

**Anlage 4**  
**Arbeits- und Ergebnisbericht**  
**zum Teilvorhaben im Rahmen eines Paketantrages**

**Geschäftszeichen: STE915/2-1**

**Antragsteller:**

Dr. Michael Steiger  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6  
20146 Hamburg

**Thema:**

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

**Förderzeitraum:** 1. Aug. 2001 bis 31.7.2002

**Berichtszeitraum:** 1. Aug. 2001 bis 31.03.2002

## Zusammenfassung

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, 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 in die Gleichung integriert, die bei Kristallgrößen  $< \text{ca. } 0.1 \mu\text{m}$  zu berücksichtigen sind. Es resultiert eine erweiterte Gleichung für den Kristallisationsdruck. Ausgehend von dieser Gleichung konnte gezeigt werden, dass die vermeintlich auf einem grundlegend anderen Schadensmechanismus beruhende Gleichung von EVERETT bzw. von FITZNER und SNETHLAGE lediglich einen Spezialfall darstellt, der durch die hier abgeleitete 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.

## 1 Zielsetzung

Der Mechanismus des Phänomens Salzverwitterung ist bis heute unzureichend beschrieben. Basierend auf unterschiedlichen theoretischen Ansätzen zur Beschreibung des Phänomens existieren in der Literatur mehrere unterschiedliche Gleichungen zur Berechnung von Drücken, die sich bei Phasenumwandlungen in einem porösen Material aufbauen können. Ein kritischer Vergleich dieser theoretischen Ansätze steht noch immer aus und war ein erstes Ziel des Forschungsvorhabens.

Trotz der Defizite beim Verständnis des eigentlichen Schadensmechanismus ist das Phänomen Salzverwitterung in einer Vielzahl von Untersuchungen sowohl im Labor als auch an Objekten prinzipiell nachgewiesen. Die Interpretierbarkeit typischer Laborversuche, z.B. Salzsprengtests nach DIN, ASTM o.ä. bzw. daran angelehnten Experimenten leidet allerdings stark unter den erwähnten Defiziten hinsichtlich einer theoretischen Beschreibung der im Porenraum ablaufenden Prozesse. Zweites Ziel des Vorhabens war es deshalb, auf Grundlage verfügbarer thermodynamischer Daten von Phasenumwandlungsreaktionen die Voraussetzungen dafür zu schaffen, um typische Salzsprengversuche im Sinne der verschiedenen Theorien zum Schadensmechanismus interpretieren und um solche Experimente gezielt planen zu können.

Bei der Bearbeitung der zuletzt genannten Zielsetzung muss notgedrungen davon ausgegangen werden, dass die relevanten Phasengleichgewichte nicht durch die besonderen Bedingungen in einem porösen Material beeinflusst werden, da es praktisch keine experimentellen Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften von Salzen in porösen Systemen gibt. Letztes Teilziel des Vorhabens war deshalb die Verwendung der feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in porösen Materialien *in situ*.

## 2 Durchgeführte Arbeiten

Im Berichtszeitraum wurde das erste Teilziel des Vorhabens nahezu abgeschlossen. Basierend auf der Thermodynamik des Kristallwachstums unter Druck wurde eine theoretische Grundlage geschaffen, um verschiedene in der Literatur beschriebene Ansätze vergleichend zu bewerten. Es wurde eine Gleichung zur Berechnung von Kristallisationsdrücken abgeleitet und eingesetzt, um beispielhaft die bei typischen Sprengversuchen auftretenden Belastungen zu simulieren. Hierbei wurde insbesondere dem  $\text{MgSO}_4$  besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da bei den Projektpartnern mit diesem Salz aussichtsreiche Versuchsreihen begonnen wurden.

Die in der Arbeitsgruppe vorhandene Messkammer zur feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie wurde durch eine neue Feuchteregelung deutlich verbessert, so dass die instrumentellen Voraussetzungen für die geplanten Bestimmungen von Umwandlungsfeuchten von Salzen in einer porösen Matrix geschaffen werden konnten. Zur Überprüfung des Messverfahrens wurden Messungen von Deliqueszenz- und Hydratationsfeuchtigkeiten von  $\text{NaCl}$  bzw. verschiedener  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Hydrate durchgeführt.

Von besonderem Interesse war es, eine geeignete Methode zur Probenpräparation zu optimieren, um sicherzustellen, dass die betrachteten Phasenumwandlungen tatsächlich

im Porenraum stattfinden und nicht in Ausblühungen auf der Materialoberfläche. Diese Untersuchungen unter Verwendungen der Kryo-Trocknung wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Partner in Bremen durchgeführt.

Erste Anwendungen der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie konzentrierten sich auf die Frage möglicher kinetischer Einflüsse und ihre Abhängigkeit von der Porengröße. Entsprechende Untersuchungen der Deliqueszenz-Kinetik von NaCl wurden unter Verwendung von Glasfritten verschiedener Porenradienverteilungen durchgeführt. Untersuchungen zu einer möglichen Beeinflussung des Deliqueszenzgleichgewichtes von NaCl wurden im Berichtszeitraum begonnen.

### 3 Arbeitsergebnisse

#### 3.1 Berechnung von Kristallisationsdrücken

Die klassischen Experimente von BECKER und DAY (1905, 1916), TABER (1916) sowie CORRENS und STEINBORN (1939) haben belegt, dass Salzkristalle auch gegen einen äußeren Druck wachsen können. Dies ist die erste Voraussetzung dafür, dass wachsende Salzkristalle in einem porösen Gefüge Druck aufbauen können, der zur Zerstörung führen kann. Hieraus folgt unmittelbar als zweite grundlegende Voraussetzung, dass zwischen einem wachsenden Salzkristall und der begrenzenden Porenwand ein Lösungsfilm existieren muss, der Transport gelöster Ionen durch Diffusion in der Kontaktzone ermöglicht und auch unter Druck stabil ist. Nur unter dieser Voraussetzung kann der Salzkristall in der Kontaktzone wachsen, was unmittelbar Voraussetzung dafür ist, dass der wachsende Kristall Druck aufbaut.

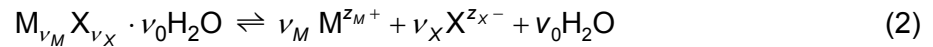
In der Literatur gibt es eine Reihe von Gleichungen, mit denen eine Berechnung des Druckes möglich sein soll. Beim Studium der Literatur fällt aber auf, dass in der Regel verschiedene Autoren die Arbeiten anderer Autoren entweder nicht zur Kenntnis genommen oder ignoriert haben. Dies hat dazu geführt, dass bis heute widersprüchliche Gleichungen verwendet werden. Teilweise wurden auch identische Gleichungen mehrfach abgeleitet, ohne dass die Autoren auf bereits veröffentlichte Arbeiten Bezug nehmen. Im Rahmen des Vorhabens wurde deshalb zunächst der Ableitung einer thermodynamisch konsistenten Gleichung für den Kristallisationsdruck gewidmet.

Ausgehend von einem Ausdruck für das chemische Potential  $\mu$  eines unter anisotroper Spannung stehenden Festkörpers (GIBBS 1961, KAMB 1961, LI *et al.* 1966, PATERSON 1973, DE BOER 1979) lässt sich folgende Gleichung für den Kristallisationsdruck eines Einzelsalzes ableiten:

$$\Delta p = \frac{\nu RT}{V_m} \left( \ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{\nu_0}{\nu} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) \quad (1)$$

Es ist  $\Delta p$  der Kristallisationsdruck,  $\nu$  die Anzahl der Ionen, die bei der Lösung des Salzes freigesetzt werden,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur, und  $V_m$  das Molvolumen des Salzes. Weiterhin ist  $m$  die Molalität der Salzlösung im Porenraum,  $m_0$  die Sättigungsmolalität des nicht unter Druck stehenden Kristalls,  $\gamma_{\pm}$  und  $\gamma_{\pm,0}$  sind die Aktivitätskoeffizienten bei den Konzentrationen  $m$  bzw.  $m_0$ . Bei Hydratsalzen ist weiterhin der letzte Term im

Klammerausdruck zu beachten. Hier sind  $a_w$  bzw.  $a_{w,0}$  die Wasseraktivitäten bei den Konzentrationen  $m$  bzw.  $m_0$ . Weiterhin ist  $\nu_0$  die Anzahl der Hydratwassermoleküle, die bei der Dissoziation des Salzes freigesetzt werden:



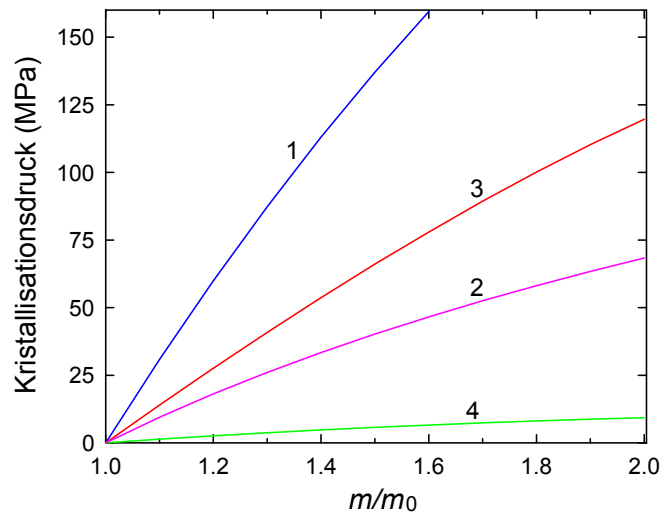
Gleichung (1) ähnelt in ihrer Form einer bereits von CORRENS und STEINBORN (1939) angegebenen Gleichung. Aber auch bei Vernachlässigung des nicht idealen Verhaltens wässriger Elektrolytlösungen weicht sie von deren Gleichung ab. Insbesondere haben CORRENS und STEINBORN (1939) den bei dissoziierenden Festkörpern auftretenden Faktor  $\nu$  in Gleichung (1) nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung von Kristallisationsdrücken, die in übersättigten Porenlösungen auftreten können, werden also realistische Annahmen über die erzielbaren Übersättigungen in Porenlösungen benötigt. In dieser Hinsicht wurden in der Literatur mehrfach unrealistische Annahmen getroffen, um hohe Kristallisationsdrücke zu berechnen. Beispielsweise geben WINKLER und SINGER (1972) Übersättigungen auf Grundlage der Molarität ( $c/c_0$ ) von bis zu 50-100 an, die vollkommen unrealistisch sind. Tatsächlich ist es aber schwierig, die in einem porösen Material erreichbaren Übersättigungen abzuschätzen. Als Obergrenze kann aber sicherlich die makroskopisch maximal erzielbare Übersättigung von Salzlösungen angesehen werden. Literaturdaten belegen, dass kaum Übersättigungen mit Werten für  $m/m_0$  größer ca. 2–5 erreichbar sind (vgl. TANG 1997).

Um Gleichung (1) zur Berechnung von Kristallisationsdrücken verwenden zu können, ist weiterhin die Kenntnis von Aktivitätskoeffizienten und Wasseraktivitäten in gesättigten und übersättigten Salzlösungen erforderlich. Die Wasseraktivität  $a_w$  einer Elektrolytlösung ist identisch mit der Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Lösung (STEIGER und DANNECKER 1995) und es gilt folgender Zusammenhang:

$$\ln a_w = -\phi \frac{M_w}{1000} \nu m \quad (3)$$

Hier ist  $M_w$  die Molmasse des Wassers,  $\phi$  ist der osmotische Koeffizient, der zusammen mit den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  die Abweichungen vom idealen Verhalten in Elektrolytlösungen beschreibt. Zur Berechnung von  $\phi$  und  $\gamma_{\pm}$  muss ein thermodynamisches Modell eingesetzt werden. Für die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Berechnungen wurde das Modell von PITZER (1991) verwendet. Eine Zusammenstellung der relevanten Gleichungen zur Berechnung der Eigenschaften von Lösungen reiner Salze findet sich im Anhang. Die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter für die wichtigsten bauschädlichen Salze und ihre Mischungen wird derzeit 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. Für die hier durchzuführenden Berechnungen von Kristallisationsdrücken konnte auf die in dem genannten Vorhaben bereits erarbeiteten Parametrisierungen der Pitzergleichungen zurückgegriffen werden.

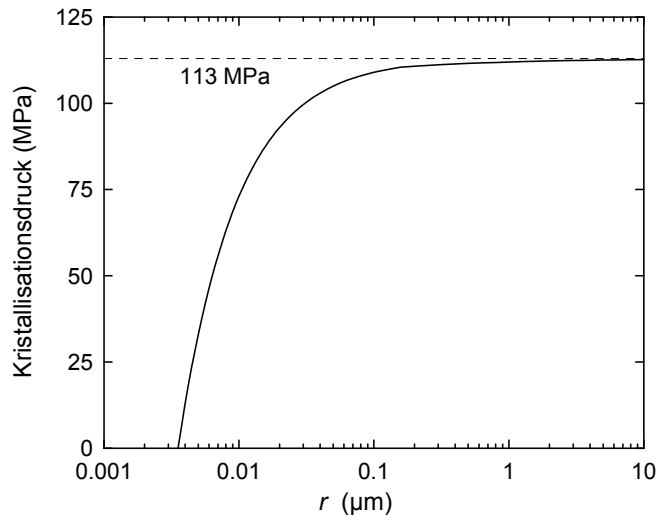


**Abb. 1** Kristallisationsdruck bei 25 °C in Abhängigkeit von der Übersättigung  $m/m_0$  für (1): NaCl, (2): NaNO<sub>3</sub>, (3): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und (4):Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O

Die unter Verwendung dieser Gleichungen berechneten Aktivitätskoeffizienten und Wasseraktivitäten wurden in Verbindung mit Gleichung (1) benutzt, um Kristallisationsdrücke in Abhängigkeit von der Übersättigung der Porenlösung zu berechnen. Die Ergebnisse für einige Salze sind in Abb. 1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein wachsender Salzkristall auch bei weitaus realistischeren Übersättigungen als von WINKLER und SINGER (1972) verwendet bereits einen erheblichen Druck aufbauen kann. Typische Zugfestigkeiten von Sandsteinen übersteigen selten Werte von ca. 10 MPa, so dass davon auszugehen ist, dass unter durchaus realistischen Übersättigungen bereits schadensrelevante Spannungen im Gefüge eines porösen Materials aufgebaut werden können.

Neben dem Einfluss der Übersättigung der Porenlösung müssen auch Einflüsse der Porengeometrie und die resultierende Beeinflussung der Kristallgeometrie berücksichtigt werden. Im porösen Gefüge sind Kristallgeometrie und vor allem Kristallgröße durch die poröse Matrix limitiert. Dies führt dazu, dass Grenzflächenenergien bei der thermodynamischen Analyse zu berücksichtigen sind. Einem Vorschlag von EVERETT (1961) folgend haben FITZNER und SNETHLAGE (1982) eine Gleichung vorgestellt, die die Berechnung von Kristallisationsdrücken als Folge von Größeneffekten erlaubt. Nach ihren Vorstellungen wachsen Salzkristalle vorzugsweise in großen Poren und erzeugen dabei einen Druck, der umso größer ist, je ausgeprägter der Größenunterschied dieser Pore und der benachbarten sehr viel kleineren Poren ist.

Dieser Ansatz fand in der Literatur schnell Zustimmung, einerseits sicherlich deshalb, weil die Vorstellung, dass die Porengröße sich auf den Kristallisationsdruck auswirken muss, einleuchtend erschien. Zum anderen weist die Theorie den scheinbaren Vorteil auf, dass keine übersättigten Lösungen postuliert werden mussten. Tatsächlich gilt Gleichung (1) strenggenommen nur für Kristalle, die so groß sind, dass Grenzflächeneffekte vernachlässigt werden können ( $> ca. 0.1-1 \mu m$ ). Es ist aber möglich, bei der Ableitung von Gleichung (1) Grenzflächeneffekte zu berücksichtigen, so dass man Größeneinflüsse auf den Kristallisationsdruck berechnen kann. Für den Einfluss der Kristallgröße auf den Kristallisationsdruck ergibt sich folgende Gleichung:



**Abb. 2** Kristallisationsdruck von NaCl in Abhängigkeit von der Kristallgröße bei 25 °C und einer Übersättigung von  $m/m_0=1.4$ , zur Berechnung wurden  $V_m = 27.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $\gamma_{cl} = 0.2 \text{ J m}^{-2}$  (vgl. ADAMSON und GAST 1996) verwendet

$$\Delta p = \frac{\nu RT}{V_m} \left( \ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{\nu_0}{\nu} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) - \gamma_{cl} \frac{dA}{dV} \quad (4)$$

Hier ist  $\gamma_{cl}$  die Oberflächenspannung des kleinen Kristalls,  $A$  und  $V$  sind die Oberfläche und das Volumen des Kristalls. Unter der Annahme kugelförmiger Geometrie lässt sich der größenabhängige Kristallisationsdruck berechnen. Für eine Übersättigung von  $m/m_0=1.4$  sind Ergebnisse für NaCl beispielhaft in Abb. 2 dargestellt.

Der maximale Kristallisationsdruck bei dieser Übersättigung beträgt  $\Delta p=113 \text{ MPa}$ . Die kleinste Kristallgröße, die bei dieser Konzentration gerade existieren kann, ist durch  $r=3.5 \text{ nm}$  gegeben. Ein Kristall dieser Größe kann keinen Kristallisationsdruck ausüben. Mit zunehmender Kristallgröße nähert sich der Kristallisationsdruck dem Maximalwert an. Man sieht, dass Größeneffekte erst bei Radien  $<0.1 \text{ } \mu\text{m}$  eine Rolle spielen.

Betrachtet man zwei verschiedene kugelförmige Kristalle unterschiedlicher Größe im Gleichgewicht mit einer Porenlösung, dann lässt sich ausgehend von Gleichung (4) die von EVERETT (1961) bzw. FITZNER und SNETHLAGE (1982) verwendete Young–Laplace–Gleichung für den Kristallisationsdruck ableiten. Das bedeutet, dass die beiden vermeintlich unterschiedlichen Ansätze zur Berechnung von Kristallisationsdrücken äquivalent sind. Es handelt sich also nicht um unterschiedliche Schadensmechanismen, sondern die Gleichung von FITZNER und SNETHLAGE (1982) beschreibt lediglich einen Spezialfall der allgemeineren Gleichung (4).

### 3.2 Versuchsbedingungen bei Salzsprengversuchen

Bei der Betrachtung von Abb. 1 fällt auf, dass die Fähigkeit der verschiedenen dargestellten Salze zum Aufbau von Druck nicht mit den Erfahrungen hinsichtlich ihrer Wirksamkeit bei typischen Salzsprengversuchen im Labor übereinstimmt. Beispielsweise gilt Natriumsulfat bei solchen Experimenten als weitaus wirksamer als Natriumchlorid (vgl. GOUDIE

und VILES 1997, Kap. 4). Demgegenüber kann bei gleichem Konzentrationsverhältnis  $m/m_0$  Natriumchlorid einen deutlich höheren Druck aufbauen. Dies veranschaulicht, dass der nach Gleichung (1) berechnete Kristallisationsdruck lediglich einen maximalen Druck repräsentiert, der sich für ein gegebenes Übersättigungsverhältnis einstellt. Bei praktischen Experimenten ist deshalb immer die Frage zu stellen, unter welchen Bedingungen sich eine ausreichend große Übersättigung in einer Porenlösung einstellen kann.

Die üblicherweise verwendeten Vorgehensweisen bei Salzsprengversuchen lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- Sprengversuche in Anlehnung an DIN (analog auch ASTM)
- Verdunstungsversuche mit kapillarem Saugen von unten
- Versuche mit zyklischer Variation von Luftfeuchtigkeit (evtl. auch Temperatur)

Bei den beiden zuletzt genannten Vorgehensweisen entsteht eine übersättigte Porenlösung durch Verdunstung. Das erreichbare Ausmaß an Übersättigung ist also zunächst abhängig von der Verdunstungsrate, daneben ist aber die Kristallisationsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung. Bei hoher Kristallisationsrate kann eine Übersättigung der Porenlösung nicht lange aufrecht erhalten werden. Während man die Verdunstungsrate durch einen geeigneten Versuchsaufbau in der gewünschten Richtung beeinflussen kann, ist über Kristallisationsraten in einem Porenraum praktisch nichts bekannt. Es ist deshalb bei Verdunstungsexperimenten nicht möglich, Salzsprengversuche so zu planen, dass gezielt auf die Übersättigung der Porenlösung Einfluss genommen wird.

Salzsprengversuche nach DIN, ASTM oder British Standard, teilweise auch in leicht abgewandelter Form, sind die am weitesten verbreiteten Vorgehensweisen bei Laborversuchen zur Salzverwitterung. Bei diesen Versuchen werden poröse Körper mit einer Salzlösung mittlerer Konzentration getränkt und anschließend bei hoher Temperatur (z.B. 100 °C) getrocknet. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Prüfkörper erneut mit der Salzlösung getränkt und der Zyklus wiederholt sich. Bei dieser Vorgehensweise kommt es zunächst zu einer mechanischen Belastung durch Kristallwachstum während der Trocknungsphase (bei erhöhter Temperatur), wenn das Wasser verdunstet.

Daneben kommt es bei einigen Salzen *zusätzlich* zu einer Belastung während der Tränkung. Dies ist dann der Fall, wenn sich bei Trocknung unter erhöhter Temperatur eine Phase bildet, die bei Raumtemperatur metastabil ist, also beispielsweise dann, wenn Salze verschiedene Hydrate bilden. Wird beispielsweise ein mit einer Natriumsulfatlösung getränkter Prüfkörper bei hoher Temperatur getrocknet, so kristallisiert  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Thenardit) aus. Bei Abkühlung auf Raumtemperatur und erneuter Tränkung mit einer Natriumsulfatlösung kommt es zur Hydratation zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Mirabilit), denn in Gegenwart einer wässrigen Lösung ist Thenardit nicht stabil. Der Mechanismus der Hydratation ist eindeutig ein Lösungs-/Kristallisationsmechanismus. Durch Lösung von Thenardit entsteht dabei intermediär eine bezüglich Mirabilit deutlich übersättigte Lösung. Der eigentlich schädigende Prozess ist deshalb die Kristallisation von Mirabilit aus einer übersättigten Lösung und nicht wie vielfach vermutet die Volumenausdehnung bei der Hydratation (tatsächlich findet bei dieser Reaktion überhaupt keine Volumenausdehnung statt). Auf die Bedeutung der Bildung einer stark übersättigten Lösung bei Tränkung und ihre Bedeutung für den Schadensmechanismus haben erstmals CHATTERJI und JENSEN (1989) hingewiesen. Eine



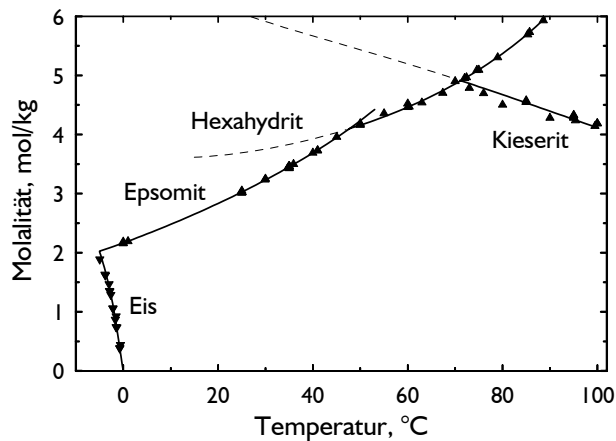


Abb. 3 Löslichkeiten im System  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

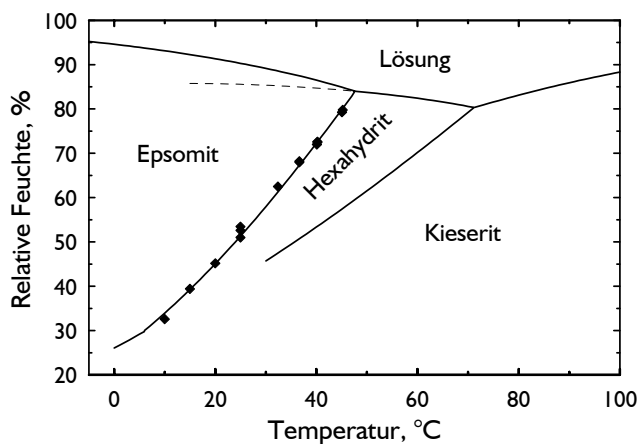


Abb. 4 RH-T-Phasendiagramm von  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

ausführliche Diskussion findet sich auch bei FLATT (2002). Auf dieser Grundlage lässt sich also die deutlich höhere Wirksamkeit von Natriumsulfat im Vergleich zu Natriumchlorid verstehen.

Auch die Reaktionen des im Rahmen des Vorhabens bei den Partnern in Bochum, Oldenburg und Bremen verwendeten Magnesiumsulfats lassen sich auf dieser Grundlage verstehen. In Abb. 3 und Abb. 4 sind zur Veranschaulichung die Löslichkeiten und das RH-T-Phasendiagramm des Systems  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  graphisch dargestellt. Führt man einen an DIN angelehnten Sprengversuch durch, dann liegt unter Gleichgewichtsbedingungen nach der Trocknung Kieserit ( $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) vor. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und erneuter Tränkung wird sich Kieserit entsprechend seiner Löslichkeit auflösen, so dass die resultierende Porenlösung eine Konzentration von ca.  $6 \text{ mol kg}^{-1}$  aufweist. Eine solche Lösung ist bezüglich Epsomit ( $\text{MgSO}_4\text{-7H}_2\text{O}$ ) weit übersättigt, so dass beim Kristallwachstum von Epsomit, sofern die wachsenden Kristalle auf Hindernisse stoßen, mit erheblichen Belastungen zu rechnen ist. Die bei der Auflösung von Kieserit entstehende Lösung ist weiterhin auch bezüglich Hexahydrit ( $\text{MgSO}_4\text{-6H}_2\text{O}$ ) weit übersättigt, so dass neben Epsomit auch Hexahydrit auskristallisieren und zum Aufbau einer Gefügebelastung führen kann.

Die Verwendung anderer Salzsyste-me und Versuchsbedingungen zur gezielten Einstellung von Übersättigungen, auch unter Einbeziehung von Salzgemischen, wird derzeit durch rechnerische Simulation von Phasengleichgewichten geprüft.

### **3.3 Experimente zur *in situ*-Verfolgung von Phasenumwandlungsreaktionen in porösen Materialien mittels feuchtekontrollierter Röntgendiffraktometrie**

Die feuchtekontrollierte Röntgendiffraktometrie ist eine geeignete Methode, um die Phasenumwandlungen von Salzen und ihrer Gemische zu untersuchen. Zur Beobachtung der Phasenumwandlung der Salze in einem porösen Material wurden Glasfilter als Substrat ausgewählt. Die Glasfilter weisen im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe auf, so dass die Intensitäten aller Reflexe der Salze im Verlauf der Phasenumwandlung ungestört vom Substrat beobachtet werden können. Aufgrund der Geometrie der Probenhalter in der Feuchtekammer und dem bekannten Porendurchmesser wurden Glasfilter VitraPor® der Fa. ROBU der Porositätsklassen 2 bis 5 mit 20 mm Durchmesser und ca. 2,4 – 3,15 mm Stärke eingesetzt. Zusätzlich wurden Korundscheiben mit ca. 23,5 mm Durchmesser und ca. 3,6 mm Stärke verwendet, die vom Projektpartner in Bochum zur Verfügung gestellt wurden. In Tab. 1 sind die Mediane der Porendurchmesser der Materialien angegeben.

#### **3.3.1 Versuche zur Beladung poröser Materialien**

Nach bisherigen Erfahrungen kristallisieren Salze bei einer Trocknung von getränkten porösen Materialien unter Raumluftbedingungen überwiegend an der Oberfläche aus. Die Durchführung von Versuchen zur Beladung poröser Materialien mit beschleunigten Trocknungsverfahren war notwendig, um die Kristallisation der Salze in den Porenräumen sicherzustellen. Tiefenprofile, die mittels Laserablations-ICP-Massenpektrometrie (LA-ICP-MS) erstellt wurden, dienten dem Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Beladung der Substrate. Die Ablation der Glasfritten erfolgte mit einem IR-Laser.

Die Substrate wurden zunächst mit bidestilliertem Wasser mehrfach gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Tränkung wurden gesättigte Lösungen verwendet. Zur Anwendung kam die Trocknung im Exsikkator unter einem trockenen Pressluftstrom, das Einfrieren der Substrate in flüssigem Stickstoff mit Trocknung unter Membranpumpenvakuum und die Gefriertrocknung mit festem Stickstoff. Die Gefriertrocknung wurde beim Partner IWT in Bremen durchgeführt. Bei den im Pressluftstrom getrockneten Substraten bildete sich eine Salzkruste an der Oberfläche, so dass sich weitere Untersuchungen mit der LA-ICP-MS erübrigten.

Die Laserablation erfolgte durch flächiges Abtragen des Materials, dabei dringt der Laser schrittweise in die Tiefe der Glasfilter ein. Das verdampfte Material wird in einem Argonstrom durch einen Schlauch in das induktiv gekoppelte Argonplasma (ICP) transportiert. Nach Ionisation im ICP werden die Ionen der Elemente im Massenspektrometer detektiert. Die Ablation erfolgt durch ein Plasma, das im Focus der IR-Laserstrahlung erzeugt wird. In der Zeit, die zur Ausbildung eines stabilen Plasmas benötigt wird, steigen die Signalintensitäten der Elemente langsam an. Durch diesen durch das amorphe Material verursachten Effekt ist die Natriumsignalintensität an der Oberfläche verringert.

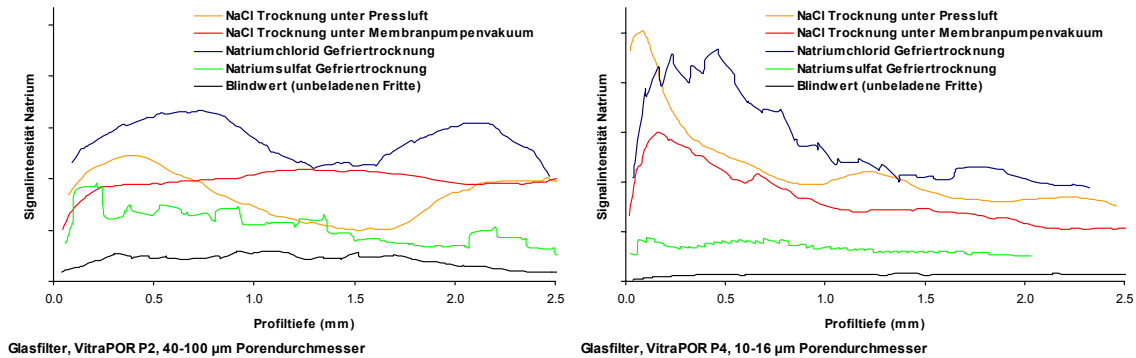
**Tab. 1** Mediane der Porendurchmesser

<b>Substrat</b>	<b>Kurzbezeichnung</b>	<b>Mediane der Porendurchmesser (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
VitraPor P2	G2	70
VitraPor P3	G3	28
VitraPor P4	G4	13
VitraPor P5	G5	1.3
Korund	K	10.4

Die Laserenergie musste für die unterschiedlichen Porositätsklassen variiert werden, um eine Abtragung des Materials zu erreichen. Eine Laserablation des Korunds in die Tiefe gelang mit dem zur Verfügung stehenden IR-Laser nicht. Die Natriumsignalintensitäten wurden gegen die Profiltiefe der Glasfilter aufgetragen. In Abb. 5 sind die Tiefenprofile der verschiedenen Trocknungsverfahren am Beispiel der Glasfilter VitraPorP2 und VitraPorP4 dargestellt.

Die Profile der salzbeladenen Glasfilter der Porositätsklassen 3–5 zeigen eine Anreicherung des Natriumchlorids zwischen der Oberfläche und ca. 0.2 mm Tiefe. Das Maximum der Signalintensität des Natriums verschiebt sich mit sinkendem Porendurchmesser in Richtung Oberfläche. Ausnahme bildet der Glasfilter VitraPor P2 mit dem größten Porendurchmesser, die Tiefenprofile zeigen hier keine ausgeprägten Maxima, das Trocknungsverfahren hat keinen Einfluss auf die Verteilung des Salzes. Auf der rechten Seite der Abb. 5 zeigt sich am Beispiel der Tiefenprofile des Glasfilters VitraPor P4 der Einfluss des Trocknungsverfahrens auf die Natriumchloridverteilung. Die Salzanreicherungszone des unter Pressluft getrockneten Glasfilters (orange Kurve) ist am schmalsten das Maximum befindet sich nahe der Oberfläche. Das Tiefenprofil des mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen und unter Membranpumpenvakuum getrockneten Glasfilters (rote Kurve) zeigt eine etwas breitere Anreicherungszone, das Maximum liegt tiefer unter der Oberfläche. Durch die Gefriertrocknung mit festem Stickstoff (blaue Kurve) wird die Anreicherungszone stärker verbreitert, das Maximum wird weiter in die Tiefe des Filters verschoben. Natriumsulfat (grüne Kurve) wurde in den Glasfiltern aller Porositätsklassen gleichmäßig über die gesamte Tiefe verteilt vorgefunden.

Die Salzverteilung innerhalb einer beladenen Fritte ist offensichtlich von verschiedenen Faktoren abhängig. Das Salz, die Porengröße sowie das Trocknungsverfahren beeinflussen die Gestalt der Tiefenprofile. Bei allen Trocknungsmethoden konnte eine Beladung der Fritte in der Tiefe festgestellt werden. Zur Vermeidung oberflächlicher Salzausblühungen ist von einer Trocknung unter Pressluft abzuraten. Zur Herstellung von Substraten mit einer möglichst breiten Anreicherungszone in der Tiefe empfiehlt sich die Methode der Gefriertrocknung mit festem Stickstoff, dabei wird gewährleistet, dass eine ausreichende Salzmenge in den Porenräumen kristallisiert und somit Phasenumwandlungen der Salze in porösen Systemen beobachtet werden können.



**Abb. 5** Tiefenprofile salzbeladener Glasfritten

### 3.3.2 Röntgendiffraktometrische *in situ*-Verfolgung von Phasengleichgewichten

Die Messungen erfolgten an einem Röntgenpulverdiffraktometer D5000 der Fa. SIEMENS im  $\Theta/2\Theta$ -Betrieb, das zusätzlich mit einer Feuchteammer ausgestattet ist. Deliquescenzvorgänge des NaCl wurden zeitaufgelöst gemessen. Für die Messungen ohne Porenräume wurde gemörseretes NaCl der Fa. MERCK in p.A.-Qualität mit einer Korngröße zwischen 10 und 40  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

Die Untersuchung der Deliquescenz von NaCl erfolgt auf Grundlage einer thermodynamischen Betrachtung von Phasengleichgewichten. GIBBS hat eine allgemeine Beziehung zwischen dem Freiheitsgrad  $F$ , der Anzahl der Komponenten  $C$  und der Anzahl der Phasen  $P$  eines Systems angegeben (vgl. GIBBS 1961, MULLINS 1993):

$$F = C + 2 - P \quad (5)$$

Am Deliquescenzpunkt besteht ein System aus 3 Phasen. Es liegen die kristalline Phase, die Lösung und die Gasphase im Gleichgewicht vor. Betrachtet man ein reines Salz, so liegen zwei Komponenten, das Salz und Wasser vor. Der Freiheitsgrad  $F$  dieses Systems ist bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gleich Null, das System ist invariant. Die Variablen Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösung können sich nicht ändern, solange die Anzahl der Phasen gleich bleibt. Wenn also Temperatur, Druck und Zusammensetzung konstant gehalten werden, dann kann sich keine der Phasen vollständig auflösen. Die Zusammensetzung ist über das chemische Potential des Wasser in der Gasphase mit der relativen Luftfeuchte verknüpft.

Auf Grund dieser Überlegung wissen wir, dass bei genau eingestellter Deliquescenzfeuchte NaCl nicht vollständig gelöst wird. Erst beim Überschreiten der Deliquescenzfeuchte löst sich das Salz vollständig. Die Zeit  $t_U$  bis zur vollständigen Lösung des Salzes wird von der Kinetik der Deliquescenzreaktion, die im nächsten Kapitel noch näher betrachtet wird, bestimmt. Die Annahme, dass die Zeit  $t_U$ , die zur vollständigen Auflösung des Kristallgitters benötigt wird, kleiner sein sollte, je größer die Überschreitung der Deliquescenzfeuchte bei einer Änderung der Luftfeuchte in der Umgebungsluft ist, wurde durch Messungen bestätigt. Die Deliquescenz des Salzes, ausgelöst durch eine sprunghafte Änderung der Luftfeuchte in der Probenkammer, wurde durch zeitaufgelöste Messungen verfolgt. Während eines Deliquescenzvorganges wurde die relative Luftfeuchte in der Probenkammer konstant gehalten. Die vollständige Abwesenheit von Kristallreflexen

in den Diffraktogrammen, diente als objektives Kriterium zur Bestimmung der Zeit  $t_U$ . Eine Auftragung der relativen Luftfeuchte  $rF$  in der Feuchtkammer gegen die Zeit  $t_U$ , wie in Abb. 6 zu sehen, zeigt einen exponentiellen Zusammenhang zwischen den Größen, der durch folgende Funktion mathematisch beschrieben wird.

$$rF = C \exp\left(\frac{a}{t_U}\right) \quad (6)$$

Wie oben diskutiert, löst sich ein Salz im Grenzfall  $t_U = \infty$  nicht vollständig. Die relative Luftfeuchtigkeit  $rF$  ist in diesem Fall gleich der Konstanten  $C$  in Gleichung (6) und demnach als die gesuchte Deliqueszenzfeuchte  $rF_U$  zu interpretieren. Die empirische Funktion lässt sich durch Logarithmieren linearisieren und die gesuchte Umwandlungsfeuchte kann, wie in Abb. 6 dargestellt, durch Extrapolation ermittelt werden.

$$\ln(rF) = \frac{a}{t_U} + \ln(rF_U) \quad (7)$$

In Tab. 2 sind die bislang nach dieser Methodik bestimmten Phasenumwandlungsfeuchten aufgeführt. Für die extrapolierte Deliqueszenzfeuchtigkeit von NaCl ergibt sich beispielsweise ein Wert von  $75.4 \pm 0.7$  rF% rF, der hervorragend mit den besten Literaturdaten übereinstimmt. Die Untersuchung des Hydratationsgleichgewichtes von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  belegt, dass die Methode auch zur Untersuchung von Hydratations-Dehydratations-Gleichgewichten verwendet werden kann.

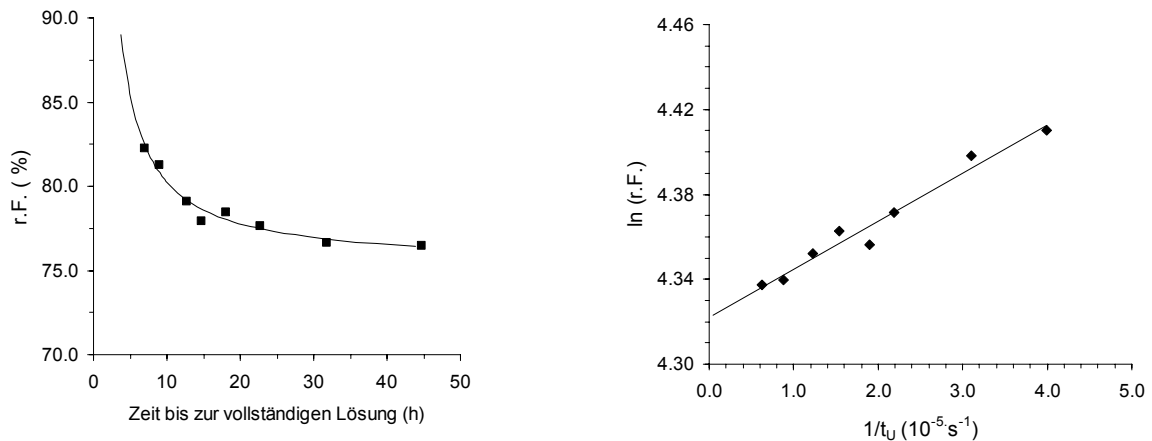
Die Methode der Extrapolation bietet also die Möglichkeit auch Gleichgewichtsfeuchten von Salze in porösen Materialien mit hoher Richtigkeit und guter Präzision zu bestimmen. Entsprechende Untersuchungen unter Verwendung der Glasfritten am Beispiel der Deliqueszenzfeuchte von NaCl und der Hydratationsfeuchte von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sind in Vorbereitung. Die Verwendung von Glasfritten unterschiedlicher Porositäten ermöglicht es, den Einfluss der Porengröße auf Phasenumwandlungsfeuchten zu ermitteln.

Die Bestimmung der Gleichgewichtsfeuchten in den Porenräumen der Glasfritten unterschiedlicher Porositäten, am Beispiel der Deliqueszenzfeuchte von NaCl und der Hydratationsfeuchte von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  stehen noch aus.

**Tab. 2** Phasenumwandlungspunkte bei 298.2 K mittels Extrapolation bestimmt.

<b>Phasenumwandlung</b>	<b><math>rF_U</math></b> (berechnet)	<b><math>rF_U</math></b> (Literatur)
Deliqueszenz NaCl	$75.4 \pm 0.7$	$75.3^{(1)}$
Deliqueszenz $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$50.8 \pm 0.7$	$50.5^{(2)}$
Hydratation $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$10.2 \pm 0.3$	$9.3^{(2)}$

<sup>(1)</sup>GREENSPAN L. (1977), <sup>(2)</sup>EWING W.W. (1927)



**Abb. 6** Feuchteabhängige Deliquescenz von 100 mg NaCl bei 298.2 K.

### 3.3.3 Kinetische Betrachtung zeitaufgelöster Phasenumwandlungen

Die Zeitdauer einer vollständigen Phasenumwandlung ist, wie im vorherigen Kapitel erläutert, von der Luftfeuchte abhängig. Zum Vergleich der Kinetik von Phasenumwandlungsreaktionen ist es also notwendig die relative Luftfeuchte in der Probenkammer reproduzierbar einstellen zu können. Erste Messungen haben gezeigt, dass die bisher verwendete Steuerung in dieser Hinsicht verbesserungswürdig war. Nach Ersatz dieser Steuerung der thermischen Massendurchflussregler durch eine echte Regelung unter Verwendung der Software LabView (NATIONAL INSTRUMENTS), lässt sich die Luftfeuchtigkeit in der Kammer mit einer Präzision von  $\pm 1\%$  rF einstellen.

Die Kinetik der Deliquescenz von NaCl wurde bei 78% rF und 298.2 K verfolgt. Zur Auswertung wurden die integrierten Reflexflächenintensitäten aller Reflexe in einem Winkelbereich von 25-70  $2\theta$  herangezogen. Vor jeder Messung wurde die Probe auf 40% rF equilibriert. Die Intensitäten der equilibrierten Proben wurden als Umsatz  $\alpha = 0$ , die Intensitäten der Diffraktogramme bei vollständiger Abwesenheit von Reflexen wurden als  $\alpha = 1$  definiert. Unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Masse und Reflexflächenintensität kann über den gesamten Reaktionsverlaufverlauf der Umsatz berechnet werden. Kritisch ist das Kippen des Probentellers im Diffraktometer mit  $\Theta/2\Theta$ -Betrieb. Es führt zu einer schlechten Präzision der Umsatzwerte in der Nähe von  $\alpha = 1$ . Die Standardabweichung von 10 Wiederholungsmessungen bei vollständiger Abwesenheit von Reflexen in der Probe liegt zwischen 10% und 25%. Die Standardabweichung ist nicht über den gesamten Reaktionsverlauf gleich. Bei  $\alpha = 0$  liegt eine Standardabweichung zwischen 2% und 3.5% vor. In den Umsatzbereichen, in denen die Kristalle in der Lösung auf den Probentellern schwimmen, ist mit einer Standardabweichung  $>25\%$  zu rechnen.

Zur Auswertung der Umsatz-Zeit-Kurven wurde die Avrami-Erofe`ev-Gleichung verwendet (BROWN *et al.* 1980). Diese üblicherweise zur Beschreibung der Kinetik von Festkörperreaktionen eingesetzte Gleichung benutzt folgenden funktionalen Zusammenhang zwischen Zeit und Umsatz:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt_{red} \quad (8)$$

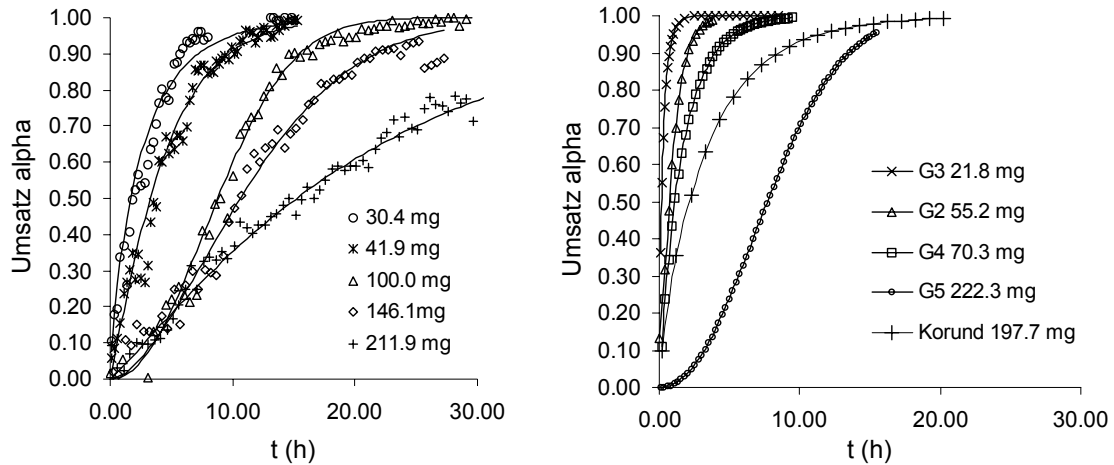
Einer Empfehlung von JONES *et al.* (1975) folgend wurden die reduzierten Zeiten  $t_{red} = t/t_{0.5}$  zur Auswertung herangezogen, um Fehler bei der Bestimmung der Induktionsphase zu vermeiden. Die Halbwertszeit  $t_{0.5}$  ist bei  $\alpha = 0.5$  erreicht. Nach Linearisierung von Gleichung (8) und Einsetzen der  $\alpha/t_{red}$ -Wertepaare können die Konstanten  $n$  und  $k$  bestimmt werden. Für die Auswertung wurden lediglich Wertepaare im Umsatzbereich von  $\alpha = 0.1 < \alpha < 0.9$  berücksichtigt.

Bei Festphasenreaktionen wird  $n$  häufig zur Entscheidung herangezogen, nach welchem Mechanismus eine Reaktion abläuft. Diese Vorgehensweise wird hier nicht verwendet, da es sich bei der Deliqueszenz nicht um eine reine Festphasenreaktion handelt. In Tab. 3 sind für die durchgeführten Experimente die eingesetzten Massen an NaCl sowie die Avrami-Erofe'ev Koeffizienten  $n$  und  $k$  aufgelistet. Zwischen den Koeffizienten  $k$  und den Massen konnte kein funktionaler Zusammenhang festgestellt werden. Der Mittelwert von  $k$  der Messungen ohne Porenraum beträgt  $0.760 \pm 0.049$ . Eine signifikante Erniedrigung des Koeffizienten konnte bei den Glasfritten der Porositätsklassen 2 und 3 sowie bei Korund festgestellt werden. Bei den Porositätsklassen 4 und 5 ist eine leichte Erhöhung von  $k$  festzustellen, die aber im Rahmen der Standardabweichungen liegt.

Die Umsatz-Zeit-Diagramme sind in Abb. 7 dargestellt. Links sind die experimentellen Daten der zeitaufgelösten Deliqueszenz von NaCl ohne Porenraum sowie die daran angepassten Kurven eingezeichnet. Im rechten Diagramm sind lediglich die Avrami-Erofe'ev-Kurven mit den Koeffizienten aus Tab. 3 dargestellt. Die röntgendiffraktometrische *in situ*-Verfolgung der Deliqueszenz von NaCl in den Porenräumen der Glasfritten zeigt keinen Einfluss auf die Kurvenform und somit auf den Mechanismus der Lösungsreaktion durch die Porenräume. Erstaunlicherweise sind die Deliqueszenzreaktionen in den Porenräumen eindeutig beschleunigt gegenüber denen ohne Porenraum.

**Tab. 3** Avrami-Erofe'ev Koeffizienten der beobachteten Deliqueszenzverläufe.

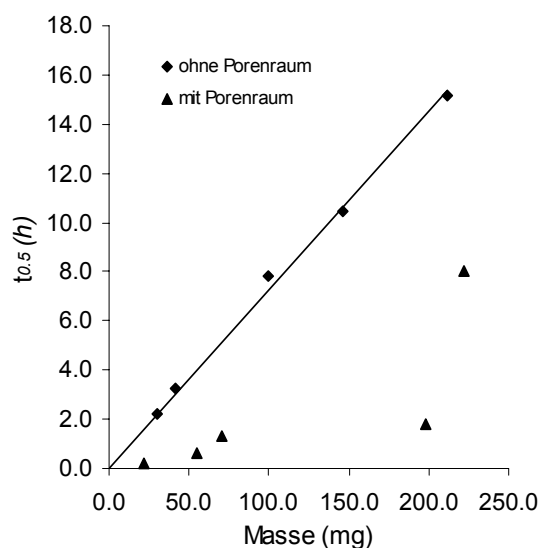
Substrat	Salzmasse (mg)	$n$	$k$
Messungen ohne Porenraum	211.9	1.11	0.716
	146.1	1.69	0.790
	100.0	2.11	0.748
	41.9	1.10	0.717
	30.4	0.93	0.830
G2	55.2	1.12	0.648
G3	21.8	0.82	0.657
G4	70.3	0.94	0.800
G5	222.3	2.06	0.854
K	197.7	0.87	0.568



**Abb. 7** Umsatz-Zeit-Kurven für die Deliquescenz verschiedener Massen von NaCl bei 298.2 K und 78% rF; links ohne Einfluss eines Porenraumes, rechts in verschiedenen porösen Materialien.

In Abb. 8 sind die Halbwertszeiten der Umsatz-Zeit-Kurven gegen die Massen aufgetragen. Die Halbwertszeiten der Deliquescenzreaktionen mit Porenräumen sind deutlich erniedrigt gegenüber denen ohne Porenraum. Die Regression der Halbwertszeiten aus den Umsatz-Zeit-Kurven ohne Porenraum mit den eingesetzten Massen an Salz ergibt eine Gerade durch den Ursprung, der Korrelationskoeffizient beträgt 0.999.

Die Beschleunigung ist ein Hinweis auf eine Erniedrigung der Deliquescenzfeuchte von NaCl durch die Porenräume, sie lässt sich dahingehend interpretieren, dass die Deliquescenzfeuchte bei 78% rF stärker überschritten ist und somit die Deliquescenz weniger Zeit in Anspruch nimmt. Kinetische Untersuchungen der Hydratation von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , als Beispiel für eine reine Festphasenreaktion, stehen noch aus. Zu überprüfen ist, ob nicht nur die Geschwindigkeit des Phasenwechsels bei einer reinen Festkörperreaktion durch die Porenräume erhöht wird, sondern auch ob der Reaktionsmechanismus, der sich in der Form der Umsatz-Zeit-Kurven ausdrückt, beeinflusst wird.



**Abb. 8** Halbwertszeiten der Deliquescenzreaktion von NaCl bei 78 % rF und 298.2 K.



## Literatur

- ADAMSON A.W. und GAST A.P. (1996) *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, New York.
- BECKER G.F. und DAY A.L. (1916) A Note on the Linear Force of Growing Crystals. *J. Geol.* **24**, 313–333.
- 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.
- CHATTERJI S., JENSEN (1989) Efflorescence and Breakdown of Building Materials. *Nordic Concrete Res.* **8**, 56–61.
- CORRENS C.W. und STEINBORN W. (1939) Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Z. Krist.* **A101**, 117–133.
- DE BOER R.B. (1977) On the Thermodynamics of Pressure Solution—Interaction Between Chemical and Mechanical Forces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 249–256.
- 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.F. (2002): Salt Damage in Porous Materials: How High Supersaturations are Generated. *J. Gryst. Growth* **242**, 434–454.
- GIBBS J.W. (1961) *The Scientific Papers of J. W. Gibbs. Vol. I. Thermodynamics*. Dover Publications, New York.
- GOUDIE A. und VILES H. (1997) *Salt Weathering Hazards*. John Wiley & Sons, Chichester.
- GREENSPAN L. (1977): Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **81A**, 89–96.
- JONES L.F., DOLLIMORE D., NICKLIN T. (1975): Comparison of Experimental Kinetic Decomposition Data with Master Data Using a Linear Plot Method. *Thermochim. Acta* **13**, 240–245.
- KAMB W.B. (1961) Thermodynamic Theory of Nonhydrostatically Stressed Solids. *J. Geophys. Res.* **66**, 259–271.
- LI J.C.M., ORIANI R.A., DARKEN L.S. (1966) The Thermodynamics of Stressed Solids. *Z. Phys. Chem. NF* **49**, 271–290.
- MULLINS J.W., *Crystallization*. Butterworth–Heinemann, Oxford Third Edition 1993, 128 f.f.
- PATERSON M.S. (1973) Nonhydrostatic Thermodynamics and its Geologic Application. *Rev. Geophys. Space Phys.* **11**, 355–389.
- 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.
- STEIGER M. und DANNECKER W. (1995) Hygroskopische Eigenschaften und Kristallisationsverhalten von Salzgemischen. In: SNETHLAGE R. (ed.) *Jahresberichte Steinzerfall–Steinkonservierung Band 5–1993*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 115–128.

TABER S. (1916) The Growth of Crystals under External Pressure. *Am. J. Sci.* **41**, 532–556.

TANG I.N. (1997) Thermodynamic and Optical Properties of Mixed-salt Aerosols of Atmospheric Importance. *J. Geophys. Res.* **102**, 1883–1893.

WINKLER E.M. und SINGER P.C. (1972) Crystallization Pressure of Salts in Stone and Concrete. *Geol. Soc. Am. Bull.* **83**, 3509–3514.

## Anhang

### Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und Wasseraktivitäten

Im Folgenden werden die Pitzergleichungen für die Berechnung der osmotischen Koeffizienten und Aktivitätskoeffizienten wässriger Lösungen reiner Salze zusammengefasst. Nach dem Pitzer-Modell gilt für den osmotischen Koeffizienten einer Elektrolytlösung folgende Gleichung:

$$(\phi - 1) = |z_M z_X| f^\phi + 2m \frac{v_M v_X}{\nu} B_{MX}^\phi + 2m^2 \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^\phi \quad (A1)$$

Es sind  $z_M$ ,  $z_X$ ,  $n_M$  und  $n_X$  die Ladungen und stöchiometrischen Koeffizienten der Ionen nach Gleichung (2). Für den Debye-Hückel-Term  $f^\phi$  gilt:

$$f^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (A2)$$

Es ist  $A_\phi$  der Debye-Hückel-Parameter,  $b$  ist eine Konstante ( $b=1.2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ),  $I$  ist die Ionenstärke:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (A3)$$

$B_{MX}^\phi$  und  $C_{MX}^\phi$  sind die zweiten bzw. dritten Virialkoeffizienten, wobei  $B_{MX}^\phi$  von der Ionenstärke abhängig ist:

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_{MX}^{(1)} I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_{MX}^{(2)} I^{1/2}) \quad (A4)$$

Für den Aktivitätskoeffizienten eines Salzes gilt:

$$\ln \gamma = |z_M z_X| f^\gamma + 2m \frac{v_M v_X}{\nu} B_{MX}^\gamma + 2m^2 \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{\nu} C_{MX}^\gamma \quad (A5)$$

Der Debye-Hückel-Term  $f^\gamma$  für den Aktivitätskoeffizienten ist:

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (A6)$$

Die Funktion  $B_{MX}^\gamma$  ist folgendermaßen definiert:

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[ 1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right] \quad (A7)$$

$\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$  und  $C^\phi$  sind die Ionenwechselwirkungsparameter, die für jedes Salz aus verfügbaren experimentellen Daten bestimmt werden müssen. Die Parameter sind von der Temperatur abhängig. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit können neben Wasseraktivitäten und Aktivitätskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen auch wei-

tere thermodynamische Daten wie Verdünnungsenthalpien und Wärmekapazitäten verwendet werden.

In folgender Tabelle sind für die in Abb. 1 dargestellten Salze die Ionenwechselwirkungsparameter bei 25 °C aufgelistet.

**Tab. 4** Ionenwechselwirkungsparameter von NaCl, NaNO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°C (unveröffentlichte Ergebnisse aus dem Projekt "Modellierung, Software-Implementierung und Verifikation des Feuchte- und Salztransports in kapillarporösen Baustoffe" im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1122 ("Vorhersage des zeitlichen Verlaufs von physikalisch-chemischen Schädigungsprozessen an mineralischen Werkstoffen"))

	<b>NaCl</b>	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
$\beta^{(0)}$	0,25690	0,00412	0,55184
$\beta^{(1)}$	0,56574	0,20041	1,09316
$\beta^{(2)}$	-0,45211	-0,01272	-0,85371
$C^\phi$	-0,005454	-0,000105	-0,0160252
$\alpha_1$	1,4	1,7	1,2
$\alpha_2$	0,5	0,8	0,2