

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

**Geschäftszeichen: Ju 354/5-1**

**Antragsteller:**

Dr. Herbert Juling  
Stiftung Institut für Werkstofftechnik  
Paul-Feller-Str. 1  
28199 Bremen

**Thema:**

Verhalten von Salzen in porösen Systemen - Rasterelektronenmikroskopische  
Untersuchungen mit Kryo-Methoden

**Förderzeitraum:** 01.10.2001 – 31.07.2003

**Berichtszeitraum:** 01.10.2001 – 31.03.2003

## Zusammenfassung

Obwohl allgemein bekannt ist, dass Salze im Porenraum eines Materials während ihrer Phasenumwandlungsprozesse zu z.T. dramatischen Schädigungen des Mikrogefüges führen, sind die entscheidenden Mechanismen noch weitestgehend ungeklärt. Im Rahmen dieses Projektes sollten deshalb mit mikroskopischen Methoden die entscheidenden Phasen eines solchen Schädigungszyklusses visualisiert werden. Die Handhabung der Versuchsführung zur erfolgreichen Darstellung der Porenlösungen mit Hilfe der Kryofixierung und -Mikroskopie wurden im ersten Teil des Projektes erarbeitet. Auch die Frage der alternativen Probenpräparation mit Hilfe der Kryotrocknung konnte zu Gunsten der in-situ-Kryo-Mikroskopie beantwortet werden, weil die dabei eintretenden Verfälschungen der Vorgänge im Porenraum eine reale Abbildung der tatsächlichen Gegebenheiten verhindern. Es war im Vorfeld bekannt, dass auch bei der Kryofixierung Präparationsartefakte auftreten, die (das hat sich in diesem Projekt bestätigt) von der Konzentration der Salzlösungen abhängen. Zum jetzigen Zeitpunkt des Projektes allerdings besteht die Meinung, dass die Kenntnis dieser Probenveränderungen gezielt als zusätzliche Informationen über Konzentrationsschwankungen im Porenraum genutzt werden kann. Im Verlaufe des Projektes wurden mehrere Materialkombinationen aus Substrat und Salz untersucht, wobei die Vorgaben aus den thermodynamischen Betrachtungen und den Dilatometerversuchen und Salzsprengtests der Projektpartner gemacht wurden. Insbesondere mit der Kombination Glasfritte als Substrat und Belastung mit Magnesiumsulfatlösung konnten erstmals die Phasenumwandlungsprozesse während der Trocknung kryomikroskopisch festgehalten werden. Diese Ergebnisse scheinen auch mit den thermodynamischen Überlegungen, den Dilatometer- und Korrosionsversuchen und den laserinterferometrischen Verformungsmessungen der Projektpartner korrelierbar zu sein. Andere Materialkombinationen sind zur Zeit in Arbeit.

Das Projekt wird mit einer eigenen Domain <http://www.salze-im-porenraum.de> im Internet präsentiert, wo auch bereits eine Salzdatenbank angeboten wird. Ein internes Passwortgeschütztes Verzeichnis wird zum Datenaustausch innerhalb des Projektes genutzt. Außerdem werden die Ergebnisse der Projektpartner außer auf regelmäßig stattfindenden Arbeitssitzungen auch ständig in einer eigens eingerichteten Mailingliste diskutiert.

## **1 Zielsetzung**

Im Rahmen des Projektes sollte in enger Zusammenarbeit mit den Partnern die Visualisierung der Salzkristallisationen bzw. –phasenumwandlungen im Porenraum von geeigneten Prüfkörpern vorgenommen werden.

Die Probenmaterialien sollten vom Partner in Bochum beschafft und in entsprechender Form zur Verfügung gestellt werden. Nach thermodynamischen Vorgaben aus Hamburg sollten dort auch Dilatationsmessungen und Salzsprengtest durchgeführt und die entsprechenden Proben zur mikroskopischen Analyse zur Verfügung gestellt werden.

Die dabei auftretenden Schadensmechanismen sollten zunächst anhand des Endergebnisses der Bewitterungsversuche dargestellt werden, und anschließend der Schadensverlauf mit Hilfe von Kryo-Versuchen nachvollzogen werden.

Im Vorlauf dazu mussten in systematischen Untersuchungen die Möglichkeiten der hochauflösenden elektronenmikroskopischen Abbildung von Salzlösungen erarbeitet und dabei die Grenzen der Kryo-Technik ausgelotet werden.

Das Ziel war es, den entscheidenden Moment der ersten Salzkristallisationen bzw. –phasenumwandlungen visuell zu erfassen. Dazu sollte anhand der Verformungsmessungen in Oldenburg der genaue Zeitpunkt der Probennahme bestimmt werden.

## **2 Durchgeführte Arbeiten**

Diese Teilprojekt sollte nach Meinung der Gutachter erst mit einer halbjährigen Verzögerung in vollem Umfang in die Untersuchungen einsteigen, während die Projektpartner mit ihren Voruntersuchungen bereits starten sollten. Dennoch wurde das erste Halbjahr genutzt, um organisatorische und Koordinierungsaufgaben zu übernehmen. Insbesondere die Einrichtung einer projekteigenen Internet-Domain mit Gestaltung der Webseiten und Einrichtung einer Salzdatenbank, die Einrichtung und Pflege eines Passwort-geschützten projektinternen Unterverzeichnisses und die Installation und Administration einer geschlossenen Mailingliste für die Projektpartner wurde übernommen.

Danach wurden die von den Projektpartnern vorgeschlagenen verschiedenen keramischen Materialien im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es folgten Untersuchungen zu den beobachteten Einfrierartefakten mit verschiedenen Salzen abhängig von deren Lösungskonzentrationen, die in der Anfangsphase von den Projektpartnern benutzt wurden.

Im nächsten Schritt wurde aufgrund der Erfahrungen aus Bochum bezüglich verschiedener Trocknungszeitpunkte in den Dilatometerversuchen ein einfacher Versuchsstand aufgebaut, der durch Temperaturmessungen an der Oberfläche der Proben erste Anhaltspunkte für gezielte Probennahmen bei verschiedenen Trocknungszuständen zuließ. Im Rahmen dieser Vorversuche wurde auch überprüft, in wieweit eine Kryo-Trocknung im Rahmen dieses Projektes benutzt werden kann, mit dem Vorteil des weniger großen Untersuchungsaufwandes verglichen mit der in-situ-Mikroskopie an kryo-fixierten Proben.

Die anfänglichen Versuche wurden mit Korund-Keramik vorgenommen. Im Laufe des Projektes wurde die Palette nach Vorschlägen der Projektpartner um Glasfritten und insbesondere das Salz Magnesiumsulfat erweitert. Mit dieser Materialkombination wird in der momentanen Projektphase bei allen Partnern gearbeitet. In diesem Teilprojekt konnte dann Probenmaterial aus den Dilatometerversuchen und Salzsprengtest des Partners aus Bochum genutzt werden, um gezielte Befeuchtungs- und Trocknungsversuche daran vorzunehmen und mit kryo-mikroskopischen Methoden zu untersuchen.

Für die Deliqueszenzuntersuchungen in Hamburg wurden dort vorbereitete Proben mit Salz getränkt und anschließend kryo-getrocknet (siehe Ergebnisbericht Hamburg).

Die ursprünglich geplanten gezielten Probennahmen beim Projektpartner in Oldenburg konnten noch nicht erfolgen, weil neben technischen Problemen die dort angedachten Verformungsmessungen noch nicht zum erhofften Erfolg führten. Die letzten Ergebnismeldungen von dort zeigen aber die grundsätzliche Machbarkeit, so dass davon ausgegangen wird, dass noch bis Ende der laufenden ersten Phase des Projektes entsprechende Arbeiten durchgeführt werden können (siehe Bericht Oldenburg).

### 3 Erreichte Ergebnisse

#### 3.1 Mikroskopische Beschreibung der Keramiken

Die von den Bochumer Partnern beschafften Probekeramiken wurden zusätzlich zu den bereits in Bochum geleisteten Charakterisierungen (Porengrößenverteilung) im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Für die späteren Kryo-REM-Untersuchungen sollten die Proben aus mikroskopischer Sicht möglichst so beschaffen sein, dass eine deutliche Unterscheidung der Salzphasen vom Grundmaterial gegeben ist.

##### Cordierit

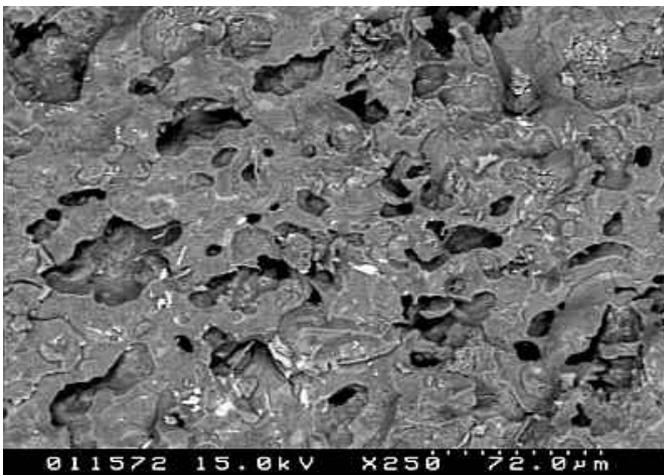


Abb. 1: Cordierit ist eine kompakte Masse, in der die Poren als Löcher auftreten, die zum Teil sehr groß ( $> 50 \mu\text{m}$ ) sind. [RE-Abbildung]

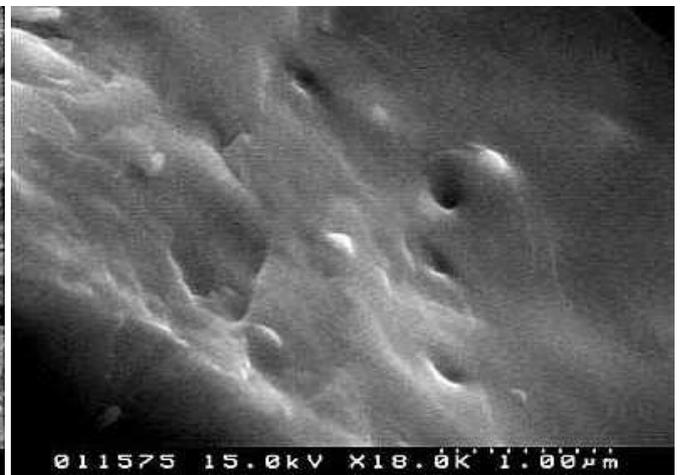


Abb. 2: Kapillar aktive Poren, die in der Größenordnung von 10 nm liegen, sind vereinzelt in den Porenwänden der großen Poren zu erkennen (Ausschnitt) [SE-Abbildung]

##### Korund

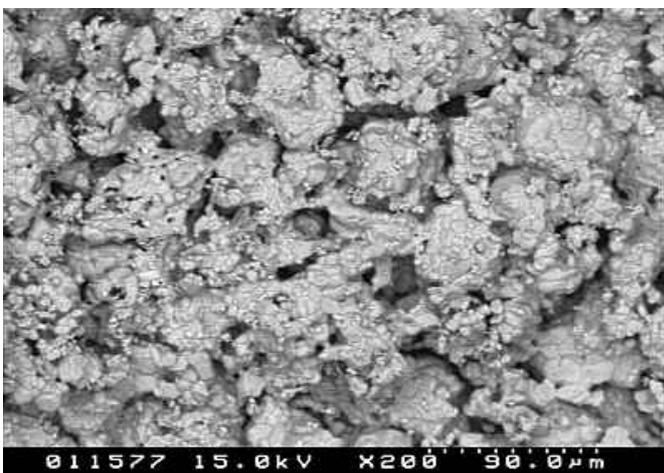


Abb. 3: Beim Korund handelt sich um zusammengebackene Keramik-"Tropfen", die als Konglomerate nebeneinander liegen und dazwischen große Porenschläuche bilden, deren Durchmesser  $10 \mu\text{m}$  kaum überschreiten. [RE-Abb.]

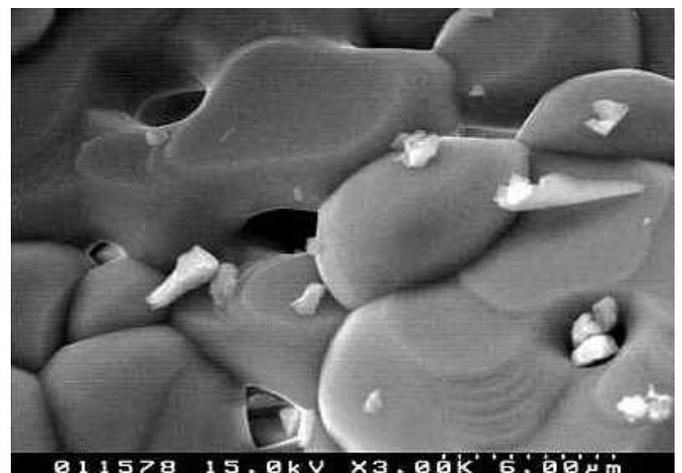


Abb. 4: Die kapillar aktiven Poren entstehen als Zwischenräume in den Konglomeraten in der Größenordnung von einigen  $\mu\text{m}$ . [SE-Abbildung]

## Glasfritte

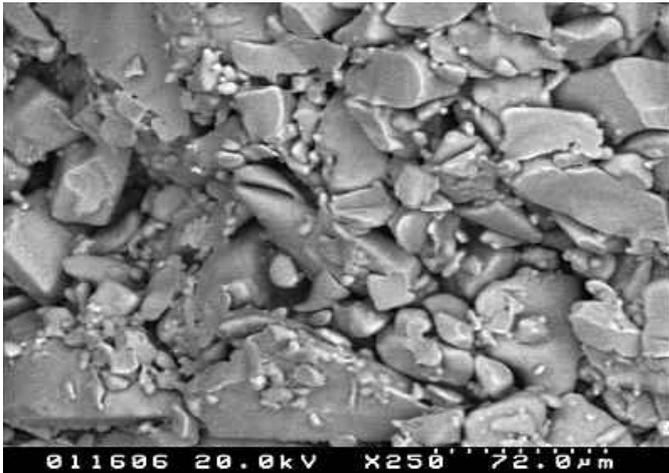


Abb. 5: Die Glasfritte zeigt ein uneinheitliches "Korn"gefüge. Es sind keine regelmäßigen Poren zu erkennen. Die Struktur kommt einem realen Sandstein schon ziemlich nahe. [RE-Abbildung]

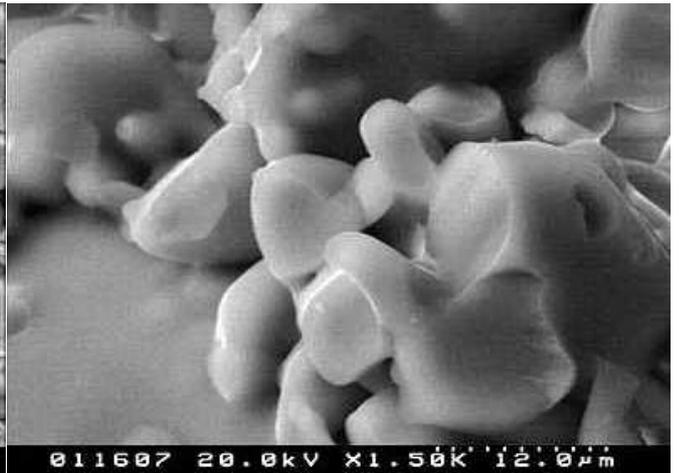


Abb. 6: Die kleineren Partikel in höherer Vergrößerung [SE-Abbildung]

## Alginat-Keramik

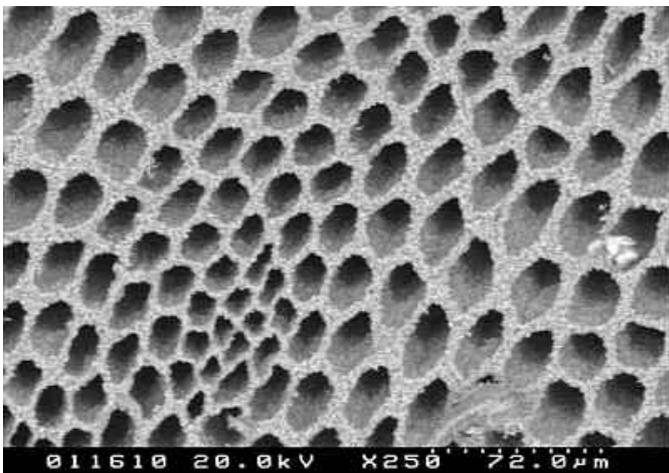


Abb. 7: Das Alginat-Keramik-Material besteht aus Porenröhren. Zwischen diese Röhren liegt das eigentliche kapillar aktive Material vor. [RE-Abbildung]

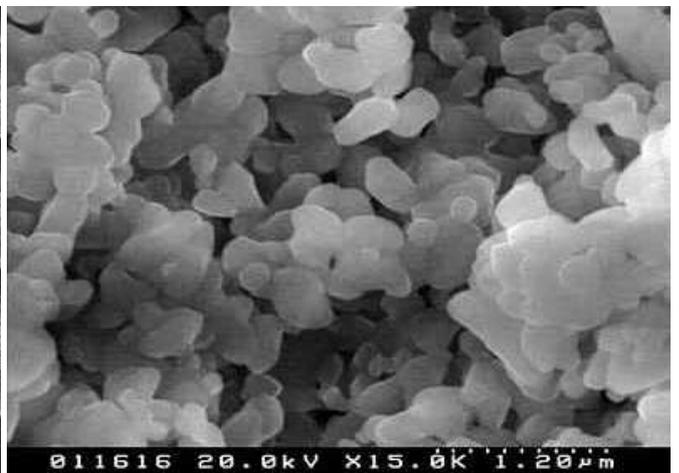


Abb. 8: Die Porenwände zeigen in höherer Vergrößerung eine ausgeprägte Feinstruktur. Die dort auftretenden Poren mit Durchmessern < 100nm bilden vermutlich einen offenen Porenraum durch die Wandungen. [SE-Abbildung]

Aufgrund der mikroskopischen Beschreibung schien sich das Korund-Material für die Untersuchungen gut zu eignen, da die Zwickelporen eindeutig zu identifizieren sind, und die Analyse sich auf diesen Bereich beschränken kann.

Die Glasfritte kommt als zweite Wahl in Betracht, insbesondere weil die Gefügestruktur einem realen Sandstein sehr nahe kommt.

Nicht in Betracht kommen die Alginat-Keramik und der Cordierit, die mikroskopisch verwertbare Porenräume nur schwer definieren lassen.

### 3.2 Kryo-Versuche mit unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen

Die Projektpartner haben sich darauf geeinigt, für die erste Phase der Untersuchungen die Korund-Keramik zu verwenden.

Zunächst wurde dieses Material mit verschiedenen Salzlösungen getränkt und anschließend mit der Kryo-Präparation fixiert, um die sich ausbildenden Einfrierartefakte zu dokumentieren. Als Salze wurden Natriumchlorid und Natriumsulfat gewählt. In Abb. 9-14 sind mikroskopische Aufnahmen der sich im Porenraum ausbildenden Strukturen der beiden Salzlösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen zusammengestellt.

Bei allen Versuchen wurde eine einheitliche Probengröße verwendet, um die lokalen Einfriergeschwindigkeiten konstant zu halten. Da die Vermutung besteht, dass die Einfrierartefakte auf der frühzeitigen Entmischung von Wasser in konzentrierter Salzlösung beruhen, wurden bei der Wahl der Konzentration der einzelnen Lösungen die prozentualen Löslichkeiten der wasserfreien Salze gewählt, damit vergleichbar viel Salz in den einzelnen Lösungen vorhanden ist.

Salz	Konzentration bez. auf die Löslichkeit [%]	Einwaage [g/l]
Natriumchlorid	20 %	72
	50 %	179
	100 %	358
Natriumsulfat	20 %	32
	50 %	81
	100 %	162

### Natriumchlorid

### Natriumsulfat

20%

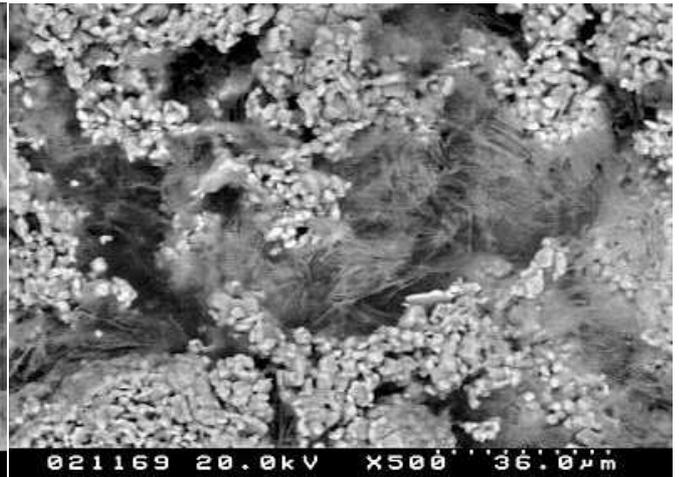
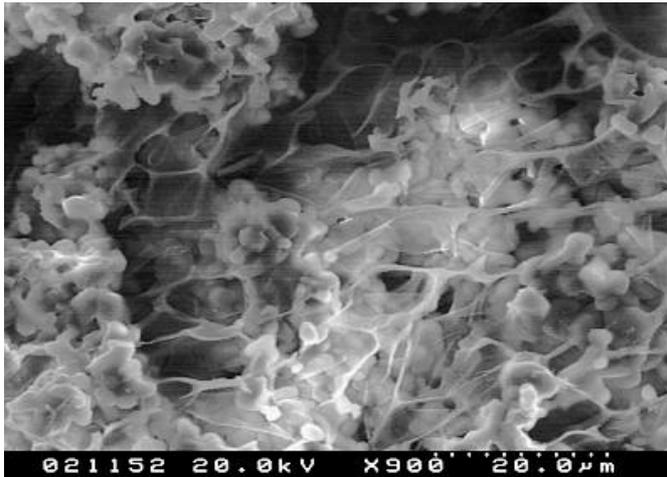


Abb. 9: Natriumchlorid-Lösung bildet bei niedriger Konzentration Stege mit großen Löchern, in denen Eis "ausgefroren" ist. [RE-Abbildung]

Abb. 10: Niedrig konzentrierte Natriumsulfat-Lösung bildet ein feines Gespinst aus konzentrierten Lösungs"lamellen".[RE-Abbildung]

50%

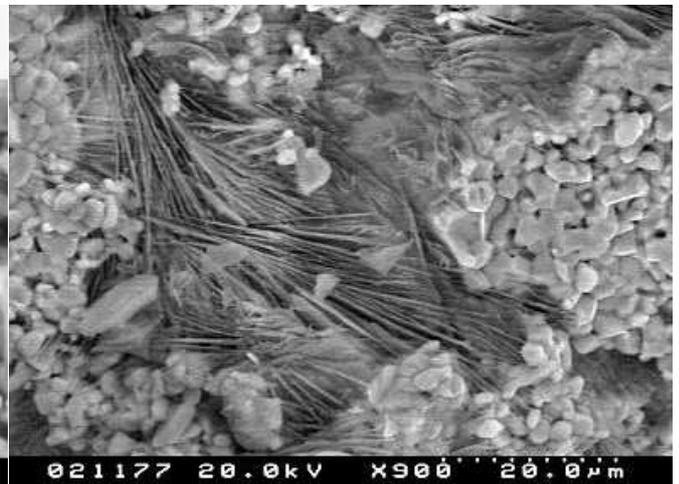
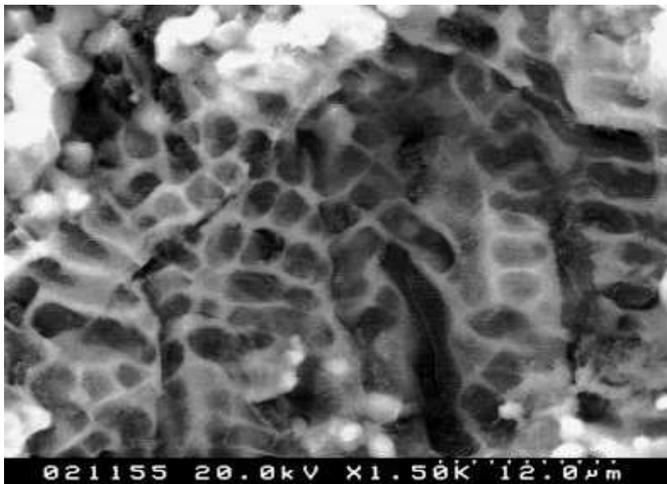


Abb. 11: Bei Erhöhung der Lösungskonzentration werden bei Natriumchlorid die Löcher kleiner und die Stegdichte größer. [RE-Abbildung]

Abb. 12: Bei Natriumsulfat entstehen mit zunehmender Lösungskonzentration dickere gerichtete Salz-Lamellen. [RE-Abbildung]

100%

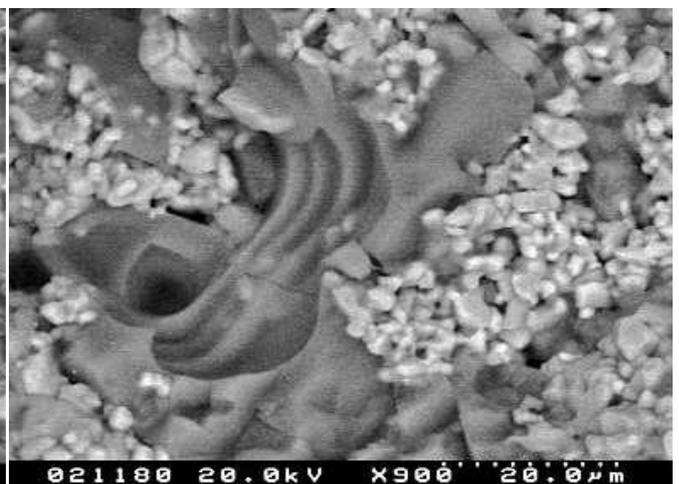
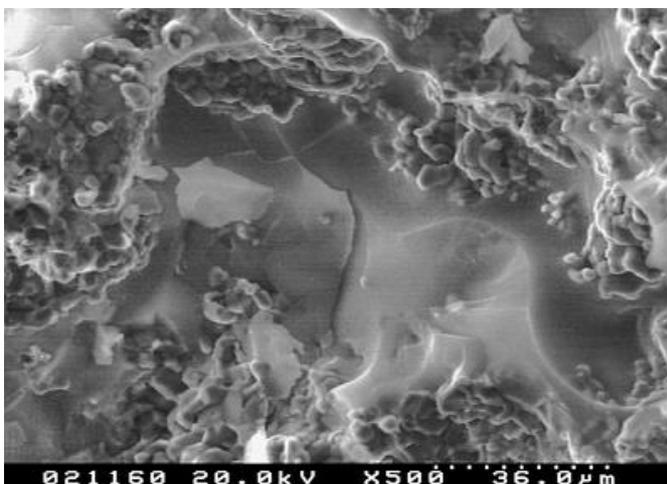


Abb. 13: Die gesättigte Lösung von Natriumchlorid zeigt keinerlei Einfrierartefakte mehr. [SE-Abbildung]

Abb. 14: Bei gesättigter Natriumsulfat-Lösung zeigen sich ebenfalls keine Einfrierfehler mehr. [RE-Abbildung]

Wenn eine Sublimation im Rasterelektronenmikroskop vor der eigentlichen Untersuchung notwendig ist, weil beim Einschleusen der tiefgefrorenen Probe Luftfeuchtigkeit auf der Oberfläche kondensiert (Reif-Bildung), wird auch das ausgefrorene Wasser in den niedrig konzentrierten Lösungen entfernt. Zurück bleiben dann ehemals mit Wasser gefüllte Löcher in der konzentrierten Salzlösung (vgl. Abb. 9). Kann auf die Sublimation verzichtet werden, ist auch das Wasser in den Proben als dunkle (wenig rückstreuende Masse) erkennbar (siehe Abb. 11). Der Dampfdruck der konzentrierten Salzlösung jedoch ist hoch genug, um Veränderungen daran beim Sublimationsprozess zu vermeiden.

Im weiteren Verlauf der verschiedenen kryo-mikroskopischen Untersuchungen an Salzlösungen wurde deutlich, dass diese Einfriereffekte auch ganz gezielt genutzt werden können, um etwaige unterschiedliche Konzentrationen von Salzlösungen in verschiedenen Probenbereichen zu beurteilen. Da mit Phasenumwandlungen oder Kristallisationen von Salzen nur in gesättigten oder übersättigten Lösungen zu rechnen ist, scheinen diese Artefakte bei der Abbildung nicht zu stören. Daher wurde auf weitergehende Experimente zur Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit (etwa durch Wahl anderer Abkühlmedien bzw. Variation der Probengröße) zunächst verzichtet.

### 3.3 Kryo-Versuche zu verschiedenen Trocknungszeitpunkten

Die ersten Versuche erfolgten an frischen aus Bochum gelieferten Proben, wobei sich alle Projektpartner zunächst auf Korund-Keramik konzentrierten.

Für die Führung der Befeuchtungsversuche ist die Kenntnis der flächenbezogenen kapillaren Wasseraufnahme des verwendeten Probenmaterials erforderlich (Abb. 15).

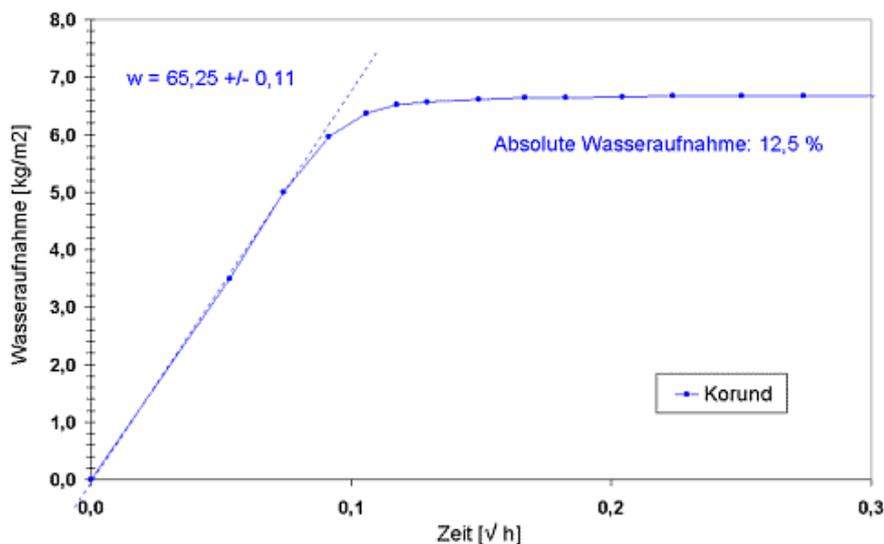


Abb. 15:  
Flächenbezogene kapillare Wasseraufnahme der verwendeten Korund-Keramik

Die in den bisherigen Versuchen verwendete Korund-Keramik zeigt eine enorme kapillare Wasseraufnahme. Bereits nach 40 sec ist der kapillar erreichbare Porenraum gefüllt. Die gesamte Wasseraufnahme beträgt 12,5 M-%. Das bedeutet, dass die Befeuchtung ohne große Verzögerung erfolgt, so dass der Zeitpunkt der Füllung des kapillar erreichbaren Porenraums festgesetzt werden kann, wenn kein Wasser mehr unmittelbar nach Beaufschlagung der Oberfläche (in der Regel durch Betropfen) aufgenommen wird.

Um die Vorversuche zu verschiedenen Trocknungszeitpunkten bereits beginnen zu können, wurde in Anlehnung an die parallel laufenden Versuche in Bochum nach der Wasserbetropfung an den Proben die Oberflächentemperatur gemessen und anhand des Temperaturverlaufs der Grad der Austrocknung grob bestimmt. Diese Versuche dienten des Herantastens an die zu erwartenden Probengegebenheiten bei späteren Versuchen.

Abb. 16 und 17 zeigen den Temperaturverlauf einer Messung an einer Korund-Probe, die nur mit reinem Wasser beträufelt wurde.

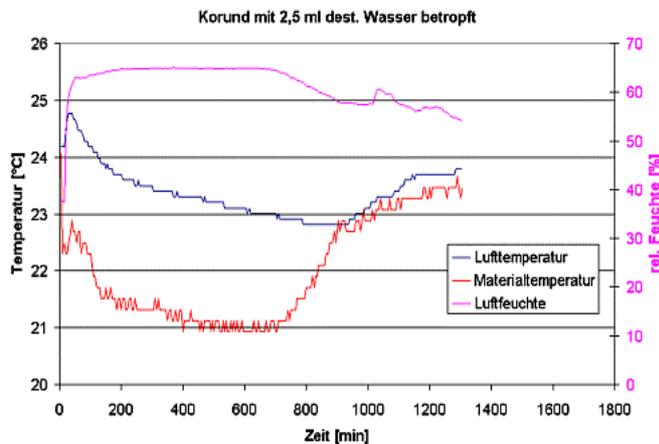


Abb. 16: Oberflächentemperatur der Probe, Lufttemperatur und relative Luftfeuchte über der Probe während der Trocknung bei 20 °C

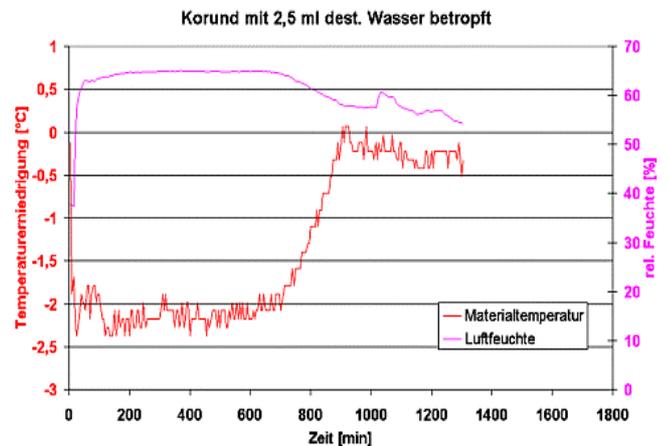


Abb. 17: Differenz zwischen Luft- und Probentemperatur der nebenstehenden Messung und nochmal die relative Luftfeuchte

In Abb. 16 sind die Verläufe der Probenoberflächentemperatur, der Lufttemperatur und der Luftfeuchte im Messraum über die Trocknungszeit aufgetragen. Aufgrund des Feuchteintrags nach Betropfen der Probe (0 min) steigt die Luftfeuchtigkeit im Exsikkator stark an und bleibt bis zum Einsetzen der Austrocknung hoch. Während dieser Zeit verdunstet das Wasser, und die Probe kühlt sich ab. Nach ca. 900 min. ist die Probe trocken und die Probentemperatur folgt (mit leichter Verzögerung) der Lufttemperatur. Um die tageszeitlichen Schwankungen der Lufttemperatur, die sich in dem einfachen Versuchsaufbau nicht vermeiden lassen, herauszurechnen, ist in Abb. 17 die Differenz zwischen Luft- und Probentemperatur neben der Luftfeuchtigkeit aufgetragen. Man erhält damit also die

Temperaturniedrigung während der Trocknung. Es zeigt sich ein Gleichgewicht der Proben temperatur während der Verdunstung und ein relativ steiler Anstieg nach der Trocknung auf die Umgebungstemperatur.

Mit diesem einfachen Versuchsaufbau war es möglich, ganz grob den Grad der Trocknung einer Probe zu beurteilen und damit die Vorversuche zur Kryo-Darstellung zu beginnen. Abb. 18 zeigt die Temperaturmessung eines Versuchs mit einer Korund-Probe, die mit 10 M-%iger Natriumsulfatlösung getränkt und für den Versuch mit reinem Wasser nachgetropft wurde.

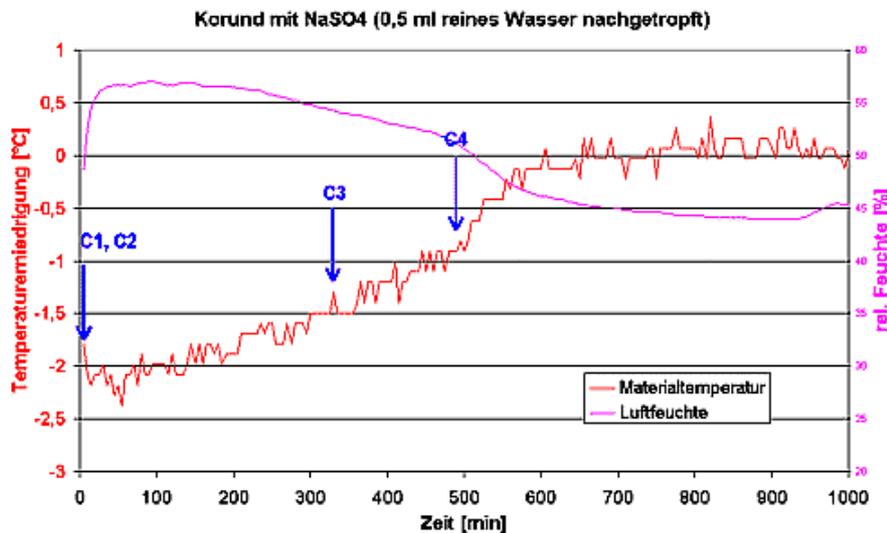


Abb. 18: Relative Luftfeuchte und Temperaturabfall einer mit Natriumsulfat getränkten Korund-Probe während der Trocknung bei 20°C

In Abb. 18 sind die Probennahmezeitpunkte eingetragen. Direkt nach dem Aufbringen eines Wassertropfens zu Beginn des Versuches wurde die erste Probe durch Kryo-Schock eingefroren (C2). Bei der zweiten Probe (C3) nach 370 min ist der Trocknungsprozess zeitlich etwa zur Hälfte abgeschlossen. Bei der dritte Probe (C4) nach 490 min war nur noch wenig Restfeuchtigkeit in der Probe vorhanden.

Abb. 19 und 20 zeigen die Probe C2 als Ausgangssituation direkt bei Versuchsbeginn. Nach dem Betropfen mit destilliertem Wasser hat sich auf der Oberfläche (Abb. 19 oben) ein Lösungsfilm gebildet. Er ist aber nicht gesättigt, da noch Feinstrukturen zu erkennen sind. Auch unterhalb der Oberfläche ist nicht gesättigte Salzlösung im Porenraum vorhanden (Abb. 20).

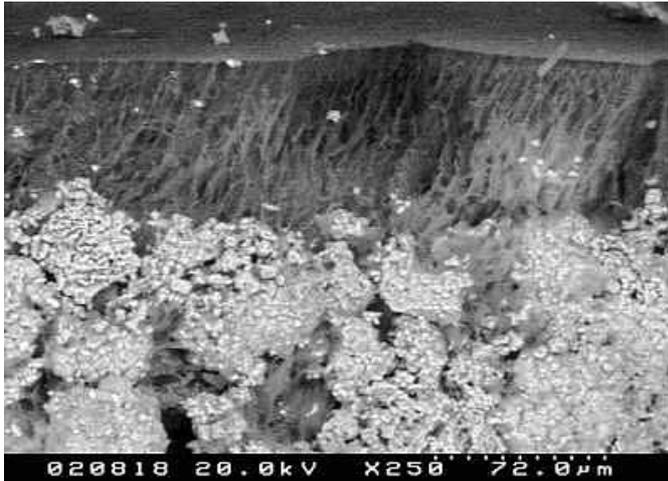


Abb. 19: Querbruch der Probe C2 (Oberfläche oben) mit einem Salzlösungsfilm an der Oberfläche [RE-Abbildung]

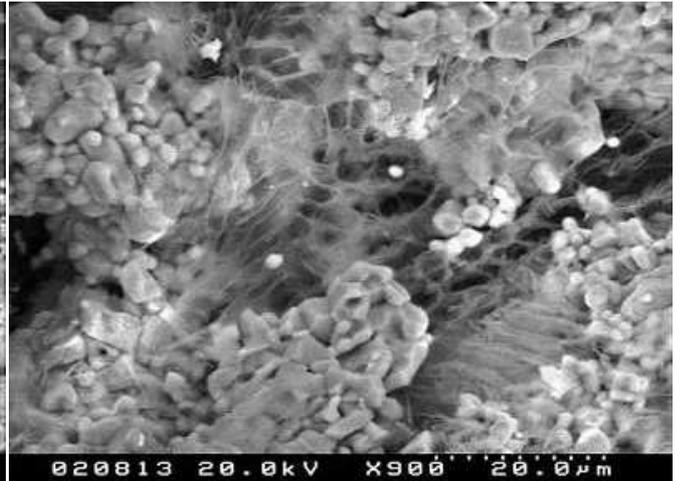


Abb. 20: Ausschnitt aus Abb. 19, im oberflächennahen Porenraum ist nicht gesättigte Lösung vorhanden (erkennbar an den lamellenartigen Strukturen), die rundlichen Formen gehören zum Korundmaterial [RE-Abbildung]

Bei der Probe C3 (Abb. 21-22 nach 370 min Trockenzeit) ist kein Lösungsfilm mehr auf der Oberfläche vorhanden. In höherer Vergrößerung erkennt man im oberflächennahen Bereich aufkonzentrierte Salzlösung (keine Einfrierartefakte). Diese Probe ist zu einem Zeitpunkt entnommen, als der Trocknungsprozess eingesetzt hat, aber noch nicht abgeschlossen war (siehe Abb. 18). Es ist durchaus plausibel, dass durch den Verdunstungsprozess an der Oberfläche der Probe eine Aufsättigung der Salzlösung stattgefunden hat, auch erste Kristallbildungen sind zu erkennen.

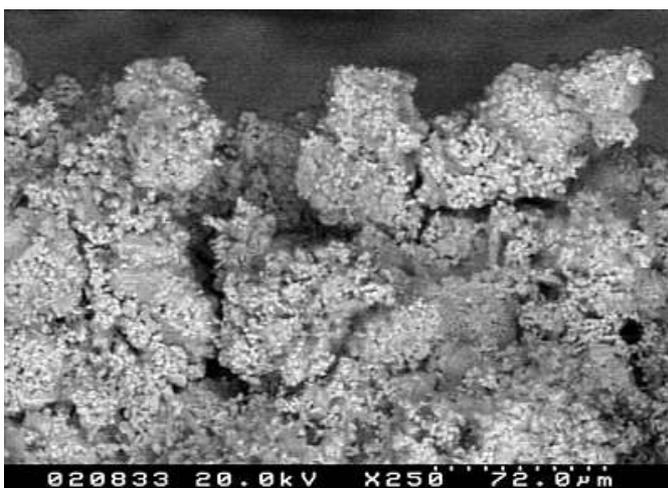


Abb. 21: Querbruch der Probe C3 (Oberfläche oben), ein Lösungsfilm ist nicht mehr vorhanden [RE-Abbildung]

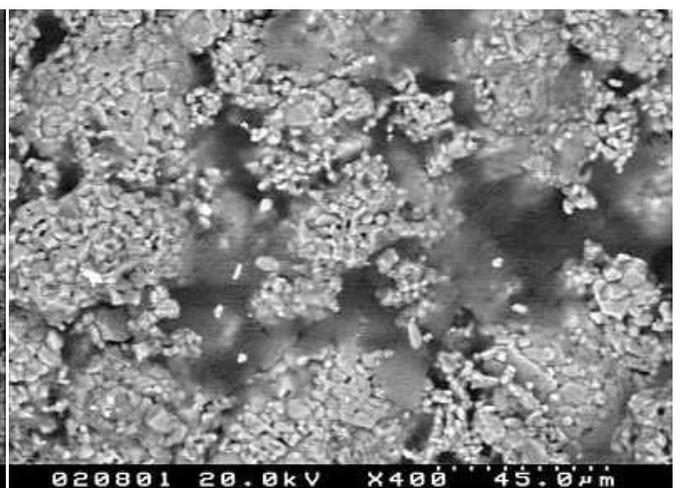


Abb. 22: Ausschnitt aus Abb. 21 im oberflächennahen Porenraum, in höherer Vergrößerung erkennt man die Salzlösung als dunklen Schleier, die keine Einfrierartefakte zeigt, im unteren rechten Bildviertel ist ein Kristall erkennbar (Mirabilit?). [RE-Abbildung]

Aus Abb. 18 geht hervor, dass die Probennahme C4 zu einem Zeitpunkt kurz vor der Austrocknung (nach 490 min) erfolgte. In Abb. 23-24 ist diese Probe im Oberflächenbereich dargestellt. Es hat sich an der Oberfläche eine Salzkruste entwickelt, darunter im oberflächennahen Porenraum ist gesättigte Lösung zu finden. Weiter in der Tiefe (Abb. 25-26) liegt allerdings noch Lösung vor, die mit zunehmender Probentiefe an Konzentration abnimmt. In wieweit hierbei auch Kristallwachstum zu erkennen ist, ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht festzustellen.

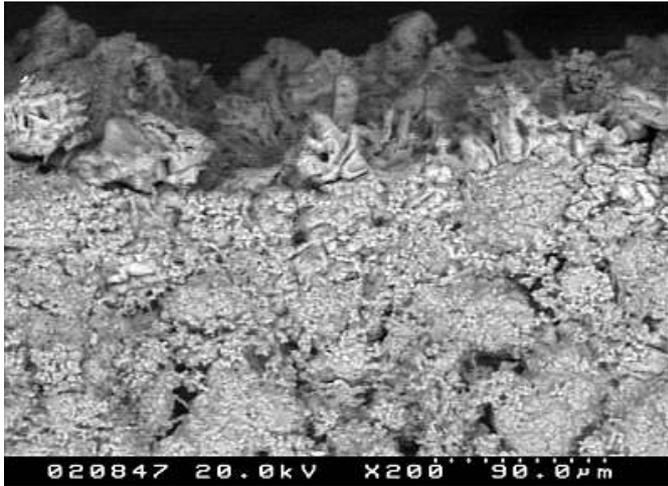


Abb. 23: Querbruch der Probe C4 (Oberfläche oben), es hat sich eine Salzkruste an der Oberfläche gebildet.  
[RE-Abbildung]

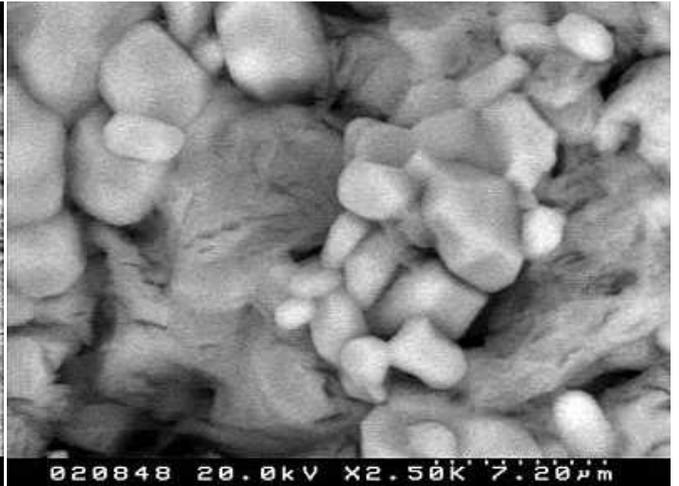


Abb. 24: Ausschnitt aus Abb. 23 im oberflächennahen Porenraum, bis auf geringe Entmischungen ist kaum Struktur in der glasig eingefrorenen Salzlösung zu sehen.  
[RE-Abbildung]

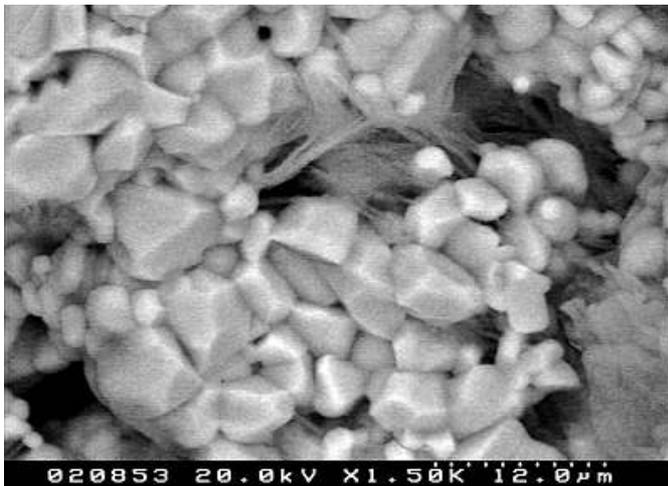


Abb. 25: Porenlösungssituation in größerer Tiefe der Probe C4, es liegt offenbar eine nicht gesättigte Lösung vor  
[RE-Abbildung]

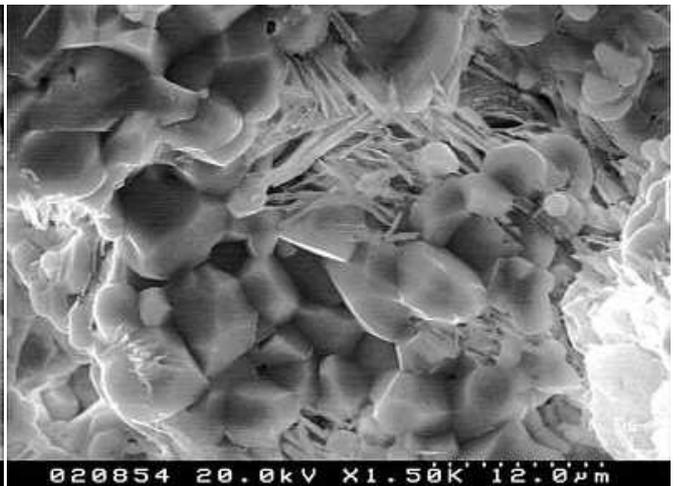


Abb. 26: Gleiche Aufnahmestelle wie in Abb. 25, allerdings im Sekundärelektronenmodus, es ist nicht auszuschliessen, dass hier auch erstes Kristallwachstum vorliegt.  
[SE-Abbildung]

Diese bisher beschriebenen Vorversuche zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, durch das kryo-mikroskopische Verfahren die Salzlösungssituation im Porenraum darzustellen.

### 3.4 Vergleich Kryo-Trocknung / Kryo-Fixierung

Unter Kryo-Fixierung verstehen wir das Einfrieren in schmelzendem Stickstoff mit hoher Abkühlgeschwindigkeit. Dabei haben die in der Probe vorhandenen Flüssigkeiten und Lösungen keine Zeit zu kristallisieren oder Phasenumwandlungsprozesse durchzuführen. Die fixierte Probe wird in gekühltem Zustand bei ca.  $-130^{\circ}\text{C}$  im Mikroskop untersucht.

Bei der Kryo-Trocknung wird die kryo-fixierte Probe unter schmelzendem Stickstoff weiter evakuiert. Dabei sublimiert das Wasser in der Probe zuerst und anschließend der verbleibende Stickstoff. So wird das Probenmaterial unter Ausschluß von flüssigem Wasser getrocknet, wobei die inneren Strukturen erhalten bleiben.

Um zu untersuchen, ob die Kryo-Trocknung eine Alternative zur apparativ aufwändigen Kryo-Mikroskopie ist, wurde ein weiteres Teilstück der Probe C2 (Korund mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mit 1 ml Wasser betropft) kryo-fixiert und anschließend kryo-getrocknet. Die Ergebnisse sind in Abb. 27-32 dargestellt.

Als erstes fällt auf, dass in der kryo-getrockneten Probe der Salzlösungsfilm zu einer dünnen Salzkruste zusammengefallen ist (Abb. 27-28)

**kryo-fixiert**

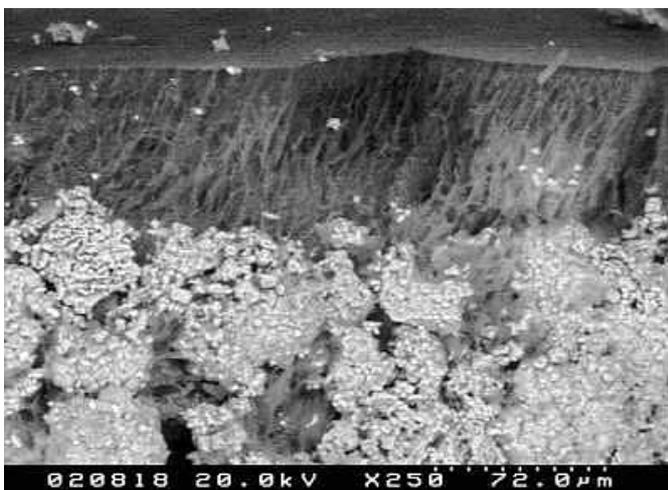


Abb. 27: Zum direkten Vergleich ist hier die Abb. 19 wiederholt: auf der Oberfläche der kryo-fixierten Probe ist der Lösungsfilm zu erkennen. [RE-Abbildung]

**kryo-getrocknet**

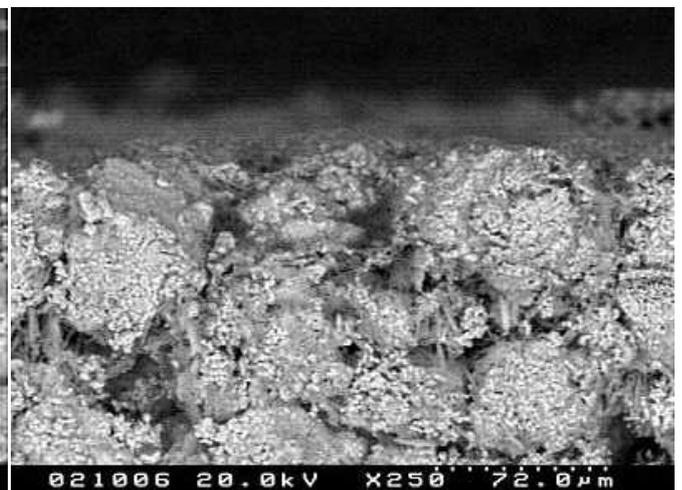


Abb. 28: Auf der kryo-getrockneten Probe ist der Salzfilm zusammengefallen, und es hat sich keine dünne Salzkruste gebildet. [SE-Abbildung]

kryo-fixiert

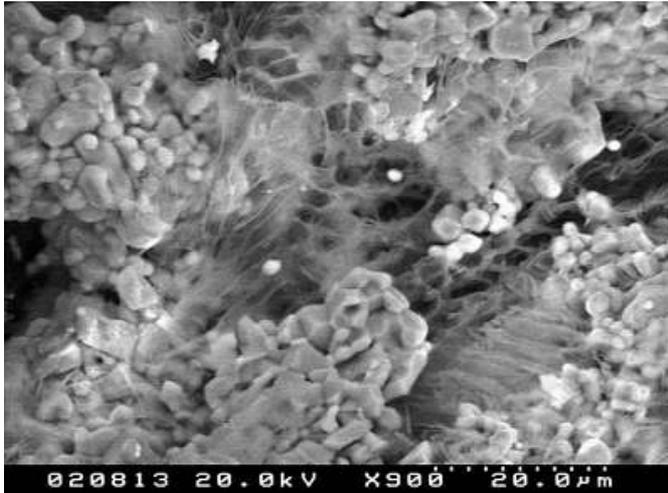


Abb. 29: Zum direkten Vergleich ist hier die Abb. 20 wiederholt: Entmischungsstrukturen der Salzlösung im Porenraum der kryo-fixierten Probe direkt unterhalb der Oberfläche. [RE-Abbildung]

kryo-getrocknet

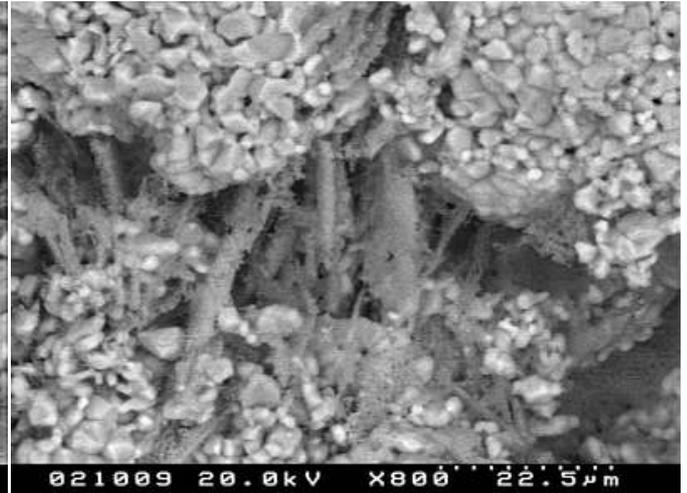


Abb. 30: Nach der Kryo-Trocknung bleiben diese Strukturen in ihrem Habitus erhalten. [SE-Abbildung]

Im Porenraum unterhalb der Oberfläche sind die durch die Kryo-Fixierung entstandenen Einfrierartefakte zwar im Habitus erhalten geblieben (Abb. 29-30), allerdings hat sich darin eine kristalline Feinstruktur ausgebildet (Abb. 32). Das gleiche Bild zeigt sich auf der Oberfläche beim eingetrockneten Lösungsfilm (Abb. 31). Es ist davon auszugehen, dass es sich hier um Hydratationskeime handelt, die während der Lagerung in der Laborluft nach der Kryo-Trocknung entstanden sind.

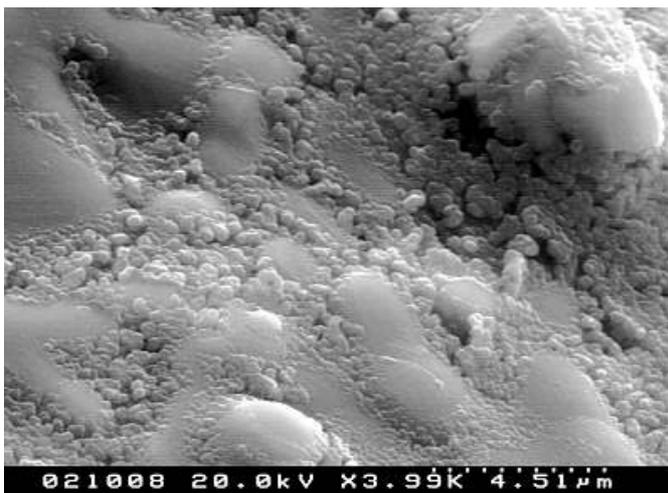


Abb. 31: In höherer Vergrößerung erkennt man eine Feinstruktur des verbleibenden Oberflächenfilms. Es sind feine, ca. 400 nm dicke Körnchen ausgefallen. [SE-Abbildung]

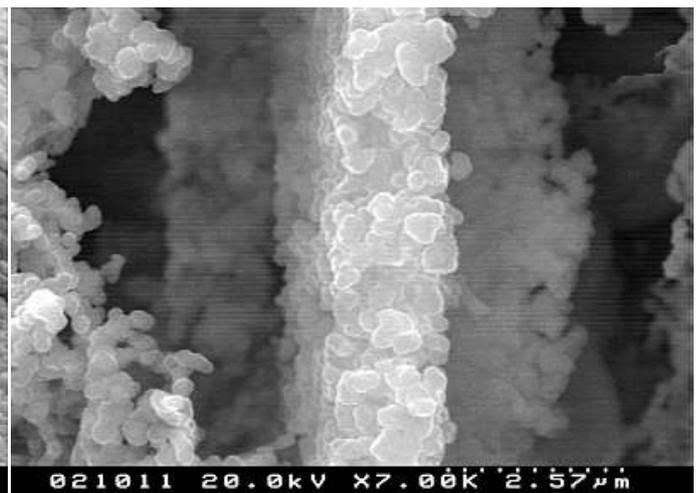


Abb. 32: Ausschnitt aus Abb. 30, in höherer Vergrößerung erkennt man, dass auch die Lamellen wie schon die Oberfläche (Abb. 31) eine Feinstruktur mit ca. 400 nm großen Teilchen aufweist. [SE-Abbildung]

Mit diesem Ergebnis ist klar, dass die Kryo-Trocknung keine hilfreiche Alternative zur in-situ Kryo-Mikroskopie darstellt. Die Habiti der Lösungsstrukturen bleiben zwar erhalten, aber insbesondere bei hygroskopischen Salzen sind verfälschende Keimbildungsprozesse durch Hydratation kaum zu verhindern.

### 3.4 Untersuchungen an Glasfritten mit Magnesiumsulfat

Aus den parallel laufenden Versuchsreihen bei den Projektpartnern wurde deutlich, dass die Kombination aus Glasfritte und Magnesiumsulfat günstige Eigenschaften für die im Rahmen dieses Verbundprojektes geplante aufeinander aufbauende Untersuchungsstrategie haben kann. Aus diesem Grunde haben sich auch bei den mikroskopischen Untersuchungen im weiteren Verlauf des Projektes die Arbeiten auf diese Materialkombination konzentriert.

#### 3.4.1 Glasfritten mit Magnesiumsulfat aus einem Dilatometersversuch

Bei den Dilatometermessungen in Bochum zeigten sich ungewöhnliche Dehnungsverläufe der Glasfritten unter Belastung mit Magnesiumsulfat (siehe Ergebnisbericht Bochum). Eine aus Bochum angelieferte Glasfritte aus einem Dilatometersversuch wurde gebrochen, und zeigte an der frischen Bruchfläche dunkle Ränder (Abb. 33). Zur Präparation für die Untersuchung im herkömmlichen REM wurde ein Stück auf einen Probenhalter aufgeklebt und zwei Stunden unter einer Glühlampe getrocknet. Danach waren die dunklen Ränder nicht mehr erkennbar, demnach muss die Probe in dieser Außenzone im Anlieferungszustand noch feucht gewesen sein.



Abb. 33:  
Makroaufnahme der frischen Bruchfläche der Glasfritte belastet mit Magnesiumsulfat aus einem Dilatometersversuch in Bochum. Die Kantenlängen sind 10 x 6 mm. Der im Bild mit einem Rechteck markierte Bereich entspricht der in Abb. 34 untersuchten Zone.

An der getrockneten Probe zeigt sich im REM folgendes Bild (Abb. 34):

Der im Anlieferungszustand beobachtete dunkle Rand entspricht einer mit  $MgSO_4$  verdichteten Außenzone. Dieser Probenausschnitt entspricht dem in der Abb.33 eingezeichneten schwarzen Rechteck. In höherer Vergrößerung wird eine mit Rissen versehene Salzmasse erkennbar (Abb. 35).

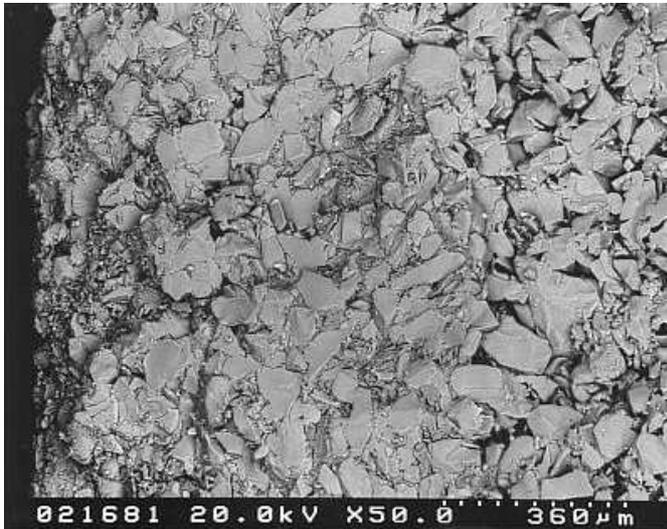


Abb. 34: Darstellung einer des in Abb. 33 markierten Bereiches entsprechenden Zone, Der Randbereich (links im Bild) ist mit  $MgSO_4$  verdichtet, rechts erkennt man den noch freien Porenraum des Glasfrittenkerns [RE-Abbildung]

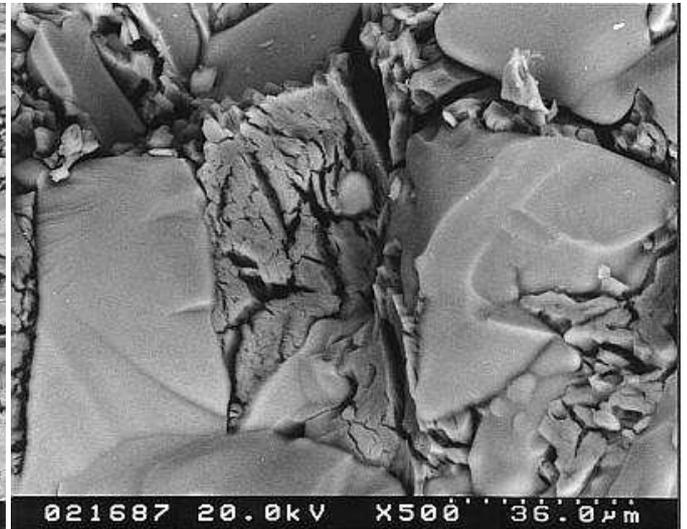


Abb. 35: Ausschnitt aus Abb. 34, in höherer Vergrößerung wird die mit Trocknungsrissen versehene "Salzmasse" im verdichteten Bereich erkennbar. [RE-Abbildung]

#### 3.4.2 Befeuchtungsversuche an Glasfritten mit Magnesiumsulfat aus dem Salzsprengtest

Im Salzsprengtest zeigten die Glasfritten mit Magnesiumsulfat Schäden, die sich als Schalenabplatzungen zeigten. Das lässt sich sehr gut mit den verdichteten Oberflächenzonen erklären, die schon nach dem Dilatometerversuch festzustellen waren. An diesem aus Bochum gelieferten Probenmaterial wurden nun Befeuchtungs- und Trocknungsversuche durchgeführt:

Zunächst wurden 4 Teilstücke aus dem Salzsprengtest-Probenmaterial als Querbrüche zur oberflächenverdichtenden Zone präpariert und bereits auf Probenhaltern für die Cryo-Mikroskopie mit entsprechendem Kaltkleber montiert. Danach wurden die Proben je mit einem Tropfen destilliertem Wasser beträufelt und in den Trockenschrank verbracht.

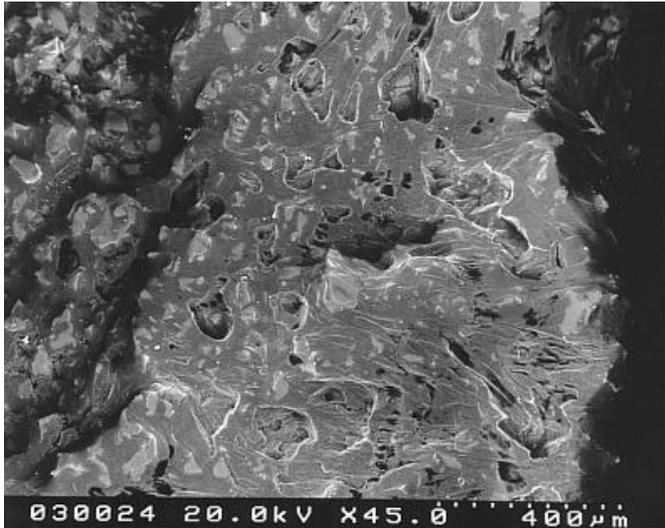


Abb. 36: Probe Bo5/1  
Glasfritte +  $MgSO_4$  aus Salzsprengtest mit Wasser betropft, nach 20 Minuten bei  $60^\circ C$  Kryoschock, rechts im Bild ist die nach dem Salzsprengtest mit Salz verdichtete Oberflächenzone zu erkennen, links im Bild ist der Porenraum mit Lösung gefüllt.  
[RE-Abbildung]

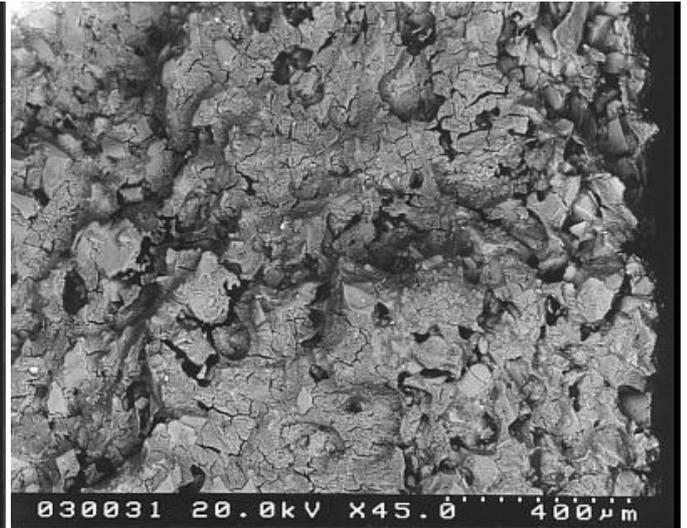


Abb. 37: Gleiche Probenstelle wie in Abb. 36, jedoch nach Trocknung über Nacht bei  $60^\circ C$ , das Volumen der Lösung ist stark zurückgegangen, Zurückgeblieben ist eine mit Trocknungsrisse durchzogene Salzmasse, die keinerlei gerichtetes Kristallwachstum zeigt.  
[RE-Abbildung]

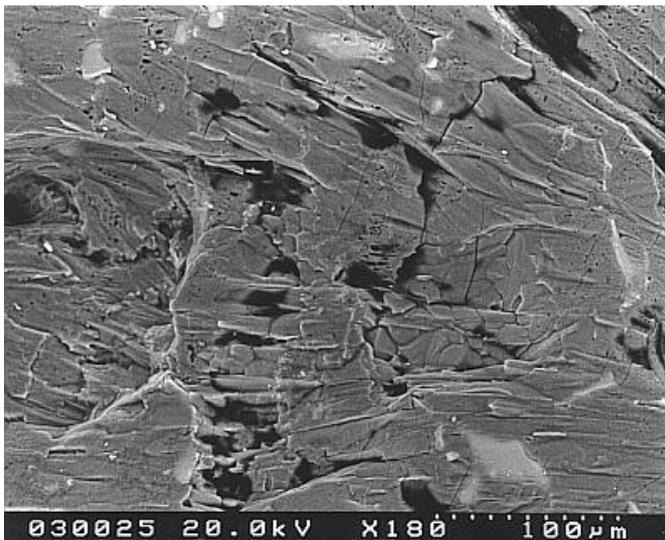


Abb. 38: Ausschnitt aus Abb. 36, deutlich stängelig gewachsene Kristalle in konzentrierter Salzlösung (keine Einfrierartefakte erkennbar)  
[RE-Abbildung]



Abb. 39: Ausschnitt aus Abb. 37, gleiche Probenstelle wie in Abb. 38, aber nach Trocknung, von den ehemaligen Kristallen ist nichts mehr übrig geblieben, oben rechts im Bild ist ein gebrochenes Glasteilchen freigelegt. Auch sonst schimmern Glasoberflächen durch, die vorher mit Lösung überzogen waren. Auch hier wird die Volumenverringerung der gesamten Salzmasse deutlich.  
[RE-Abbildung]

Die erste Probe (Bo5/1) wurde bei  $60^\circ C$  im Trockenschrank gelagert, und nach 20 Minuten mit Kryoschock eingefroren. Die Probe wurde nicht weiter gebrochen, sondern es ist die Lösungssituation an der vorher erzeugten Querbruchoberfläche dargestellt. Es zeigt sich, dass in der mit Salz verdichtete Oberflächenzone durch die Wasserbeaufschlagung das Salz

gelöst worden ist (Abb. 36). Auch unterhalb der verdichteten Zone ist der Porenraum (wie nicht anders zu erwarten) mit Lösung gefüllt. Man erkennt aber bereits, dass sich offenbar Kristallstrukturen gebildet haben, die z.T. von der Oberfläche her radial über die verdichtete Zone wachsen (Abb. 38).

Nach dieser Untersuchung wurde die noch tiefgekühlte Probe ausgeschleust (dabei wurde die Oberfläche an der Laborluft wieder mit Reif belegt), im Trockenschrank aufgetaut und weiter bei 60 °C getrocknet. Danach erfolgte eine erneute Untersuchung im REM. In den Abb. 37 und 39 sind jeweils die gleichen Probenstellen wie in den nebenstehenden Bildern vor der Trocknung gezeigt. Das Volumen der Lösung ist stark zurückgegangen.

Zurückgeblieben ist eine mit Trocknungsrissen durchzogene Salzmasse, die keinerlei gerichtetes Kristallwachstum mehr zeigt. Vereinzelt schimmern Glasoberflächen durch, die vorher mit Lösung überzogen waren.

Die nächsten Proben (Bo5/2-Bo5/4) wurden im Trockenschrank bei 20 °C gelagert und nach 15, 30 und 60 min mit Kryo-Schock eingefroren.

Wenn man die Zeitpunkte der Beprobung in das entsprechende Phasendiagramm von Magnesiumsulfat einträgt, ergibt sich theoretisch in etwa das in Abb. 40 dargestellte Bild. Direkt nach der Beaufschlagung mit Wasser und nach 20 (Bo5/1) bzw. 15 Minuten (Bo5/2) liegt im wesentlichen Salzlösung vor. Im Falle der Über-Nacht-Trocknung bei 60 °C (Probe Bo5/1 unten) ist sicherlich das Kieserit-Gebiet erreicht. Bei der Trocknung bei 20 °C wird nach 30 Minuten (Bo5/3), bzw. einer Stunde (Bo5/4) wohl Epsomit entstanden sein.

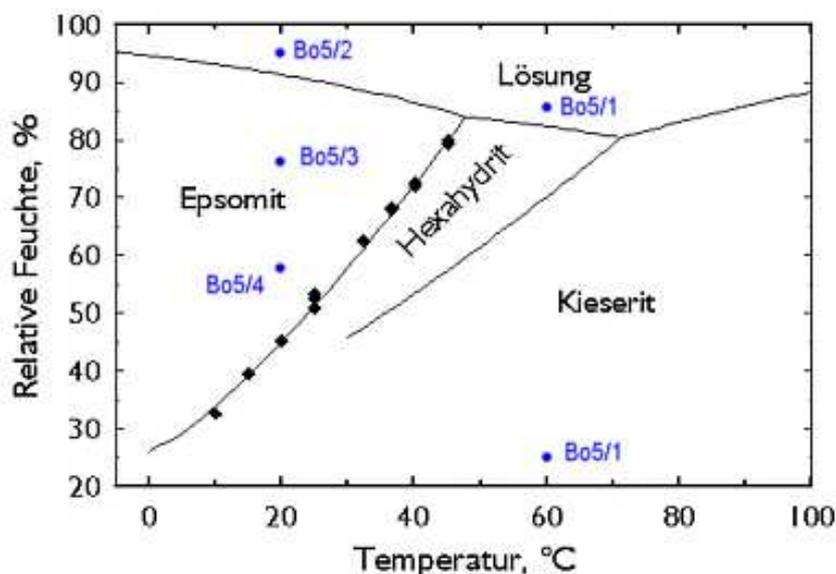


Abb. 40:  
Löslichkeits-Phasendiagramm von Magnesiumsulfat, die theoretisch angenommenen Probenahmezeitpunkte sind in die Phasenfelder in blauer Farbe eingetragen

Anhand der drei zu verschiedenen Zeitpunkt kryo-fixierten Proben während der Trocknung bei 20 °C konnte der Verlauf der Phasenumwandlungen erstmals plausibel dokumentiert werden. Wird die Probe mit Wasser betropft (für diese Versuche auf die frische Bruchfläche, weshalb wieder Wasser aufgenommen werden konnte), so löst sich das Salz. Die Auflösung der vorliegende Salzkristalle (ob Kieserit oder Hexahydrat war bisher noch nicht zu klären), benötigt etwas Zeit, weshalb durchaus im Porenraum in den ersten Minuten reines Wasser zu finden ist, indem noch Salzaggregate schwimmen (Abb. 41). Später ist das meiste Salz aufgelöst, und die Lösung füllt den Porenraum (Abb. 42).

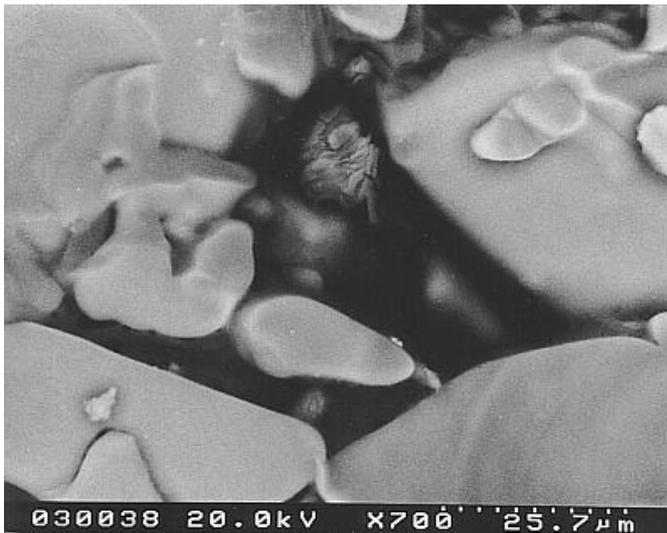


Abb. 41: Probe Bo5/2 Kryo-Schock nach 15 Minuten Trocknung bei 20°C: Lösung in einer Pore, wegen der geringen Rückstreuung der in der Pore vorhandenen Flüssigkeit handelt es sich hier vermutlich um reines Wasser, im oberen Teil schwimmt in der Flüssigkeit noch ein Salzkonglomerat, was offenbar noch nicht gelöst wurde. [RE-Abbildung]

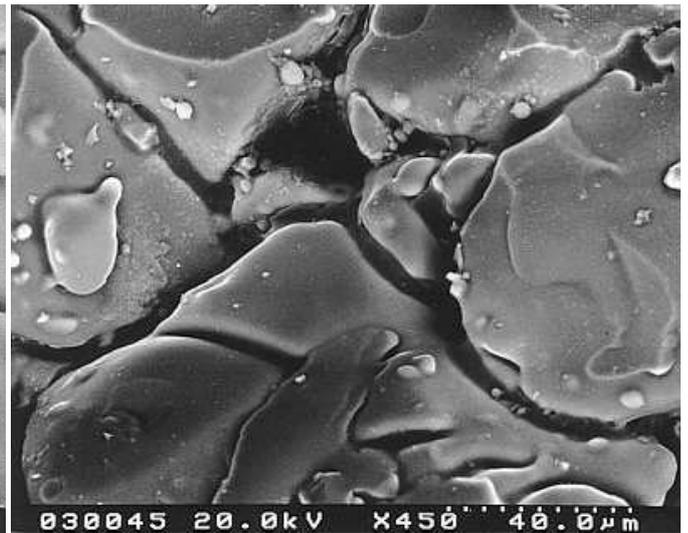


Abb. 42: Probe Bo5/2 Kryo-Schock nach 15 Minuten Trocknung bei 20°C: an anderen Stellen ist das meiste Salz aufgelöst, und die gesättigte Lösung füllt den Porenraum. [RE-Abbildung]

Mit einsetzender Trocknung (beobachtet bei der Probe Bo5/3 nach 30 Minuten bei 20°C) beginnt an den Porenwänden ein Ausfällen des Salzes (Abb. 43), wobei die Pore immer weiter zuwächst (Abb. 44). Nach 60 Minuten Trocknung bei 20°C (Probe Bo5/4) ist der Porenraum weitestgehend mit Salzkristallen zugewachsen (Abb. 47) und es setzt eine Dehydratation des vorliegenden Hochhydrats unter Volumenverringerung ein. Es entstehen Schrumpfungsrisse, die entlang der Kristallgrenzen verlaufen (Abb. 45). Bei diesem Prozess schrumpft auch die gesamte Probe, was in den Dilatometermessungen aus Bochum (siehe dortigen Bericht) nachvollzogen werden kann. Nach der vollständigen Trocknung der Proben (über Nacht im Trockenschrank) zeigt sich das in den Abb. 46 und 48 dargestellte Bild. Der Habitus der ehemaligen Hochhydrat-Kristalle ist erhalten geblieben, aber von feinen Rissen durchsetzt.

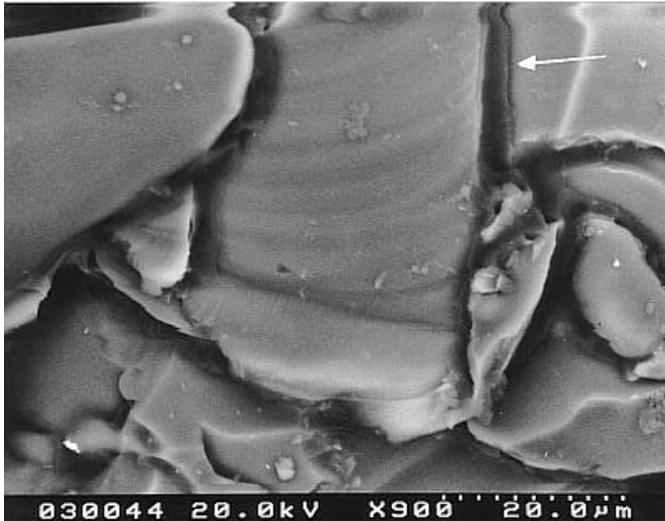


Abb. 43: Probe Bo5/3 Kryo-Schock nach 30 Minuten Trocknung bei 20°C: erste Salz-Ausfällungen an den Porenwänden (Pfeil) [RE-Abbildung]

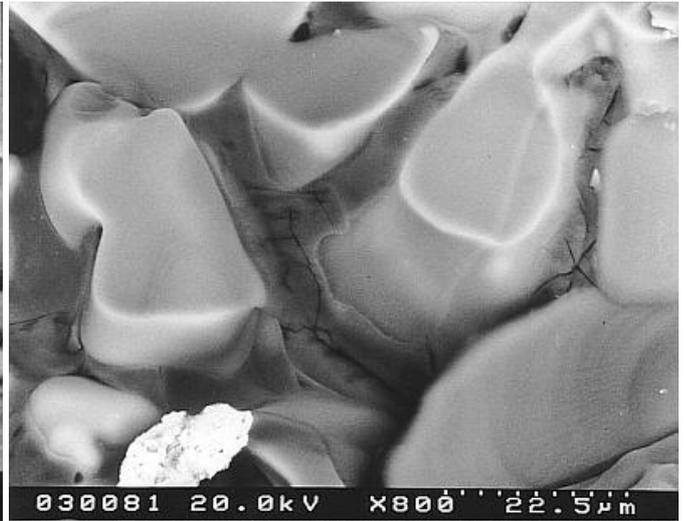


Abb. 44: Probe Bo5/4 Kryo-Schock nach 60 Minuten Trocknung bei 20°C: die Poren sind von beiden Wänden zugewachsen [RE-Abbildung]

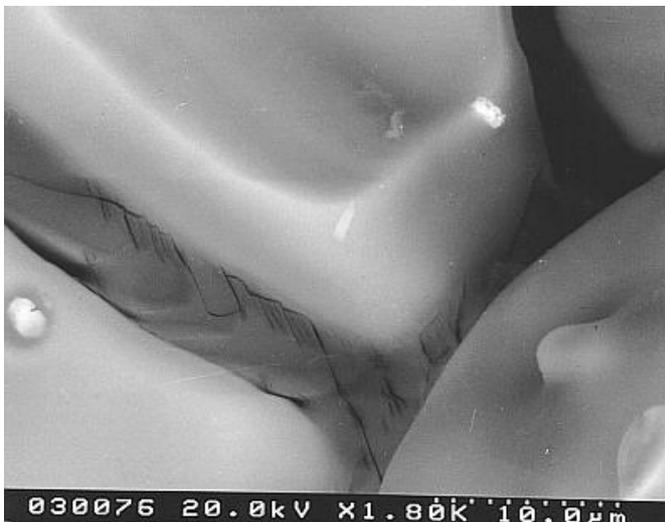


Abb. 45: Probe Bo5/4 Kryo-Schock nach 60 Minuten Trocknung bei 20°C: es entstehen Trocknungsrisse entlang der Kristallgrenzen [RE-Abb.]

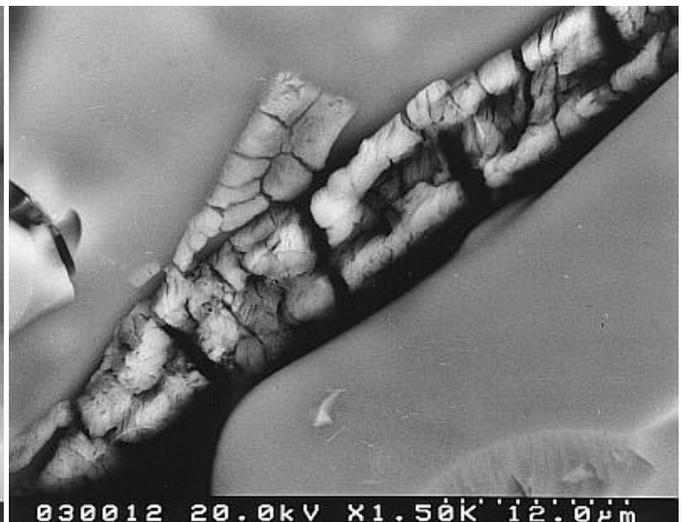


Abb. 46: Probe Bo5/1 24 Stunden Trocknung bei 60°C: Schrumpfungsrisse [RE-Abbildung]

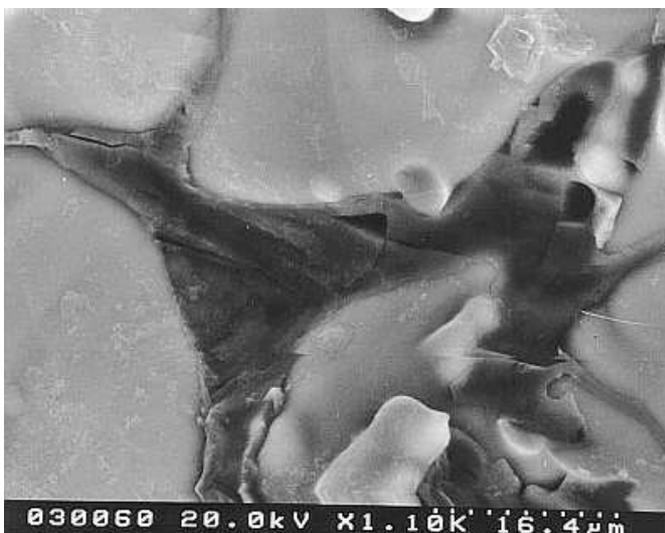


Abb. 47: Probe Bo5/4 Kryo-Schock nach 60 Minuten Trocknung bei 20°C: der Porenraum ist fast vollständig mit Kristallen gefüllt [RE-Abbildung]

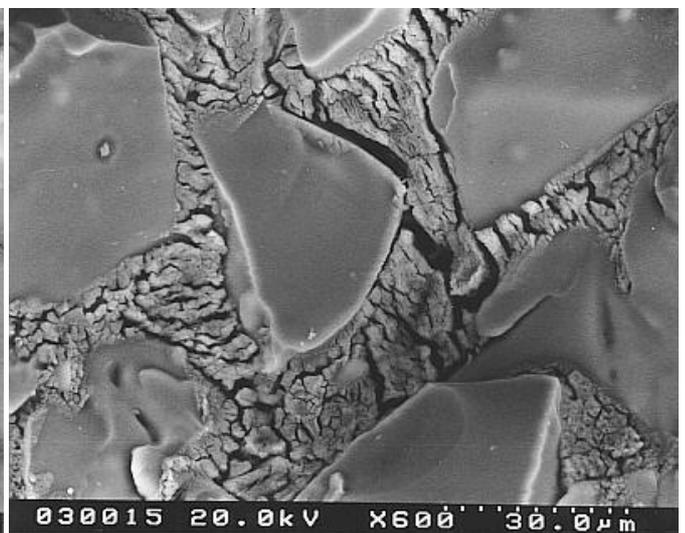


Abb. 46: Probe Bo5/1 24 Stunden Trocknung bei 60°C: Endstadium der Porenfüllung mit Schrumpfungsrissen [RE-Abbildung]

Dieser dynamische Prozess bei Befeuchtung und Austrocknung geht mit Schrumpfungs- und Dehnungszyklen insbesondere in der verdichteten Außenzone vorstatten, so dass sich Scherkräfte im Grenzbereich zum salzarmen offenporigen Material im Innern der Probe aufbauen, die zum Abplatzen der Schalen führen. Das entspricht dem Schadensbild im Anlieferungszustand der Proben als Ergebnis der Salzsprengtests.

Im weiteren Verlauf des Projekts sollen mit Hilfe der in Bochum gemessenen Dehnungsverläufe die Zeitpunkte der Phasenumwandlungen näher bestimmt werden. Außerdem sollen an anderen Substrat-Salz-Kombinationen entsprechende Untersuchungen erfolgen (z.B. mit Natriumsulfat als Salz mit weniger Hydratstufen und mit Natriumchlorid als hygroskopisches Salz ohne Hydratstufen im betrachteten Temperaturbereich).

Wie sich die Salze verhalten, wenn kein flüssiges Wasser zugegeben wird, sondern die Hydratation über Luftfeuchtigkeit ablaufen muss, ist ein weiterer Untersuchungsschritt.

### **3.5 Online-Datenaustausch**

Bereits zu Beginn wurde eine eigene Internet-Domain <http://www.salze-im-porenraum.de> eingerichtet, die neben allgemeinen öffentlichen Informationen über das Projekt auch die Plattform für projektinternen Daten- und Informationsaustausch bietet.

Da es sich bei diesem Projekt um ein ausgesprochen interdisziplinäres Vorhaben handelt, wurde neben den turnusmäßig stattfindenden Arbeitssitzungen auch ein intensiver Online-Diskussionsaustausch praktiziert. Dazu wurde eine eigene geschlossene Mailingliste installiert, in der alle Projektteilnehmer eingeschrieben sind und ständig aktuelle Entwicklungen in den einzelnen Arbeitsgruppen diskutiert wurden. Kleinere Datenmengen (wie z.B. gemessene Diagramme) wurden so per email-Versand ausgetauscht. Für größere Datenmengen (insbesondere mikroskopische Abbildungen) steht ein nur den Projektpartnern zugängliches Passwort-geschütztes Unterverzeichnis unter <http://www.salze-im-porenraum.de/intern> zur Verfügung, in dem auf Webseiten Ergebnisse dauerhaft zur Diskussion gestellt werden.

Im Laufe des ersten halben Jahres wurde auf den uneingeschränkt öffentlich zugänglichen Webseiten eine Datenbank mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Salze installiert, die aufgrund ihrer Phasenumwandlungsprozesse ein schädigendes Potential besitzen. Die Daten werden laufend aktualisiert und ergänzt, insbesondere mit Phasediagrammen bezüglich der Löslichkeiten und Ausgleichsfeuchten, die der Projektpartner aus Hamburg generiert.