – 63 μm	25
63 – 200 μm	7

Tabelle 1: Ergebnisse der Korngrößenverteilung bei der Glasfritte

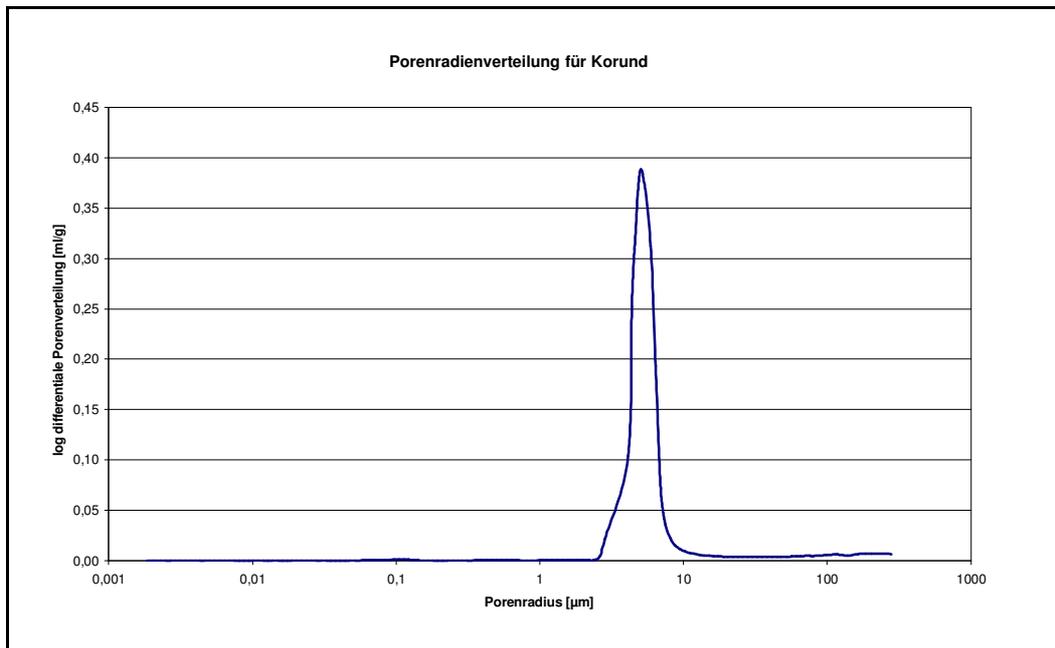


Abb. 1: Porenradienverteilung des Korunds

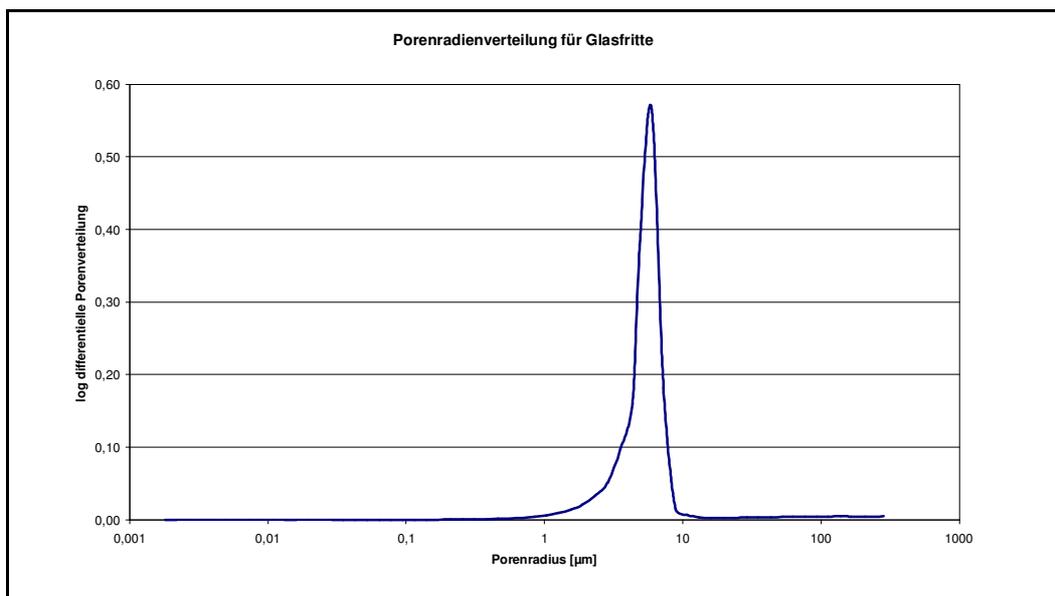


Abb. 2: Porenradienverteilung der Glasfritte

Mittels mikroskopischer Durchlichtaufnahmen kann der Aufbau der Substrate Korund und Glasfritte gut visualisiert und damit interpretiert werden (Abb. 3 und 4).



Abb. 3: Lichtmikroskopische Aufnahme von Korund (Länge des Messbalkens (unten rechts im Bild): 200 µm)

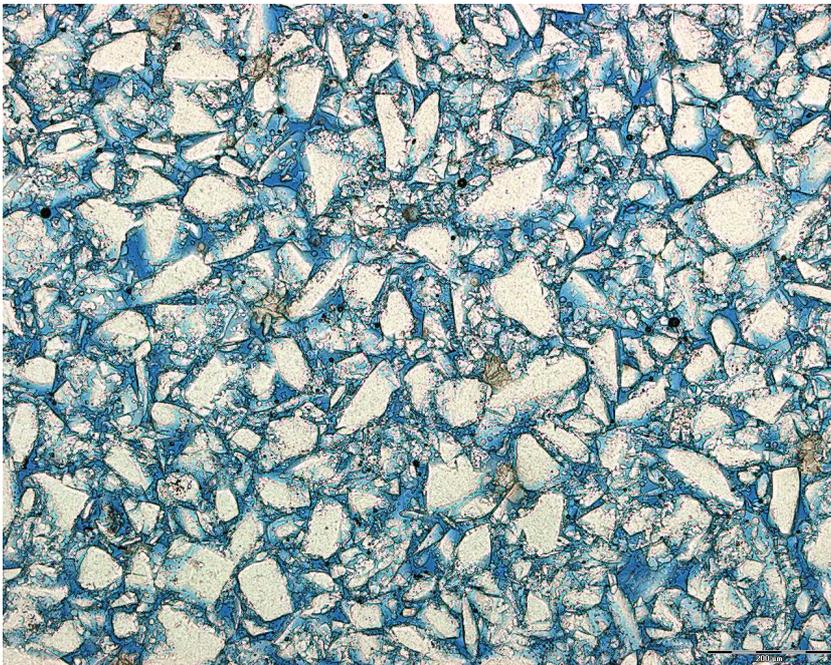


Abb. 4: Lichtmikroskopische Aufnahme der Glasfritte (Länge des Messbalkens (unten rechts im Bild): 200 µm).

Während beim Korund die Körner stark gerundet vorliegen und zu optisch kaum trennbaren Aggregaten verbacken sind, erkennt man bei der Glasfritte deutlich das gebrochene scharfkantige Glasmaterial, das anschließend zusammengepresst und dann gesintert wurde. Die Unterschiede in den Einzelkorngrößen bei der Glasfritte sind signifikant, beim Korund dagegen wenig scharf. Das Glasfrittenmaterial erscheint aus diesem Blickwinkel viel näher am Aufbau des realen Baustoffmaterials, für dessen Beurteilung die Untersuchungen letztlich vorgesehen sind.

2.2. Belastungsversuche

Salzsprengtest

Um das grundsätzliche Materialverhalten der Substrate Korund und Glasfritte unter Salzeinfluss bewerten zu können, wurden parallel zu Dilatometermessungen Belastungsversuche in Form eines Salzsprengtestes durchgeführt. Die Versuchsbedingungen wurden dabei in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3797 gewählt: Probekörper beider Substratmaterialien wurden 2 Stunden in 10%iger Salzlösung getränkt und anschließend über Nacht bei 60 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Gewicht bestimmt und das Aussehen erfasst. Bei der mehrfachen Wiederholung eines solchen Zyklus sind durch die Salzwirkung Materialabsprengungen zu erwarten. Die Bewertung des Versuchsergebnisses erfolgt daher über die Masseänderung der Prüfkörper. Der Versuch gilt als beendet, wenn der Prüfkörper 10% seines Gewichtes verloren hat (empirische Festlegung). Dieser Zustand wird als Versagen der Prüfkörperstabilität bewertet. Die Zahl der Belastungszyklen bis zu diesem Zeitpunkt bildet das Maß für die Beständigkeit des Materials gegenüber dem einwirkenden Salz.

Im vorliegenden Test wurden jeweils 2 Korundprüfkörper und eine Glasfritte geprüft. Die Doppelbestimmung beim Korund war wegen der zum gegebenen Zeitpunkt noch recht schwankenden Materialqualität notwendig. Als Salze wurden auf Anregung des Partners aus Hamburg Natriumchlorid, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat eingesetzt. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Natriumsulfat: Die erste Korundprobe zerbrach nach 42 Zyklen, die zweite Korundprobe zeigte nach 76 Zyklen noch keine signifikante Veränderung. Die Glasfritte wies nach 76 Zyklen einen Gewichtsverlust von 3 % auf.

Natriumchlorid: Weder beim Korund noch bei der Glasfritte waren nach 76 Zyklen signifikante Veränderungen zu beobachten.

Magnesiumsulfat: Die erste Korundprobe versagte nach 16, die zweite Korundprobe nach 33 Zyklen. Die Glasfritte versagte nach 40 Zyklen. Dabei trat ein Aufwölben der Gesamtstruktur auf. Die Oberflächen ließ sich regelrecht als gewölbte Platte abheben.

Diese vorbereitenden Versuche zeigten den Weg für die Untersuchungen mit dem Dilatometer auf. Bei der Wahl eines Salztyps deutete es sich erwartungsgemäß an, im Hinblick auf größtmögliche Wirkung besonders solche Salze einzusetzen, die unterschiedliche Hydratstufen bilden können. Daraus lässt sich bereits ableiten, dass besonders der Wechsel zwischen den verschiedenen Hydratstufen zu einer starken Beeinflussung des Gefüges führen wird. Die bisherige erste Auswahl mit dem Natrium- und Magnesiumsulfat war zwar recht willkürlich und eher durch die prominente Verwendung der Salze für technische Prüfungen bedingt, führte aber, wie die drastischen Wirkungen des Testes zeigten, zu den gewünschten deutlichen Effekten in beiden Substratmaterialien. Die weitere Verwendung dieser Salze bei der genaueren Untersuchung im Dilatometer wurde deshalb gemeinsam in der Projektgruppe beschlossen. Bei den Substraten konnte, bei der zugegebenermaßen sowieso recht kleinen Auswahl an dieser Stelle noch keine Entscheidung getroffen werden. Für die folgenden Dilatometermessungen wurden daher Tastuntersuchungen mit beiden Materialien geplant.

2.3 Erfassung der salzinduzierten Längenänderung der Testsubstrate

Versuchsaufbau des Dilatometers und durchgeführte Optimierungen

Der Dilatometeraufbau, der im Vorhaben eingesetzt wird, setzt sich aus den Komponenten Messkopf, Ofen, Messverstärker und Steuerungs-PC zusammen. Der Messkopf besteht aus einem induktiven Wegaufnehmer, an dem eine Quarzglasschubstange angebracht ist. Diese Schubstange verbindet die zu untersuchende Probe, die durch die Schubstange gegen ein Auflager gedrückt wird, mit dem Wegaufnehmer. Ein konstanter Anpressdruck sorgt dafür, dass sowohl Dehnungen wie auch Kontraktionen in der Probe eindimensional in Längsrichtung erfasst werden können. Das Signal des Wegaufnehmers wird über einen Messverstärker an den PC übertragen, so dass hier zeitgleich das aktuelle Messsignal aufgezeichnet wird. Die Probe liegt in einem Quarzrohr mit Probenfenster und kann dort manipuliert werden. Als Beeinflussungsmöglichkeit steht eine Befeuchtung durch Wasseraufgabe oder einen Luftstrom mit hoher Luftfeuchte/trockener Luft sowie eine Temperierung durch einen Ofen, der über die Probe geschoben werden kann, zur Verfügung. Der ganze Messkopf kann dabei so gekapselt werden, dass ein definierter Luft-/Gasstrom die Probe umspült. Mit dieser Anordnung sind Trocknungsbedingungen im Probenraum einstellbar, die zu einer gezielten Kristallisation von Salzen führen.

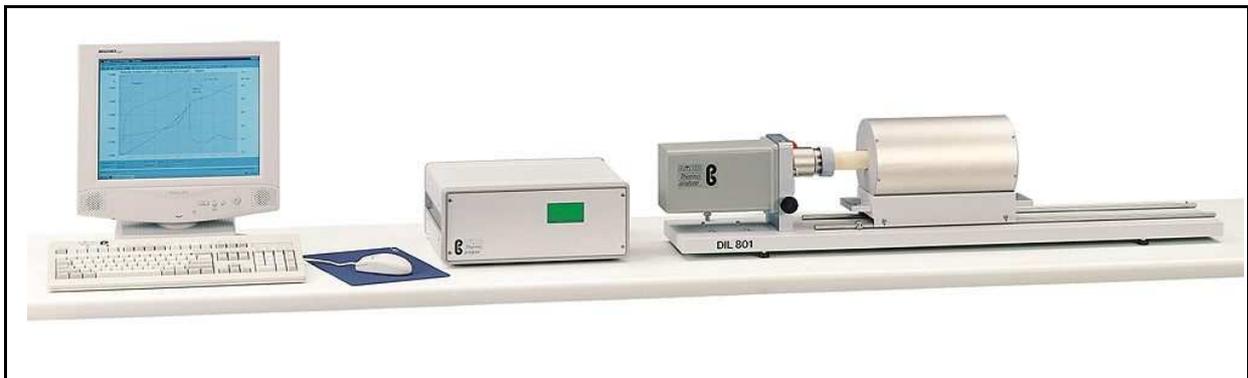


Abb. 5: Dilatometeraufbau (Foto Fa. Bähr, Hüllhorst)

Die ersten Tastversuche mit unterschiedlichen Salzen zeigten, dass die dabei auftretenden Dehnungen relativ gering sind und eine ausreichend genaue Messung im Bereich weniger Mikrometer notwendig ist. Da das Messsignal in diesem Messbereich mit der zu Beginn des Vorhabens gegebenen Messelektronik aber stark verrauscht war und zudem häufig Störsignale auftraten, wurde ein verbesserter Messverstärker aus Projektmitteln beschafft und in die Apparatur integriert. Die Auflösung des Messsignals/Längenänderung liegt nun bei 10 Nanometern und erlaubt auch hochgenaue Messungen im interessierenden Messbereich.

Die Umgebungstemperatur wurde als wichtiger Parameter beachtet. Diese ist bei den Dilatometermessungen von besonderer Bedeutung, da neben der Beeinflussung des

Kristallisationsverhaltens eine durch Temperaturänderungen bedingte themische Dehnung als zusätzlicher Beitrag zur Längenänderung auftreten kann und berücksichtigt werden muss. Zu Beginn der Versuche wurde daher eine Trocknung möglichst bei Raumtemperatur angestrebt, zusätzlich aber der Temperaturverlauf mit einem auf der Probe aufsitzenden Thermoelement verfolgt. Bei offener Dilatometeranordnung zeigte sich dabei ein störender Einfluss der Laborklimatisierung. Die Temperaturkurven wiesen erhebliche periodische Schwankungen auf. In den weiteren Versuchsreihen wurde die Trocknung daher in geregelter Ofenatmosphäre (20 °C) ausgeführt, wodurch die Schwankungen deutlich reduziert werden konnten.

Bei der Frage der Probengeometrie wurde die Gerätekonzeption als bestimmender Faktor berücksichtigt. Die Apparatur ist so ausgelegt, dass Probekörper mit einer Länge im Zentimeterbereich optimal untersucht werden können. Von den ausgewählten Substraten wurden daher Probekörper mit den Abmessungen 1 x 1 x 4 cm³ hergestellt. Die 4 cm-Längsachse bildete dabei die Messachse.

Ergebnisse der Dilatometeruntersuchungen

In den ersten Messungen wurde das Dehnungsverhalten der ausgewählten Substratmaterialien bei Lagerung in reinem Wasser aufgezeichnet. Beim Korund stellte sich nur eine geringe Ausdehnung im Bereich 1 µm auf die Gesamtlänge des 4cm-Prüfkörpers ein (entspricht 25 µm/m). Ein vergleichbarer Wert wurde für die Glasfritte ermittelt. Dieses Ergebnis bestätigt die Zweckmäßigkeit dieser Testsubstrate als Materialien mit geringer hygrischer Eigendehnung. Als Vergleich sei auf Werte für die hygrische Dehnung bei Natursteinen von durchschnittlich 1 bis 5 mm/m hingewiesen. (KIRCHNER und WORCH (1993), BLÖCHL et. al. (1998))

In Tastversuchen wurde dann die Wirkung der Kristallisation verschiedener Salze in den Substraten beobachtet. Mit diesen Messungen konnte die systematische Auswahl von Reihenuntersuchen vorbereitet werden. Als Variationsparameter waren neben den Hauptfaktoren Substrat und Salztyp noch die eingebrachte Salzmenge und die Trocknungsbedingungen zu berücksichtigen. Da aus dem Salzsprengtest bereits verifizierte Ergebnisse vorlagen, wurden vorerst auch die Dilatometeruntersuchungen mit den dort eingesetzten Konzentrationen der Salzlösungen fort gesetzt.

Die Tastversuche zeigten eine Reihe von wichtigen Erkenntnissen, die zur Optimierung der Versuchsdurchführung führten und deshalb in ihrer Entwicklung hier dargestellt werden sollen:

Korund / Natriumsulfat

In der ersten Messserie wurde eine Korundprobe mit etwa 1 ml einer 10%-igen Natriumsulfatlösung beaufschlagt. Während der anschließenden Trocknung bei Raumtemperatur wurde die auftretende Dehnung gemessen. Nach erfolgter Trocknung wurde der Versuch mehrmals wiederholt, wobei in diesen Folgemessungen allerdings nur Wasser in vergleichbarer Menge aufgegeben wurde: Nach Wasserzugabe wurde zuerst eine Schrumpfung und danach eine deutliche Längenzunahme von max. 10-15 μm gemessen. Nach ca. 700 Minuten wurde dann aber ein sprunghafter Rückgang der Ausdehnung jeweils um ca. 5 μm registriert. Dieser sprunghafte Rückgang in der Ausdehnung konnte wiederholt gemessen werden.

Um eine verstärkte Dehnung für eine bessere Interpretation zu erreichen, wurden danach die Versuchsbedingungen geändert: Statt des Wassers ab dem zweiten Tränkungs-schritt wurde jeweils erneut ca. 1 ml Salzlösung zur Probe gegeben. Das Ergebnis bezüglich des Dilatations- und Temperaturverlaufs für die Trocknung nach dem dritten Tränkungs-schritt ist in Bild 6 dargestellt.

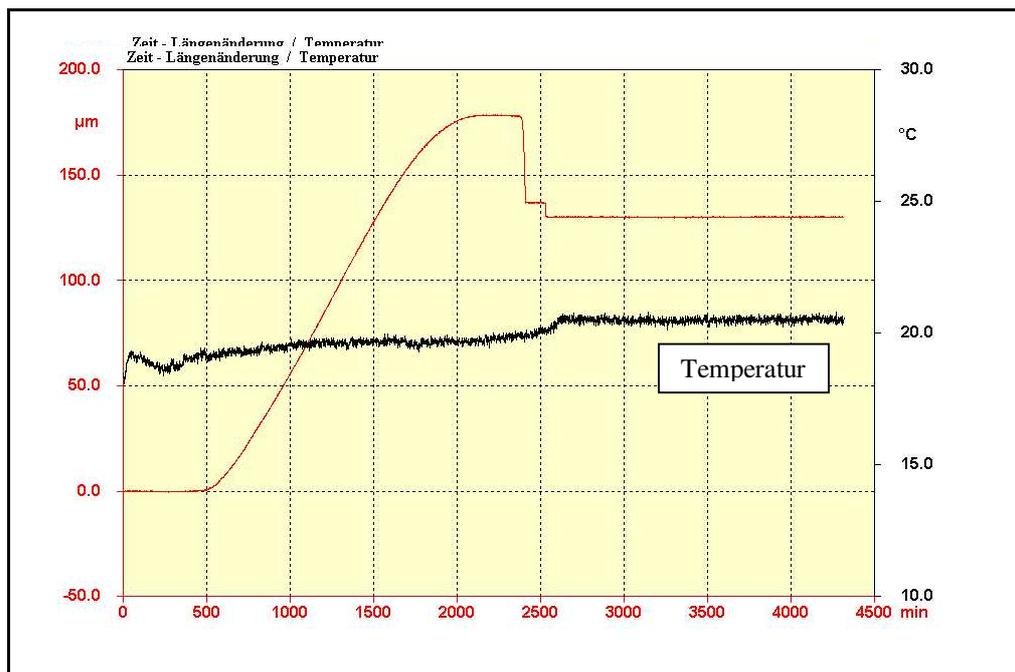


Abb. 6: Tränkung von Korund mit Natriumsulfatlösung (3. Wiederholung); Aufzeichnung des Dehnungs- und Temperaturverlaufs bei der anschließenden Trocknung

Nach einer ersten Trocknungsphase von etwa 8 h wird ein langsamer Anstieg bis zu einem Dehnwert von etwa 180 μm beobachtet, dann kommt es plötzlich wieder zu einer Kontraktion auf 130 μm . Deutlich sieht man den langsamen Anstieg der Probentemperatur, der nach etwa 2600 Minuten konstant bleibt. Bei Untersuchungen in Bremen mit gleichartigen Effekten wurde diese Beobachtung so gedeutet, dass während des Verdunstens von Wasser der

Probe Energie bzw. Wärme entzogen wird. Erst wenn die Probe trocken ist, bleibt ihre Temperatur auf konstantem Niveau.

Der im Hinblick auf die Dehnung unerwartete Verlauf konnte beim Ausbau der Probe erklärt werden. Hier zeigte sich, dass es sich bei den gemessenen Längenänderungen nicht um eine ausschließliche Dehnung im Substratgefüge handelte, sondern um hohe Dehnungsanteile durch Ausblühungen an der Substratoberfläche (siehe Abb. 7). Besonders kritisch sind die Ausblühungen an der Stirnfläche zur Anpressplatte zu sehen. Die hier frei aufwachsenden Salzkristalle erklären die extrem hohen Dehnwerte, die innerhalb des Substratmaterials kaum zu erwarten sind.



Abb. 7: Korundprobe mit Salzausblühungen

Trotzdem wurde versucht, die Dehnung in Bezug auf die Salzmodifikationen grundsätzlich zu interpretieren: Nach ca. 500 Minuten beginnt die erste Kristallisation von Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). An der Grenzfläche zwischen Substratoberfläche und Anpressplatte wachsen Kristalle auf und tragen so, neben einer Dehnung innerhalb des Substrates, zum Gesamtdehnwert in einem allerdings nicht abschätzbaren Umfang bei. Nach etwa 2400 Minuten verliert der Mirabilit sein Kristallwasser und bildet Thenardit (Na_2SO_4). Dieser bleibt dann bei den gegebenen Bedingungen stabil. Die wasserfreie Endstufe ist nach ca. 2600 h erreicht, so dass dann auch keine Temperaturänderung mehr auftritt. Da das Volumen von Thenardit kleiner ist als das von Mirabilit, kann man eine Kontraktion bzw. einen Rückgang der Dehnung beobachten. Diese Erklärung ist auch auf die ersten Messungen mit nur einmaliger Salzbeaufschlagung zu übertragen. Hier ist die Intensität der Ausblühungen wegen der geringeren Salzmenge natürlich geringer (was auch zum anfänglichen Übersehen des Effektes geführt hat). Der Verlauf der Dehnung ist vergleichbar allerdings auf geringerem Niveau. Der Dehnungsrückgang bei der Wasseraufgabe zu Beginn ist somit durch die Auflösung der Ausblühungen zu erklären.

Da die geschilderten Versuchsbedingungen somit für eine ausschließlich auf die Materialwirkung (Materialdehnung) ausgerichtete Untersuchung nicht in Frage kamen, wurde nach Alternativen gesucht. Diese Bestrebungen wurden noch durch die Tatsache intensiviert, dass die Ausblühungen an der Oberfläche die Specklemessungen in Oldenburg ebenfalls negativ beeinflussten. Es wurde also nach Möglichkeiten gesucht, um das Austreten von Salzen an den Messflächen zu verhindern. Als potenzielle Möglichkeit wurde das Versiegeln der interessierenden Oberflächen ins Auge gefasst. Für die eigenen Versuche wurden hierbei besonders die Stirnflächen der Prüfkörper, an denen die Schubstange und deren Widerlager ansetzen, betrachtet. Verschiedene Lösungsansätze wurden betrachtet:

- Bekleben der Stirnflächen mit zwei Metallplättchen: Der Nachteil dieser Technik bestand darin, dass der verwendete Epoxidkleber im Wasser aufquoll und somit das Messergebnis ebenfalls stark verfälschte.
- Beschichtung mit Acrylharz (Paraloid B72, Fa. Kremer Pigmente) oder alternativ mit Stearin: Beide Ansätze brachten keine Lösung des Problems. Beim Acrylharz zeigte sich sehr schnell ein Schrumpfen des Harzes, das Wachs dagegen war zu weich, so dass die Schubstange in die Beschichtung eindrang.

Ein anderer Weg das Problem der Ausblühungen zu verhindern, wurde darin gesehen, die Verdunstung des Wassers zu beschleunigen und den Verdunstungshorizont somit in die Probe zu verschieben. Mit Salzlösung beladene Proben wurden dabei im Dilatometer gekapselt und trockene Luft (CaCl_2 -Trockenturm) darüber geleitet. Die Luftmenge (60 Liter Luft/Stunde) wurde mittels Kugelfallströmungsmesser kontrolliert:

Eine unbelastete Korundprobe wurde nun wieder mit 1 ml 10 %iger Natriumsulfatlösung getränkt und dann entsprechend getrocknet. Drei Wiederholung dieses Prozesses wurde durch die jeweilige Aufgabe einer entsprechenden Wassermenge vollzogen. Die resultierenden Dehnungen lagen jeweils im Bereich von 10 μm . In einem fünften Tränkungs-schritt wurden nochmals 2 ml Natriumsulfatlösung zur Probe gegeben. Bei der Trocknung zeigte sich dann eine Dehnung von etwa 20 μm . Obwohl die Dehnwerte hier vergleichsweise gering ausfielen, wurden bei der Entnahme der Probe und einer genauen Betrachtung wieder Ausblühungen auf der Oberfläche festgestellt. Damit musste auch diese Vorgehensweise als nicht zielführend verworfen werden.

Als Konsequenz wurde noch einmal nach einer Möglichkeit der Versiegelung der Stirnflächen gesucht. Als Optimum in diesem Bereich erwies schließlich die Versiegelung mit einem Hydrophobierungsmittel. Es wurde ein oligomeres Siloxan (Funcosil SL, Fa. Remmers) verwendet, das durch kurzfristigen Kontakt mit den Stirnflächen der Probe etwa 4

Millimeter in das Gefüge eindrang und dort den kapillaren Wassertransport an die Substratoberfläche bei der Trocknung verhinderte. Diese Reduktion des Feuchtetransportes auf die Gasphase verlegte die Kristallisationszone in das Material hinein und schützte somit in den weiteren Versuchen vor Ausblühungen an den Auflagerungspunkten.

Für die folgenden Versuche wurde die bereits salzgetränkte Korundprobe verwendet. Die Ausblühungen wurden mechanisch entfernt und dann die Hydrophobierung auf die Stirnflächen aufgebracht. In den nächsten drei Versuchen wurde wiederum je 1 ml Salzlösung zur Korundprobe gegeben. Bei der Trocknung nach den ersten beiden Beaufschlagungen konnte keine Dehnung beobachtet werden. Nach dem dritten Versuch stellt sich eine Dehnung von ca. 10 μm ein, wobei die Seitenflächen zwar Ausblühungen zeigten, die Stirnflächen jedoch salzfrei blieben (Abb. 8).

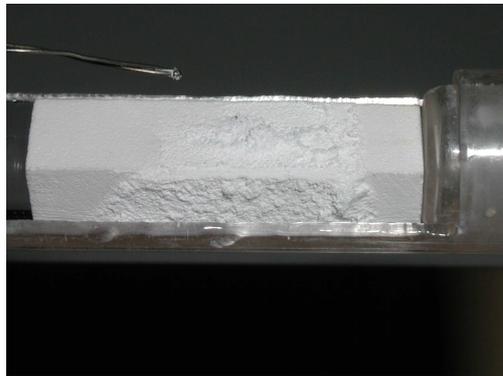


Abb. 8: Korundprobe mit versiegelten Stirnflächen (Ausblühungen nur an den Seitenflächen)

Die erst nach mehrfacher Beladung plötzlich auftretende Dehnung ließ allerdings die Vermutung aufkommen, dass auch hier externe Parameter eine Rolle spielen könnten. So wurde die Probenlage und die Ausblühungen auf den Seitenflächen genauer untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Ausblühungen an der Unterseite gegen das Probenauflager drückten. Daraus konnte auf Scherkräfte in Längsrichtung der Probe geschlossen werden, die erneut die eigentliche Dehnung in der Probe überlagerten.

Diese erneute Problematik führte dazu, die Versuche im System Korund / Natriumsulfat vorerst zurückzustellen. Trotzdem wurden die Proben ebenfalls zu weiter gehenden Kryo-REM-Untersuchungen zum Projektpartner MPA nach Bremen geschickt.

Glasfritte / Natriumsulfat

Für die weiteren Untersuchungen wurde zum Substratmaterial Glasfritte gewechselt. Analog zu den Versuchen mit Korund wurden hier Probekörper mit 1ml Natriumsulfatlösung getränkt und jeweils 72 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Auch nach dem 6. Tränkungsversuch mit 10%iger Salzlösung konnten keine Ausblühungen beobachtet werden. Ab dem zweiten Versuch wurde jeweils eine Dehnung von 2 μm gemessen. Vergleicht man das Ergebnis mit dem Verhalten im Salzsprengtest, so wird man von einer erheblich höheren Anzahl an Tränkungszyklen ausgehen müssen, bis man deutliche Dehnungseffekte erwarten kann. Daher wurde die weitere Versuchsplanung so festgelegt, die Prismen in einem externen Salzsprengtest zu belasten, um sie erst nach einer entsprechenden Vorbelastung mit Beladungszyklen wieder in die Dehnungsmessungen einzusetzen.

Glasfritte / Magnesiumsulfat

Da in Vorversuchen zu beobachten war, dass Substrate, die mit 10%iger Magnesiumsulfatlösung getränkt wurden, bei Raumtemperatur nur durch Luftwirkung sehr schlecht trocknen, wurde für die Versuchsreihe „Glasfritte / Magnesiumsulfat“ eine Erhöhung der Trocknungstemperatur erwogen. Zu diesem Zweck wurde der Ofen über der gekapselten Probe auf 60°C aufgeheizt und der Luftstrom auf 100 Liter pro Stunde erhöht.

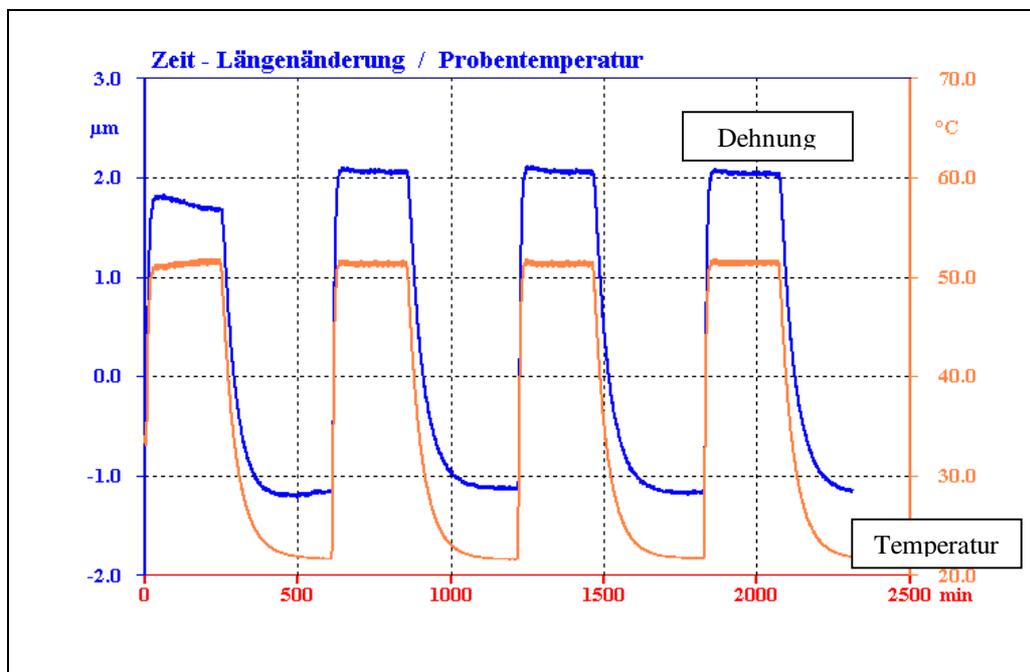


Abb. 9 Thermische Dehnung der Glasfritte bei 60°C (zyklische Wiederholung des Aufheitzschrittes)

Um den Anteil der thermischen Dehnung berücksichtigen zu können, wurde eine Probe der Glasfritte ohne Wasser oder Salzlösung nur im Hinblick auf die Temperaturerhöhung vermessen. Bei einer ersten Probe resultierte ein Dehnwert von 3,5 μm . Bei einer weiteren

Probe gleichen Materials wurde der Versuch zyklisch mit mehrfachen Aufheiz-, Halte- und Abkühlphasen wiederholt. Hier resultierte bei 60 °C ein mittlerer Dehnwert von 3,2 µm (Abb. 9). Der Versuch zeigte, dass der Dehnwert bei Wiederholungen reproduzierbar ist und die Probe zumindest bei einer begrenzten Zahl von Aufheizzyklen nicht verändert wird. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Proben trotz gleicher Charge und Dimension in ihren Dehnungen geringfügig differieren. Die Bestimmung der thermischen Dehnung als Basiswert ist daher eine wichtige Bewertungsvoraussetzung für nachfolgende Messungen mit der Probe. Die Untersuchung zeigte darüber hinaus, dass die gemessene Temperatur an der Oberfläche der Probe um einige Grad unter der Ofentemperatur zurück bleibt. Hier können sowohl der Luftstrom durch die Apparatur als auch die die Anbindung des Thermoelementes an die Oberfläche (liegt nur auf) als Erklärung angeführt werden.

Als nächster Schritt wurde die Probe (aus dem ersten Temperaturversuch) mit 1 ml Wasser getränkt und dann bei 60 °C getrocknet. Hierbei zeigte sich ein Temperatureffekt, der voraussichtlich wieder durch die Verdunstung des Wassers resultiert. Solange die Probe feucht war, blieb die Temperatur unterhalb der aus dem Trockenversuch. Nach ca. 100 Minuten erhöhte sich die Temperatur dann recht schnell auf das Niveau des Trockenversuchs. Der Verlauf der Dehnung folgte diesem Temperaturverlauf (siehe Abb. 10, „Wassertränkung“). Auch hier wurde schließlich nahezu der Wert der reinen thermischen Dehnung erreicht (3,4 µm).

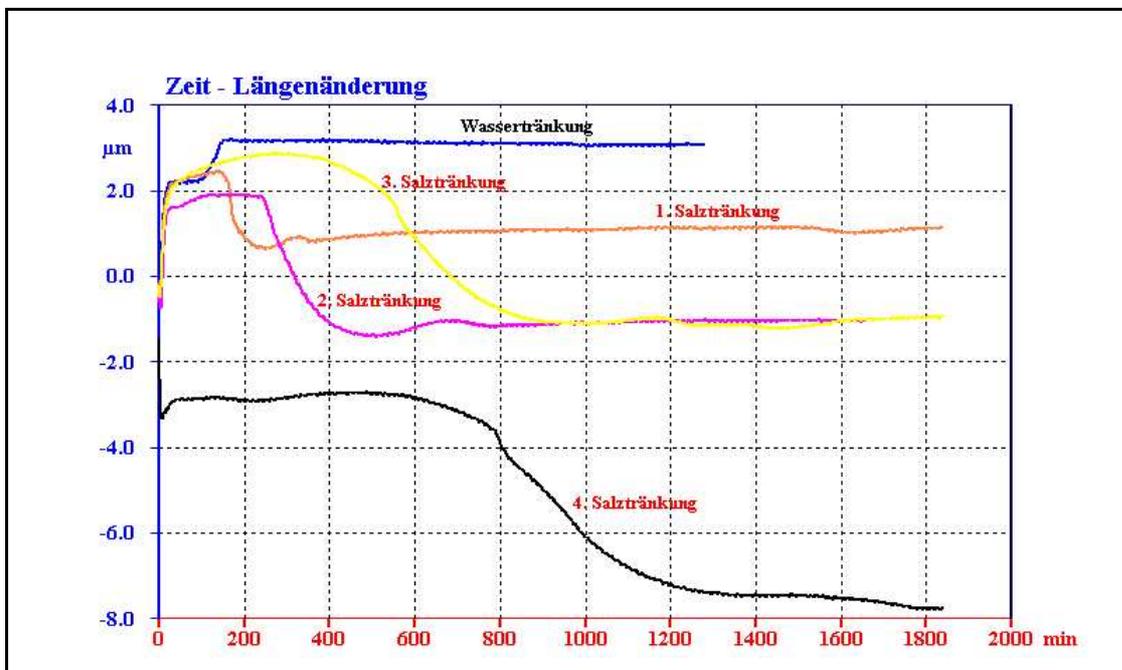


Abb. 10: Versuchsreihen „Glasfritte / Magnesiumsulfat“; Dehnungsverlauf nach Beaufschlagung mit jeweils 1ml Wasser bzw. 10%iger MgSO₄-Lösung und folgender Trocknung bei 60 °C (additive Zugabe)

Bei den folgenden 4 Versuchen wurde die Probe dann jeweils mit Magnesiumsulfatlösung getränkt (jeweils ca. 1 ml). Die Tränkung der Probe erfolgte außerhalb der Apparatur, um die Fixierung der Probe in der Apparatur durch die notwendige Manipulation bei der Beaufschlagung nicht zu beeinträchtigen (Trocknung in gekapseltem Zustand). Nach dem Tränken wurde die Probe sofort eingebaut, gekapselt und im Luftstrom bei 60 °C getrocknet. Der Ausbau der Probe nach jedem Zyklus brachte zusätzlich die Möglichkeit, eine potentielle Ausblühung an den Außenflächen zu erkennen. Diese wurden bei der gegebenen Versuchsanordnung (bei visueller Kontrolle) nicht festgestellt.

Anders als bei der Beaufschlagung mit Wasser war bei diesen Versuchen die Verzögerung der Dehnung durch Verdunstungseffekte zu Beginn weniger scharf ausgeprägt. Der Anstieg der Dehnung durch die Temperaturerhöhung mündete auf einem Plateau, das sich von Tränkung zu Tränkung (und damit zunehmender Salzmenge in der Probe) verbreiterte. Dieses Plateau bildet die Trocknungs- und Kristallisationsphase in der Probe ab. Die Größe des dabei resultierenden Dehnwertes lag allerdings immer unter dem Wert der nicht mit Salz beladenen Probe. Nach einer Salzmenge abhängigen Trocknungszeit (zwischen 150 und 800 min) war ein neuer Effekt zu beobachten (Abb. 10): Die Dehnung der Probe nahm wieder ab. Eine Erklärung für diesen Effekt wurde nach Diskussionen innerhalb der Projektgruppe und gestützt auf die Kryo-REM-Untersuchungen in Bremen wie folgt formuliert. Die Temperatur von 60 °C reicht aus, um das bei der Trocknung aus der Magnesiumsulfat-Lösung zuerst gebildete Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) zu entwässern, so dass eine andere Kristallmodifikation voraussichtlich Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) gebildet wird. Auf Grund des geringeren Volumens des Kieserits gegenüber dem Epsomit geht die Dehnung der Probe wieder zurück. Je größer die Salzmenge in der Probe, umso langsamer verläuft der Prozess und umso flacher wird die Kurve des Rückgangs der Dehnung.

Bei dieser Interpretation blieben jedoch eine Reihe von Fragen. Warum übersteigt die Dehnung der mit Salz beladenen Probe nicht den Wert der reinen thermischen Dehnung, wenn hier doch noch die Dehnanteile durch die Kristallisation hinzukommen? Wie erklärt sich der bei höherer Salzmenge scheinbar immer stärkere Rückgang der Dehnung auf Grund des Entwässerungsvorgangs beim Epsomit, wenn die anfängliche Dehnung bei der Trocknung/Kristallisation eher geringer wird? Diese Fragen stellten auch den apparativen Aufbau in Frage, da eine scheinbare reale Kontraktion der Probe (negative Dehnwerte nach Versuchsende) unter Berücksichtigung der Kryo-REM-Bilder aus Bremen als nicht wahrscheinlich angesehen wurde. Auf Grund dieser Fragen wurde die Versuchsanordnung in weiteren Messreihen detaillierter betrachtet. Der erste Schritt bestand in einer zyklischen Gestaltung der Temperatur, um den Dehnvorgang nach der Bildung von Kieserit durch

erneute Temperaturerhöhung zu wiederholen und die Temperaturdehnung einer Salz beladenen Probe zu erfassen. Als Ausgangsmaterial diente die Glasrittenprobe, deren Verhalten bei zyklischer Erwärmung bereits untersucht worden war (Abb. 9). Die Ergebnisse für eine Beaufschlagung mit 1 ml 10%iger Magnesiumsulfat-Lösung und Heizphasen von 4h auf 60°C und sowie Abkühlphasen von 6h sind in Abb. 11 dargestellt.

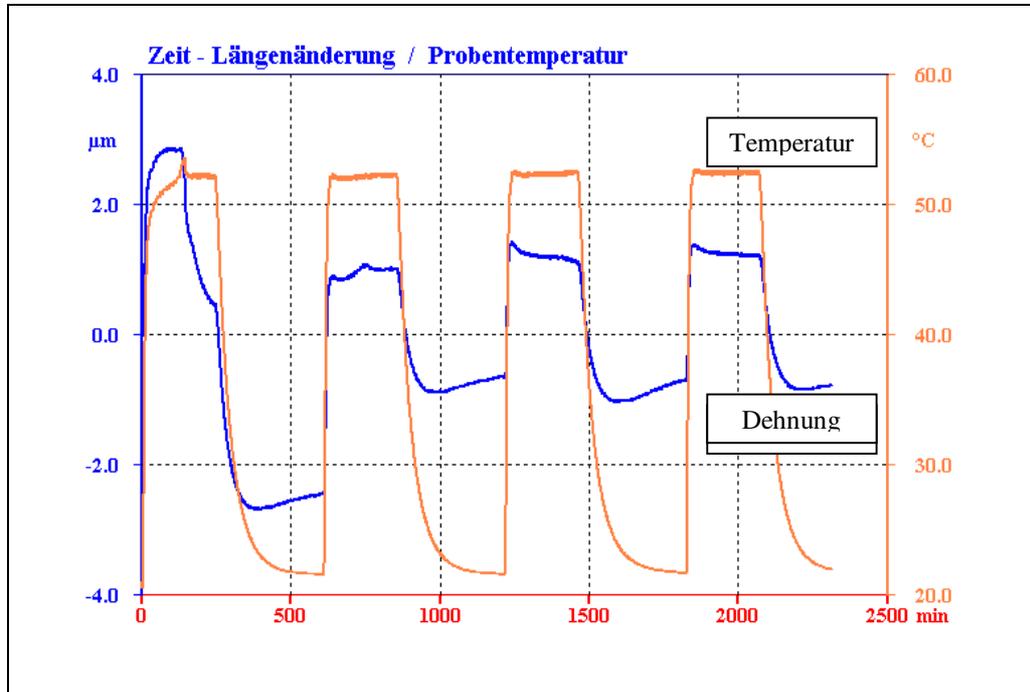


Abb. 11 Versuchsreihe „Glasritte / Magnesiumsulfat“; Dehnungsverlauf nach Beaufschlagung mit 1 ml. 10%iger MgSO₄-Lösung und folgender zyklischer Erwärmung (60 °C über 4 h) und Abkühlung (6h)

Da die getränkte Probe in das Gerät montiert wurde, konnte der Nullpunkt vor Heizbeginn eindeutig eingestellt werden. In der ersten Heizperiode ist bei der Temperaturkurve ein relativ flacher Anstieg festzustellen, der auf die Verdunstung von Wasser hinweist. Parallel dazu dehnt sich auch die Probe aus. Es wird ein Dehnwert bis etwa 2,7 µm ermittelt. Nach etwa 140 min tritt ein scharfer Wechsel in der Dehnkurve auf. Der Längenwert der Probe nimmt plötzlich wieder deutlich ab. Dieser „Zustandswechsel“ ist auch mit einer kleinen Temperaturspitze von wenigen Grad verbunden. Hier muss ein exothermer Vorgang einsetzen. Dies wird der Übergang vom wasserreichen Epsomit zu einer wasserärmeren Modifikation des Magnesiumsulfates, letztlich Kieserit, sein. Die Ausdehnung der Probe verringert sich bei der verbleibenden Heizperiode (100 min) wieder um insgesamt 2,4 µm. Zum Zeitpunkt der dann einsetzenden Abkühlphase ist ein stabiles Plateau aber noch nicht ganz erreicht (siehe vergleichend Abb. 10). Bei der Abkühlung geht der Längenwert der Probe dann nahezu um den vollen Wert der thermischen Dehnung (3,2 µm) wieder zurück. Damit wird als Endpunkt der ersten Heiz- und Kühlphase ein negativer Längenwert registriert. Eine Entscheidung, ob dieser Übergang in den negativen Bereich ein apparativer

„Fehler“ (Veränderung der Probenfixierung beim Temperaturwechsel) oder eher Substrat bedingt ist (ein ähnlicher Effekt wurde auch beim zyklischen Aufheizen und Abkühlen beobachtet, siehe Abb. 9) kann aus den vorliegenden Ergebnissen noch nicht abgeleitet werden.

Unter Berücksichtigung des sich nach der Abkühlung einstellenden Längenwertes kann bei diesem Versuch ein Beitrag der Dehnung durch die Kristallisation des Epsomits von etwa 2,5 μm abgeleitet werden. Beim anschließenden zweiten Heiz- und Abkühlschritt ist zuerst etwa die normale thermische Dehnung zu beobachten, in der Abkühlphase geht der Dehnwert allerdings nicht auf das Ausgangsniveau zurück. Bei den beiden folgenden Aufheiz- und Abkühlphasen wurden insgesamt nur noch Dehnwerte von 2,1 μm (2/3 des ursprünglichen Wertes ohne Salzbeladung) gemessen. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass das unter den gegebenen Bedingungen eingelagerte Salz eine Dehnung der Glaskörner (in) der Fritte behindert.

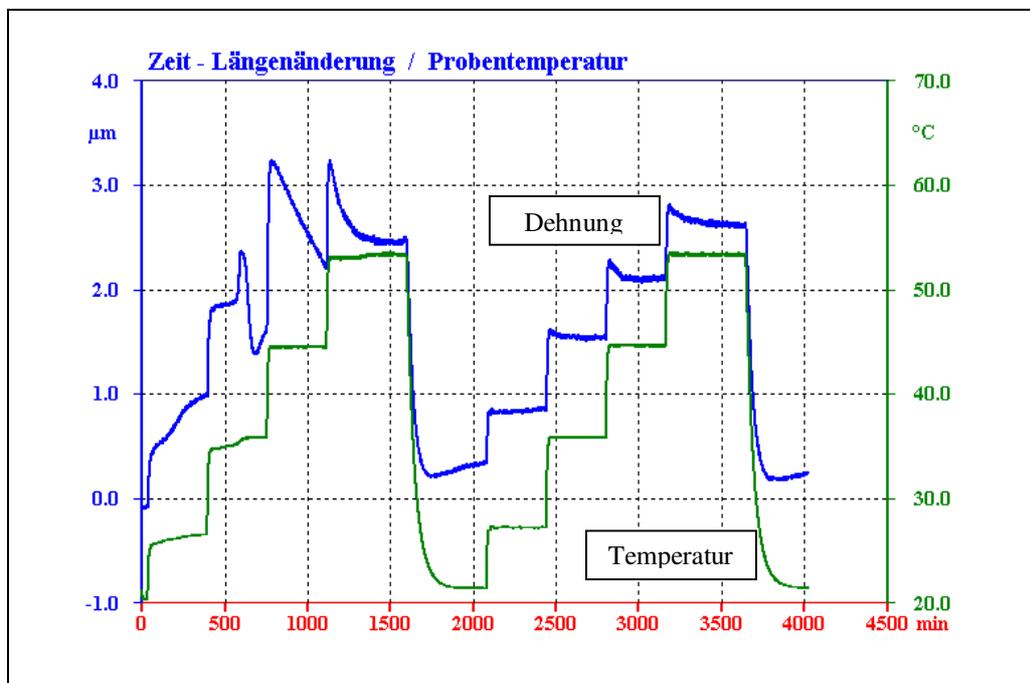


Abb. 12 Versuchsreihe „Glasfritte / Magnesiumsulfat“; Dehnungsverlauf nach Beaufschlagung mit 1ml 10%iger MgSO_4 -Lösung und folgender zweimaliger schrittweiser Erwärmung auf 60°C und Abkühlung

Der oben vorgestellte Versuch erlaubte eine erste Abschätzung des Beitrags zur Dehnung der Probe, der durch die Kristallisation des Magnesiumsulfates zu Stande gekommen ist. In einem weiteren Experiment sollte der Verlauf der Kristallisation näher beleuchtet werden. Dazu wurde eine neue Probe aus dem Glasfritten-Material wieder entsprechend mit Salzlösung beaufschlagt dann aber einer schrittweisen Trocknung unterzogen. Die Temperatur wurde von 20°C vier Stufen auf 60°C erwärmt. Bei den Zwischentemperaturen

betrug die Haltezeit 6h bei der Endtemperatur 8h. Nach einer Abkühlphase von erneut 8h wurde der Temperaturzyklus wiederholt (Abb. 12).

Der Verlauf der Längenausdehnung der Probe zeigte ein recht komplexes Aussehen, das voraussichtlich durch folgende drei Faktoren erklärt werden kann: a) thermische Dehnung, b) Dehnung durch Salzkristallisation und c) Entwässerung gebildeter wasserreicher Hydratphasen unter Volumenabnahme des gebildeten Salzes verbunden mit einem Rückgang der Salz induzierten Dehnung. Da eine analoge Temperatur-/Dehnkurve an einer nicht mit Salz beaufschlagten Fritte ermittelt wurde, konnte der jeweilige Dehnbeitrag mit dieser Kurve abgeglichen werden.

Temperaturerhöhung auf 30 °C schnelle thermische Dehnung (0,4µm, vergleichbar mit der unbelasteten Probe)

Haltephase bei 30 °C Trocknung der nassen Probe und Kristallisation des wasserreichen Epsomit verbunden mit einem flachen Anstieg der Dehnung in der Probe (0,6 µm, aber noch nicht abgeschlossen)

Temperaturerhöhung auf 40 °C schnelle thermische Dehnung (0,85 µm, vergleichbar mit unbelasteter Probe)

Haltephase bei 40 °C erste „Endphase“ der Kristallisation in der Oberfläche (mit Verschluss der Oberfläche) und damit deutlicher Anstieg der Dehnung; im weiteren Verlauf bereits Beginn der Entwässerung der äußeren Epsomitschicht, hierdurch geht die Salz induzierte Dehnung wieder zurück; auch die vorher für den weiteren Transport an die Oberfläche versperrte Außenzone wird wieder durchlässig und es kommt zum Transport von Salzlösung von innen nach außen, hierdurch nimmt die Dehnung wieder zu (siehe auch Erläuterungen zur nächste Phase).

Temperaturerhöhung auf 50 °C deutlich höherer Anstieg als bei der reinen thermischen Dehnung (1,6 µm); es kommt voraussichtlich zu einer Reaktion der noch in Lösung befindlichen Salze im Probeninneren mit den bereits gebildeten Salzen in der Außenzone:

(Erklärungsansatz: durch Kontakt von Salzlösung aus dem Innenbereich mit bereits gebildetem Kieserit außen kann eine in Bezug auf Epsomit stark übersättigte Lösung entstehen, aus dem das wasserreiche Magnesiumsulfat spontan wieder ausfällt und eine entsprechend hohe Dehnung hervorruft (FLATT (2002)).

Haltephase bei 50 °C Die Entwässerung des gebildeten Epsomits lässt wieder einen deutlichen Rückgang der Salz bedingten Dehnung zu.

Temperaturerhöhung auf 60 °C rascher Anstieg auf Grund thermischer Dehnung (1 µm)
evtl. mit leichten Anteilen durch Salzeintrag (siehe
Erläuterungen bei 50 °C)

Haltephase bei 60 °C Entwässerung des vorliegenden Magnesiumsulfat-Salzes, wobei ein
Plateau erreicht wird (Probe nun endgültig trocken?). Die
Längenänderung der Probe in Bezug zum Ausgangswert vor der
Trocknung beträgt insgesamt 2,6 µm und liegt damit unter dem
Dehnwert der durch eine reine thermische Dehnung bedingt wäre.

Abkühlphase auf RT: Die Dehnung geht wieder zurück, erreicht aber nicht den ursprünglich
eingestellten Nullwert (+ 0,3 µm) . Die Enddehnung der
vorangegangenen Heizphase beträgt in Bezug auf diesen Wert also
2,3 µm und liegt damit im Bereich der thermischen Dehnung der Salz
beladenen Fritte aus dem vorherigen Versuch (Abb. 10). Diese
Restdehnung kann auf das eingelagerte Salz während der
thermischen Dehnung zurückgeführt werden, was evtl. beim
Zusammenziehen der Fritte bei der Abkühlung eine sterische
Hinderung darstellt.

Im Verlauf der Kühlphase ist dann bereits wieder ein leichter Anstieg
der Probenlänge festzustellen, was möglicherweise auf eine
Umwandlung von einer wasserärmeren in eine wasserreichere
Magnesiumsulfat-Modifikation hindeutet (Restfeuchte aus dem
Material? Luftfeuchte?).

Wiederholt man den schrittweisen Aufheizprozeß dann noch einmal (allerdings ohne erneut
Salzlösung zuzufügen), so ergibt sich ein Bild analog der thermischen Dehnung der nicht mit
Salz beladenen Probe. Die Längenänderung der salzbeladenen Probe ist aber in allen
Stufen etwas geringer als bei der Probe ohne Salzanteil. Dies erklärt damit auch die
geringere Enddehnung bei 60 °C (2,4 µm zu 3,2 µm). Darüber hinaus fällt auf, das mit
zunehmender Temperatur der Heizstufe jeweils zu Beginn ein kleiner Rückgang der
anfänglich erreichten Dehnung zu beobachten ist. Dieser Effekt ist bei 50 und 60 °C
besonders ausgeprägt. Voraussichtlich werden hier noch Reste einer wasserreicheren
Magnesiumsulfatphase entwässert.

Aus diesen Untersuchungen lassen sich zwei interessante Schlussfolgerungen ziehen:

a) die Dehnung der Probe durch thermische Einflüsse und Salzkristallisation ist nicht
unmittelbar additiv sondern hängt sehr stark von den gewählten Randbedingungen
(Temperatur/Zeit) ab.

b) bei einem Salz mit unterschiedlichen Hydratstufen ist beim Trocknungsprozess ein mehrfacher Wechsel der Hydratstufen möglich, wenn aus dem Probeninneren noch Salzlösung nachgeliefert werden kann. Diese Aussage muss allerdings noch durch Untersuchungen der Partner (Kryo-REM-Bilder und Umwelt-XRD-Messungen zu den unterschiedlichen Trocknungszeiten) verifiziert werden.

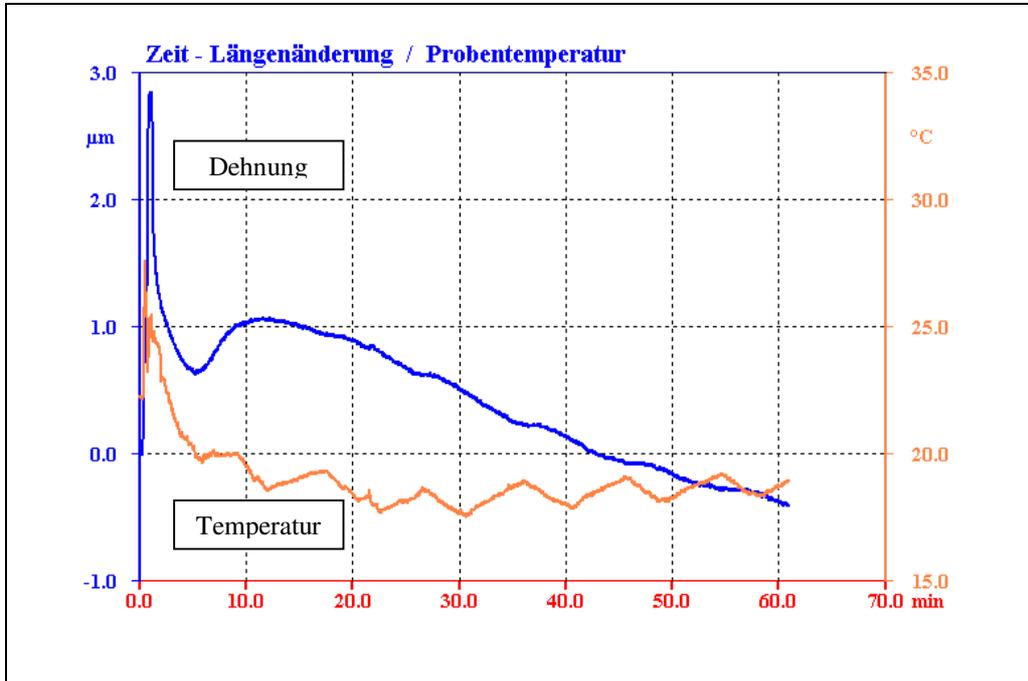


Abb. 13 a): Beaufschlagung einer Salz beladenen und bei 60°C getrockneten Glasfritte mit 1 ml MgSO₄-Lösung (gesamter Verlauf der Längenänderung)

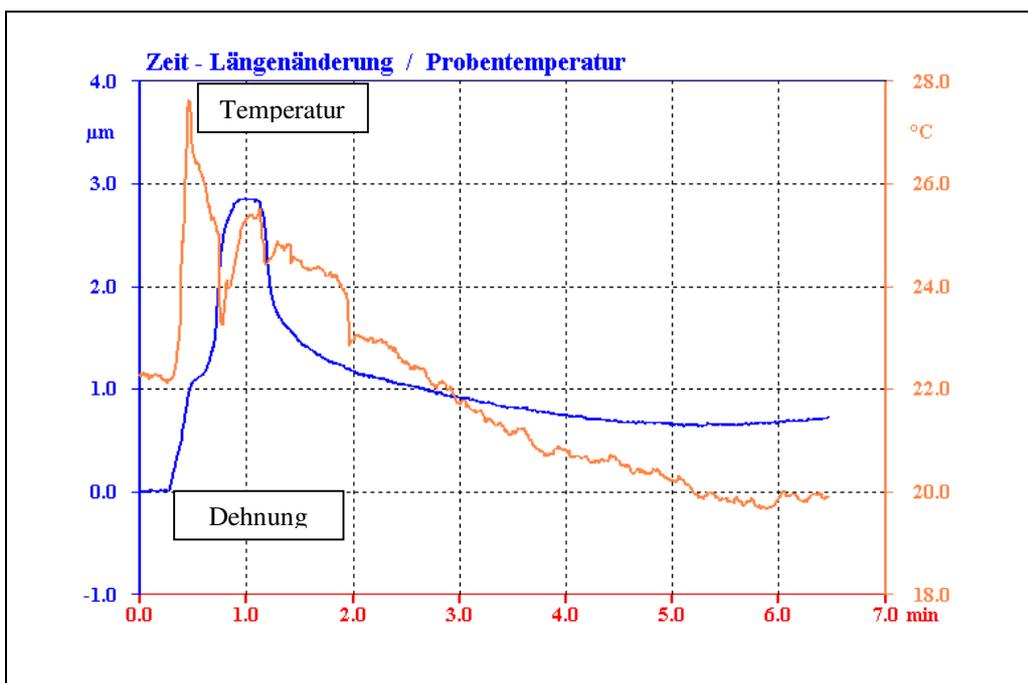


Abb. 13 b): Beaufschlagung einer Salz beladenen und bei 60°C getrockneten Glasfritte mit 1 ml MgSO₄-Lösung (Verlauf der Längenänderung in der Anfangsphase)

Ein erster Versuch zur Erfassung der Dehnwirkung durch Ausfällung auf Grund der Übersättigung einer Porenlösung wurde mit der o. g. Salz beladenen Probe durchgeführt. Die getrocknete Probe aus dem oben geschilderten Versuch wurde dazu in das Dilatometer eingebaut, die Aufzeichnung der Längenmessung eingeschaltet und dann noch einmal vorsichtig 1 ml Magnesiumsulfat-Lösung aufgegeben. Es trat spontan eine Dehnung auf (Abb. 13 a, b). Die Aufzeichnung der Probenausdehnung in den ersten Minuten nach Zugabe der Salzlösung weist zwei Maxima auf. Der sehr schnelle Anstieg unmittelbar nach der Zugabe könnte auf eine Auswirkung der wässrigen Lösung (Eindringen in die Probe) zurückzuführen sein. Der Anstieg nach 6 Minuten spricht dann für eine Lösungs-/Kristallisationsreaktion mit der Umwandlung von einer Wasser ärmeren Modifikation (Kieserit?) zu Epsomit. Die bei der Lösung von Kieserit entstehende Magnesiumsulfatlösung wäre in Bezug auf Epsomit übersättigt, was die Ausfällung begründen würde.

Diese letzten Untersuchungen bedürfen nun noch weiterer Verifizierung durch die Partner im Projekt. Als gilt die Zustände innerhalb der Probe zu den in den Dilatometeruntersuchungen festgestellten charakteristischen Ereignispunkten zu bestimmen. Als Einflussgrößen sind dabei folgende Parameter zu berücksichtigen: Temperatur, Zeitpunkt der Betrachtung/Beprobung, Position in der Probe (Außenbereich /Innenbereich).

3. Fazit der bisherigen Untersuchungen und Ausblick

Der im Projekt gewählte Ansatz, für die Erfassung der Salz induzierten Dehnung Substrate mit möglichst geringer hygrischer Eigendehnung zu suchen und zu verwenden, wurde durch die bisherigen Ergebnisse voll bestätigt. Erst durch diese Substrate (Korund, Glasfritte) wurde die Größenordnung der unmittelbaren Gefügebeeinflussung durch die Salzkristallisation realistisch erfasst. Dabei zeigt sich, dass die Beträge der Dehnung recht gering sind und deutlich unter den bisher vom Zuwendungsnehmer und der Projektarbeitsgruppe erwarteten Werten liegen. Durch die im Rahmen des Vorhabens erfolgte Verbesserung der Messapparatur sind die geringeren Werte trotzdem problemlos und gesichert zu erfassen. Der Einsatz eines Dilatometers hat sich somit für die Verfolgung und Aufzeichnung der Wirkungen während der Kristallisation als sehr sinnvoll erwiesen.

Die Verfügbarkeit von entsprechend „einfach aufgebauten“ Substraten aus dem Bereich der technischen Keramik wurde vor Projektbeginn allerdings etwas überschätzt. Die aus den unterschiedlichen apparativen Interessen der Projektteilnehmer des Paketantrages gespeisten Auswahlkriterien haben bisher nur zu einer geringen Zahl von Testsubstraten geführt. Einschränkend wirkte sich vor allem aus, dass nicht alle der angebotenen

Materialien in einer geeigneten Dimension und Qualität verfügbar sind, so dass die angedachte breitere Korrelationen innerhalb verschiedener Gefüge- und Festigkeitsparameter, nur schwer zu realisieren sein wird. Allerdings werden parallel zu den laufenden Untersuchungen weiterhin geeignete Substrate gesucht.

Problematisch im Hinblick auf die Umsetzung der geplanten Reihenuntersuchungen erwies sich auch die Tatsache, dass die Einzeluntersuchung mit der notwendigen Einstellung von Gleichgewichten einen hohen Zeitaufwand haben. Einzelmessungen über einen oder gar mehrere Tage waren/sind die Regel. Dieser Zeitbedarf ist inzwischen in die Planungen für die weiteren Versuche eingeflossen und führt zu einer eher tastend zielorientierten als breit streuenden Vorgehensweise.

Die beträchtlichen Schwierigkeiten bei der Probenfixierung im Dilatometer sind bisher nur teilweise gelöst. Da Ausblühungen auch auf der Oberfläche unter bestimmten Kristallisationsbedingungen zum typischen Erscheinungsbild gehören, innerhalb des Gefüges dann aber nicht wirksam werden, ist eine isolierte Erfassung der Materialdehnung unabhängig von diesen Ausblühungen ein wichtiger Zielpunkt der apparativen Weiterentwicklung im Projekt. Da bisher bei direkter Einspannung der Probe in die Apparatur aus den o. g. Gründen immer ein Ausblühen an den Auflagerpunkten unterdrückt werden musste, konnten nur eingeschränkte Kristallisationsbedingungen untersucht werden. Auch die gezielte Beeinflussung der Oberfläche zur Verhinderung der Kristallisation an dieser Fläche stellt letztlich eine eingeschränkte Untersuchungsbedingung dar. Zwar wurden mit diesen ersten Problemlösungen schon sehr interessante grundsätzliche Ergebnisse erzielt, es gilt aber den apparativen Aufbau in Bezug auf die Probenhalterung noch zu verbessern. Möglicherweise helfen hier Auflager, die in die Probe eingebettet werden und „Raum“ für die Ausblüherung lassen.

Die Untersuchungen speziell mit der Substrat-Salz-Kombination „Glassfritte / Magnesiumsulfat“ lassen bereits sehr interessante und wichtige Erkenntnisse zu. Die Wirkung der Kristallisation sowie der Wechsel der Hydratstufen in Bezug auf die Probenausdehnung kann jetzt visualisiert und in ihrer Dimension erfasst werden. Der beträchtliche Wechsel in Bezug auf Dehnung und Schrumpfung bei den unterschiedlichen Stadien (gerade bei Salzen mit verschiedenen Hydratstufen) stellt eine hohe Belastung für das Substrat dar, was die Ermüdung der Materials und dessen Zerfall erklärt.

Die bisherigen Untersuchungen lassen allerdings noch keine Detailaussagen zu. Es gilt zu klären, welche Zustände innerhalb der Probekörper während der Kristallisation vorliegen, um die recht komplexen Dilatometerergebnisse wirklich exakt erklären und verifizieren zu

können. Existieren Lösung und unterschiedliche Hydratstufen zum gleichen Zeitpunkt an unterschiedlichen Stellen der Probe (Innen- und Außenbereiche) und kommt es zur Wechselwirkung, was die Dilatometeruntersuchungen andeuten? Hier bewährt sich das Konzept des Paketantrages, bei dem die sich ergänzenden Partner mit ihren Untersuchungen aufeinander aufbauen können. Bei den Partnern in Bremen und Hamburg sind entsprechende Detailuntersuchungen angeregt. Auch die Frage der Teilbeiträge zur Längenänderung muss noch geklärt werden. Wird die Probe durch die dünne Salzschrift in der erfassten Längsachse (4 cm) gedehnt oder resultiert der Dehnbetrag nur aus der Materialdehnung an den Auflagerflächen. Wie groß sind die Beiträge in die unterschiedlichen Richtungen, die die Verformung der Probe beschreiben und damit einen Rückschluss auf die Belastung ermöglichen. Da mit den Dilatometeruntersuchungen nur der integrale Aspekt der Dehnung erfasst werden kann, wird hier die Verformungsmessung in Oldenburg weitergehende Rückschlüsse ermöglichen. Im Verlauf der eigenen Messungen soll allerdings versucht werden, durch eine Variation der Probelänge (Frage: gleiche Wirkung oder proportionale Wirkung) zumindest grobe Informationen zum Dehnbeitrag der unterschiedlichen Flächen zu erhalten und eventuell über Messuhren eine mehrdimensionale Erfassung der Dehnung zu verwirklichen.

Literatur

BLÖCHL, B., KIRCHNER, D. und STADLBAUER, E. (1998):
Die hygrische Dehnung von Baumberger Kalksandstein - tonmineralogische und gesteinsphysikalische Aspekte.
in: Die Steinskulpturen am Zentralbau des Jagdschlusses Clemenswerth/Emsland, Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen **15**, 46-53.

FLATT R.F. (2002):
Salt Damage in Porous Materials: How High Supersaturations are generated.
J. Gryst. Growth **242**, 434–454.

KIRCHNER, D. und WORCH, A. (1993):
Physikalische Vorgänge bei der Salzkristallisation.
Bautenschutz und Bausanierung, **7**, 101-103.