

Arbeits-Zwischenbericht zum Paketvorhaben
Verhalten von Salzen in porösen Systemen



Trocknungsrisse entlang der Korngrenzen des Magnesiumsulfat-Hochhydrats im Porenraum einer Glasfritte (kryo-mikroskopische REM-Aufnahme)

Thermodynamische Modellierung und experimentelle Untersuchungen von Phasenumwandlungen

Dr. rer. nat. Michael Steiger

Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie (IAAC).

Untersuchungen der Zusammenhänge von Porenraum, Salztyp und hygrischer Dilatation

Dr. rer. nat. Stefan Brüggerhoff, Deutsches Bergbau-Museum Bochum

Interferometrische Verformungsmessungen mit hoher räumlicher Auflösung während der Kristallisation von Salzen

Dr. rer. nat. Gerd Gülker, Prof. Dr. rer. nat. Klaus Hinsch

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, FB Physik, Arbeitsgruppe Angewandte Optik

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Salzkristallisation im Porenraum mit Kryo-Methoden

Dr.-Ing. Herbert Juling, Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Mayr

Stiftung Institut für Werkstofftechnik Bremen, Abteilung 'Analytische Baustoffmikroskopie'

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung der Projektes

Obwohl die Wirkung von bestimmten Salzen in porösen Materialien in den Geowissenschaften und der Bauschadensforschung seit langem bekannt ist, konnte der eigentliche Mechanismus der Salzverwitterung bis heute nicht zufriedenstellend beschrieben und validiert werden. Eine direkte Beobachtung der Dehnung durch die Kristallisation von Salzen in porösen Materialien ist bisher nur unzureichend vorgenommen worden.

Im Rahmen des Projektes sollte in enger Zusammenarbeit der Partner sowohl ein Beitrag zu einer fundierteren theoretischen Beschreibung der Schadensmechanismen geleistet als auch ein experimentelles Konzept zu ihrer Validierung erarbeitet werden. Ziel war insbesondere die Visualisierung der Salzkristallisationen bzw. –phasenumwandlungen im Porenraum geeigneter Prüfkörper.

Die grundlegende Basis für die im Rahmen dieses Verbundvorhabens weitergehenden Untersuchungen zur direkten, mikroskopischen Visualisierung der Vorgänge bei der Salzkristallisation im Porenraum bzw. der hierdurch bedingten Materialverformung im Porenbereich sollte beim Deutschen Bergbau-Museum (DBM) dadurch gelegt werden, dass geeignete „einfach“ aufgebaute Testsubstrate gefunden werden sollten, um mit diesen eine möglichst isolierte, nicht durch das Substratmaterial selbst hervorgerufene Wirkung unterschiedlicher Salze erfassen zu können. Gleichzeitig sollte eine breite Auswahl von Gefügeparametern die Möglichkeit eröffnen, die unterschiedlichen Modellansätze zum Schadensmechanismus überprüfen zu können. Als Voraussetzung wurde eine hohe Reproduzierbarkeit und gleichzeitig eine Salzkristallisation vergleichbar der in realen Materialsystemen gefordert.

Nach thermodynamischen Vorgaben aus dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie in Hamburg (IAAC) sollten im DBM an den Proben während der Kristallisation in-situ-Dilatationsmessungen und Salzsprengtests durchgeführt und die entsprechenden Proben zur mikroskopischen Analyse zur Verfügung gestellt werden. Die dabei auftretenden Schäden sollten zunächst anhand des Endergebnisses der Bewitterungsversuche dargestellt und anschließend der Schadensverlauf mit Hilfe von Kryo-Versuchen im Institut für Werkstofftechnik in Bremen (IWT) nachvollzogen werden. Ziel war es, den entscheidenden Moment der ersten Salzkristallisationen bzw. –phasenumwandlungen visuell zu erfassen. Dazu sollte anhand der Verformungsmessungen der Arbeitsgruppe Angewandte Optik in Oldenburg der genaue Zeitpunkt der Probennahme bestimmt werden.

Zunächst musste jeder Projektpartner Geräte- bzw. Verfahrensentwicklung und Vorlauf-Untersuchungen durchführen. In Bochum wurden in Frage kommende Materialien beschafft und charakterisiert. In Hamburg wurden verschiedene Theorien zum Schadensmechanismus einem kritischen Vergleich unterzogen. Daneben wurden Untersuchungen zum Deliqueszenz-Verhalten verschiedener Salz-Substrat-Kombinationen durchgeführt. In Bremen mussten die Möglichkeiten der hochauflösenden elektronenmikroskopischen Abbildung von Salzlösungen erarbeitet und dabei die Grenzen der Kryo-Technik ausgelotet werden. In Oldenburg stand zunächst die Weiterentwicklung des ESPI-Messsystems mit dem Ziel einer Minimierung der Untersuchungsfläche und einer maßgeblichen Steigerung der Messempfindlichkeit, sowie der Bau einer geeigneten Versuchskammer im Vordergrund.

Nach dieser Vorphase sollte mit Hilfe von dilatometrischen Reihenuntersuchungen das Verhalten der ausgewählten Testsubstrate unter Salzeinfluss zunächst makroskopisch beurteilt werden. Der Kurvenverlauf der Dilatationsmessungen sollte dann in Bezug zur Materialcharakteristik (Chemismus und Porengeometrie des Substrates), zum Salztyp und den Feuchte-Temperatur-Bedingungen beim Kristallisations- bzw. Lösungsvorgang gesetzt werden. Hiermit soll eine „makroskopische“ Beziehung zwischen den Hauptparametern der Salzverwitterung auf systematischer Basis aufgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sollten eine gezielte Auswahl von Materialien für die vertiefte Betrachtung der Prozesse im Porenraum, die dann bei den Partner des Paketantrages durchgeführt werden sollten, ermöglichen.

2. Zusammenspiel der einzelnen Arbeitsgruppen, Projektorganisation

Im bisherigen Verlauf des Projektes fanden 9 Arbeitssitzungen statt, auf denen die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsgruppen diskutiert und weitere Vorgehensweisen abgesprochen wurden. Für den Datenaustausch zwischen diesen Sitzungen wurde eine Mailingliste eingerichtet, über die intensive Diskussionen gepflegt wurden. Zusätzlich wurde für den größeren Datenaustausch eine eigene Webpräsenz unter <http://www.salze-im-porenraum.de> eingerichtet, auf der ein internes passwortgeschütztes Verzeichnis für Ablage größerer Datenmengen zur Verfügung steht. Insbesondere der elektronische Austausch der Dilatometermessreihen aus Bochum, der Korrelationsmessungen aus Oldenburg und der mikroskopischen Bilder aus Bremen gestaltete sich dadurch sehr intensiv.

Mit den von den Hamburger Chemikern zur Verfügung gestellten Datensammlungen bzw. thermodynamischen Berechnungen (z.B. der Phasendiagramme für die Löslichkeiten und Ausgleichsfeuchten der verwendeten Salze) wurde eine Salz-Datenbank aufgebaut, die

sofort auch der Öffentlichkeit zugänglich gemacht wurde.

Nach einer Anfangsphase der notwendigen Vorlaufuntersuchungen der einzelnen Projektpartner kam zum Daten- und Diskussionsaustausch der Austausch von Probenmaterial hinzu. Die Arbeitsgruppe in Bochum konnte schließlich Probenmaterial zur Verfügung stellen, das von den Projektpartnern in Oldenburg und Bremen für ihre Untersuchungen verwendet werden konnte.

3. Abweichung vom Plan, Fehlschläge

Bereits schnell stellte sich heraus, dass die Beschaffung von geeignetem Probenmaterial schwieriger war, als zunächst angenommen. Die Musterproben der verschiedenen Hersteller versprachen zwar die Einhaltung der zugegebenermaßen nicht alltäglichen Vorgaben, aber bei der Lieferung größerer Mengen traten hinsichtlich der Qualitäten Schwankungen auf. Deshalb gab es am Anfang Verzögerungen bei der Materialbeschaffung, die aber zunächst wegen der Vorlaufarbeiten bei den einzelnen Partnern nicht sonderlich störten. Lediglich die Deliqueszenz-Messungen in Hamburg mussten mit anderen Materialien begonnen werden.

Die Vorgaben insbesondere der Arbeitsgruppe aus Oldenburg bezüglich der Probenbeschaffenheit, hauptsächlich die Porenradienverteilung betreffend, konnten aber schließlich mit der Wahl einer Korundkeramik und später der Glasfritten erfüllt werden. Entgegen den Vermutungen aller Partner basierend auf bisherigen Modellvorstellungen traten aber bei den Dilatationsmessungen nicht die erwarteten Dehnungen auf, von denen man eigentlich ausgegangen war. In den ersten Versuchen wurden Dehnungsbeträge gemessen, die sehr viel größer waren als die später ermittelten wahren Werte. Mikroskopische Untersuchungen dieser Proben und Korrelationsmessungen von laserbeleuchteten Oberflächen ergaben, dass die Dilatationsmessungen erheblich durch Ausblühungen zwischen den Messaufnehmern und der Probenoberfläche verfälscht wurden. In Oldenburg führte dieses Problem dazu, dass Verformungsmessungen mit dem ESPI-Verfahren so nicht möglich waren, weil die Oberfläche sich durch die Ausblühungen zu stark veränderte. Es musste also eine Möglichkeit gesucht werden, die Auskristallisation auf der Oberfläche zu verhindern. Durch Änderung der Versuchsbedingungen und Verwendung von hygroskopischen Salzen konnte eine Verlagerung des Verdunstungshorizontes in das Material hinein und somit das gesteckte Ziel schließlich erreicht werden. Unterstützt wurde dieser Effekt noch durch den Wechsel des Substratmaterials von Korund zu Glasfritten. Allerdings waren die nun gemessenen

Bewegungen, die tatsächlich auf Dehnungen des Gefüges zurück zu führen sind, deutlich kleiner als erwartet, was zu erhöhten Anforderungen insbesondere an die Laserinterferometrie führt.

An diesen Proben wurden intensive mikroskopische Untersuchungen mit Befeuchtungs- und Trocknungsversuchen durchgeführt, die erste Phasenumwandlungsprozesse im Porenraum sichtbar machten. Mit diesen mikroskopischen Ergebnissen sind einige Schadensmechanismen, die sich z.B. in zusätzlich durchgeführten Salzsprengtests einstellen, nachvollziehbar, und auch thermodynamische Betrachtungen scheinen die beobachteten Phasenumwandlungen erklären zu können. Erst in aller jüngster Zeit konnten die in den Dilatationsversuchen integral gemessenen Dehnungen auch mit dem ESPI-Verfahren, und nun erstmalig orts aufgelöst während eines Hydratisierungszyklus, erfasst werden. Die Qualität der Messergebnisse muss allerdings in Wiederholungsmessungen noch verbessert werden, um hochgenau die einsetzenden Prozesse identifizieren zu können. Das Ziel, in der ersten Phase des Projektes anhand dieser Proben die vollständige Kette der Probenuntersuchung von den Dilatationsmessungen bis zur Kryofixierung zu einem mit Hilfe der Verformungsmessungen festgelegten Zeitpunkt der ersten Phasenumwandlung durchführen zu können, konnte daher leider noch nicht ganz erreicht werden. Obwohl die kryomikroskopischen Abbildungen einen bisher noch nicht erreichten Einblick in die Phasenumwandlungsprozesse vermitteln, stehen daher noch unbeantwortete Fragen im Raum.

4. Relevanter Forschungsstand aufgrund der Ergebnisse

An dieser Stelle sollen kurz die wesentlichen Forschungsergebnisse und Erkenntnisse im Sinne der Gesamtzielsetzung vorgestellt werden. Eine ausführlichere Darstellung der in den einzelnen Teilprojekten durchgeführten Untersuchungen und Forschungsergebnisse findet sich in den Arbeitsberichten der vier Institute, die den Anträgen beiliegen.

Bei den ersten Versuchen im Dilatationsmessstand wurde klar, dass die bisherigen in der Literatur beschriebenen Messungen hinsichtlich der Versuchsführungen kritisch betrachtet werden müssen. Die um Größenordnungen höheren Dehnungen, die bei Messungen mit hygroskopischen Salzen registriert wurden, sind möglicherweise in erster Linie auf die Ausblühungen zwischen Probenoberfläche und Messaufnehmer zurück zu führen, und nicht auf eine tatsächliche Dehnung des Gefüges. Häufig werden in der Literatur die hohen Dehnungen durch Kombination von hygroskopischen und Kristallisationseffekten erklärt. Durch die Wahl geeigneter Probekörper, deren hygroskopische Dehnung – wie explizit nachgewiesen -

vernachlässigbar klein ist, wurde in diesem Projekt dafür Sorge getragen, dass die Kristallisationsauswirkungen getrennt betrachtet werden können. Darüber hinaus wurden die Bedingungen für die Kristallisation der Salze (Temperatur, Feuchte) so gewählt, dass eine Ausblühung an der Oberfläche weitgehend unterblieb und damit die Messungen ungestört ablaufen konnten.

Anhand der Substrat-Salz-Kombination "Glasfritte + Magnesiumsulfat" können die bisherigen Projektergebnisse, soweit sie derzeit für die Modellbildung relevant sind, gut zusammenfassend dargestellt werden. Magnesiumsulfat ist bekanntermaßen ein bei Sprengversuchen sehr wirksames Salz. Im Vergleich zu Natriumsulfat gibt es aber kaum systematische Untersuchungen. Im Phasendiagramm der Ausgleichsfeuchten zeigt Magnesiumsulfat mehrere für experimentelle Untersuchungen geeignete Phasenübergänge. Das Hochhydrat Epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsteht schon bei hohen relativen Luftfeuchten aus der Lösung. Abhängig von der Temperatur entstehen bei Trocknung die niedrigeren Hydratstufen Hexahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, wobei allerdings auch mehrere metastabile Phasen bekannt sind. Die niedrigste Hydratstufe Kieserit beansprucht dabei nur ca. ein Drittel des Volumens von Epsomit. Daraus ergibt sich theoretisch ein hohes Schädigungspotential, sowohl grundsätzlich durch die Kristallisation als auch den Übergang von einer niedrigen in eine höhere Hydratstufe. In parallel zu den Dilatationsmessungen durchgeführten Salzsprengtests wurde ein erheblicher Schaden durch Schalenbildungen an den Prüfkörpern erzeugt, unabhängig vom gewählten Substratmaterial Korund oder Glasfritte.

Mikroskopische Untersuchungen an diesen salzbefrachteten Proben ergaben eine äußerst inhomogene Verteilung des Salzes über den Querschnitt der Probe. Es bildete sich eine ausgeprägte Verdichtungszone mit vollständig mit Salz gefülltem Porenraum, wobei die Dicke dieser Zone offenbar von den Gegebenheiten des Porenraums abhängig ist (unter gleichen Bedingungen entstanden bei den Glasfritten ca. 1 mm und bei Korund-Keramik ca. 300 μm dicke Verdichtungszone).

In Dilatationsmessungen wurden die Dehnungsverläufe verschiedener Belastungszyklen (Kristallisationsvorgänge) nachvollzogen. Dabei wurde wegen der im ersten Ansatz gewählten hohen Temperatur von 60°C für die Trocknung der Salzlösung in der Probe (zur Vermeidung von Ausblühungen auf der Oberfläche) auch die Temperaturdehnung in die Ergebnisdiskussion mit einbezogen. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden dann Trocknungszyklen bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen. Die Ergebnisse waren z.T. überraschend und wurden kontrovers diskutiert. Eine abschließende, in allen

Punkten zufriedenstellende Modellerklärung ist noch nicht möglich, obwohl einzelne Aspekte sowohl hinsichtlich der thermodynamischen Überlegungen als auch der mikroskopischen Beobachtungen erklärbar sind:

Bei Beaufschlagung einer frischen Glasfritte mit 10%iger Magnesiumsulfatlösung füllt sich der Porenraum wegen der hohen kapillaren Saugkräfte des Materials sehr schnell und nahezu vollständig. Durch Erhöhung der Temperatur im Messraum stellt sich zuerst eine Wärmedehnung des Materials ein. Mit einsetzender Wasserverdunstung wirkt der Entzug der Verdampfungswärme diesem Prozess entgegen und verlangsamt die Wärmedehnung. Die Salzlösung konzentriert sich immer weiter auf und führt sehr schnell zur Kristallisation vermutlich des Hochhydrats Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), was zu einer Erhöhung der Dehnung führt, die aber im Kurvenverlauf kaum von der Wärmedehnung zu trennen ist. In den kryomikroskopischen Bildern ist deutlich zu erkennen, dass das Wachstum der Epsomitkristalle an den Porenwänden beginnt und schließlich den gesamten Porenraum ausfüllt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur, d.h. weiterer Trocknung der Probe, dehydratisiert das Hochhydrat unter Bildung von Trockenrissen. Mikroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass sich in dieser Phase das Volumen des Salzes verringert, und an den Korngrenzen der Hochhydrat-Kristalle Risse entstehen. Die Gesamtdehnung der Probe geht messbar zurück. Dies konnte auch in den ersten erfolgreichen interferometrischen Verformungsmessungen verifiziert werden, wobei allerdings die in dem Einzelversuch gemessenen Dehnungen vergleichsweise zu groß zu sein scheinen. Nach Abschluss dieser Hydratation wird an der Probe bei weiterer Erhöhung der Temperatur nur noch Wärmedehnung gemessen. Nach Beendigung der Belastung (Abkühlen auf Raumtemperatur und vollständige Trocknung) geht die Gesamtdehnung auf den Ausgangswert zurück, es ist also noch keine Schädigung der Probe aufgetreten. Das getrocknete Salz im Porenraum stellt sich im mikroskopischen Bild als von feinen Rissen durchzogene Salzmasse dar, die eine außerordentlich große Innenoberfläche bildet. Bei erneuter Befeuchtung mit Wasser wird durch Anlösung dieser großen Oberfläche sehr schnell eine hinsichtlich des Hochhydrats übersättigte Lösung entstehen, die zur Epsomit-Kristallisation mit hohem Platzbedarf führen muss. Dieser Prozess konnte in den Dilatationsmessungen und in kryomikroskopischen Befeuchtungsversuchen grundsätzlich nachvollzogen werden und nährt daher die These, dass ein großes Schadenspotential in der Umkristallisation aus einer übersättigten Lösung liegt.

Wägeversuche haben ergeben, dass die Hydratisierung von Magnesiumsulfat in den Glasfritten tatsächlich über eine Veränderung der Luftfeuchte zu erreichen ist, was ein sehr günstiger Umstand für die interferometrischen Messungen ist. Die anschließenden Messungen mit dem ESPI-Verfahren konnten diese Ergebnisse dann auch verifizieren: eine

bei hoher Temperatur getrocknete Glasfritte wurde nach Abkühlung einer steigenden Luftfeuchte ausgesetzt. Ab einer Luftfeuchte von ca. 75% setzen Verformungen einzelner Glaspartikel ein, die von der Hydratisierung des Salzes herrühren. Erstmals konnten somit die direkten Auswirkungen einer Phasenumwandlung auf einzelne Bestandteile des umliegenden Substrats sichtbar gemacht werden.

Bei Messungen mit Hilfe der feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie konnten erste Ergebnisse erarbeitet werden, die darauf hinweisen, dass die Kinetik der Phasenumwandlungsprozesse von der Größenverteilung des Porenraumes beeinflusst wird. Bisher abgeschlossen sind Messungen zur Kinetik der Deliquescenz von Natriumchlorid, bei denen eine Beschleunigung der Deliquescenzreaktion mit abnehmender Porengröße festgestellt wurde. Damit wird klar, dass die gewählte Vorgehensweise der systematischen Kombination integraler Messmethoden (hier Dilatationsmessungen) bis hin zur mikroskopischen Betrachtung (Verformungsmessungen und Abbildung mikroskopischer Bereiche) an möglichst einfachen Modellsystemen der einzige Weg zum vollständigen Verständnis sein kann. Makroskopisch beobachtete oder gemessene Veränderungen werden immer ihre Ursache in komplexen mikroskopischen Prozessen haben, wobei die Gegebenheiten des Porenraums einen entscheidenden Einfluss haben werden.

Die Projektpartner sind mit der erarbeiteten Vorgehensweise in der Lage, die grundsätzlichen Vorgänge der Phasenumwandlungsprozesse in Modellprüfkörpern zu messen, mikroskopisch darzustellen und mit den thermodynamischen Gegebenheiten in Einklang zu bringen.

Trotzdem bleiben zum Gesamtmodell noch einige ungeklärte Fragen, die sich insbesondere aus den z.T. überraschenden Verläufen der Dilatationsmessungen ergeben. In einigen Messungen wurden trotz sorgfältiger Versuchsführung negative Restdehnungen beobachtet, die theoretisch ein Schrumpfen der Probe nach Versuchsende dokumentieren würden. Eine schlüssige Erklärung dafür kann noch nicht gegeben werden. Es könnte sich um einen noch nicht erkannten systematischen Messfehler handeln, aber auch das Modell einer bei der Dehydratation der schrumpfenden Salzmasse aktiven Zugkraft auf die Porenwände wurde diskutiert. Dafür gibt es aber bislang keine mikroskopischen Hinweise.

5. Ziele für die Restlaufzeit

Ein wichtiger Aspekt der Arbeiten bis zum Ende des ersten Förderzeitraumes besteht darin,

die noch offenen Fragen hinsichtlich der Dilatationsmessungen abschließend zu klären. Hierfür erscheinen einige Modifikationen bei der Durchführungen der Dehnungsmessungen sinnvoll. Die verbleibende Zeit soll insbesondere genutzt werden, um Störungen durch oberflächliche Ausblühungen zu unterbinden, z.B. durch geeignetes Versiegeln bzw. Verkleben der Stirnflächen der Prüfkörper oder eine Entkopplung von Auflager und Oberfläche (Steg mit Teller in die Oberfläche gebohrt). Sofern sich diese Maßnahmen bewähren, sollte es möglich sein, die tatsächlichen Dehnungen auf Grund von Kristallwachstum eindeutig von Artefakten durch Ausblühungen und rein thermischen Effekten zu separieren. Daneben sollen beim DBM erste Vorversuche stattfinden, um die erfolgreichen Versuche mit der Kombination Magnesiumsulfat und Glasfritte auch mit anderen Salzen zu reproduzieren. Hier erscheinen insbesondere Versuche mit Natriumsulfat und Natriumchlorid sinnvoll zu sein, da damit sowohl Phasenübergänge mit (Natriumsulfat) als auch ohne (Natriumchlorid) Änderung der Hydratstufe untersucht werden können.

In der Arbeitsgruppe Angewandte Optik in Oldenburg steht in der noch verbleibenden Restlaufzeit im Vordergrund, die jüngsten erfolgreichen Versuche zur Hydratation von Magnesiumsulfat in Glasfritten abzusichern und zu erweitern. Insbesondere soll auch die Dynamik des Prozesses genauer untersucht werden. Zur weiteren Verbesserung der Messergebnisse der ESPI-Methode sind zusätzliche Versuche mit optimierten, d.h. glatteren und eventuell versiegelten Probenoberflächen vorgesehen. Daneben soll die Restlaufzeit genutzt werden, um den inzwischen verfügbaren HeCd-Laser in Betrieb zu nehmen.

Im Institut für Werkstofftechnik in Bremen werden die noch fehlenden Versuche zur Darstellung der Einfrierartefakte bei verschiedenen Lösungskonzentrationen für das Salz Magnesiumsulfat durchgeführt. Damit stehen für den Fortsetzungszeitraum entsprechende Ergebnisse für alle dort vorgesehenen Salze zur Verfügung. Zusätzlich werden gezielte Probennahmen anhand der Dilatometermessungen während der Befeuchtungsversuche vorgenommen, um die mikroskopisch darstellbaren Veränderungen der Salzmasse im Porenraum abzubilden. Das geschieht zunächst an dem System Glasfritte-Magnesiumsulfat, aber auch mit den Salzen Natriumsulfat und Natriumchlorid, sofern die Ergebnisse der Dilatometermessungen in Bochum entsprechende Probennahmen zulassen. Auf jeden Fall sollen bei den Versuchen zur Hydratation von Magnesiumsulfat in Glasfritten anhand von Luftfeuchtezyklen in Oldenburg auch erste gezielte Kryofixierungen erfolgen.

Im IAAC in Hamburg werden in der verbleibenden Zeit bis zum Ende des ersten Förderzeitraumes die bereits begonnenen Messungen mit der feuchtekontrollierten Röntgendiffraktometrie fortgesetzt. Ziel ist es, den Einfluss des Porenraumes auf die Lage von Gleichgewichten zu bestimmen. Es werden deshalb Messungen der Deliqueszenzfeuchtigkeit von Natriumchlorid in Glasfritten verschiedener mittlerer Porenradien durchgeführt. Auf Grund des bereits beobachteten deutlichen Einflusses des Porenraumes auf die Kinetik der Deliqueszenzreaktion ist auch eine Beeinflussung der Gleichgewichtslage zu vermuten. Die Messung der Deliqueszenzpunkte wird deshalb erstmals einen Anhaltspunkt dafür geben, mit wie starken Abweichungen von den bei der Planung und Interpretation der Experimente verwendeten Phasendiagramme gerechnet werden muss.

6. Planung für den Folgezeitraum

Als übergeordnete Ziele des interdisziplinären Vorhabens wurden bereits eingangs ein grundlegender Beitrag zum besseren theoretischen Verständnis der Schadensmechanismen der Salzverwitterung poröser Materialien sowie ein experimentelles Konzept zu ihrer Validierung genannt. Diese Ziele wurden bereits im Antrag für die erste Förderperiode definiert und es besteht zum jetzigen Zeitpunkt kein Anlass von dieser Zielsetzung abzuweichen. Die während der ersten Förderperiode in den vier Teilprojekten erzielten Ergebnisse bestätigen vielmehr, dass die gewählte grundsätzliche Vorgehensweise erfolgreich war. Dennoch kann natürlich auf Grund der Erfahrungen im ersten Förderungszeitraum eine Präzisierung der weiteren Vorgehensweise erfolgen. Eine ausführliche Darstellung findet sich in den Arbeitsprogrammen der vier Anträge. An dieser Stelle seien lediglich die wichtigsten Aspekte kurz vorgestellt.

Ein ganz wichtiger Aspekt im zweiten Förderzeitraum wird es sein, die erfolgreichen Experimente mit Magnesiumsulfat in Glasfritten so zu erweitern, dass im Hinblick auf den Schadensmechanismus und die Dynamik des Verhaltens von Salzen in porösen Materialien möglichst weitgehende Verallgemeinerungen möglich werden. Es ist deshalb unerlässlich, Versuche sowohl mit anderen Salzen als auch mit zusätzlichen Materialien durchzuführen.

Die Vorhersage des Phasenverhaltens von Salzgemischen in einem porösen Material in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit im Hinblick auf die Optimierung der Versuchsbedingungen für den Einsatz der bei den Projektpartnern verfügbaren Dehnungs- und Verformungsmessverfahren sowie der Kryo-Rasterelektronen-Mikroskopie

wird weiterhin im IAAC in Hamburg verfolgt. Zu diesem Zweck werden auch im zweiten Förderzeitraum sowohl rechnerische Simulationen unter Verwendung eines thermodynamischen Modells als auch Messungen von Phasenumwandlungen in porösen Materialien mittels temperatur- und feuchtekontrollierter Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Zum besseren Verständnis und zur weiteren Absicherung der Ergebnisse, die mit Magnesiumsulfat erzielt wurden, sollen im Phasendiagramm dieses Salzes auch metastabile Gleichgewichte berücksichtigt werden. Schwerpunkt in der zweiten Förderperiode sollen aber Salzgemische sein, deren naturgemäß komplexere Phasengleichgewichte vielfältigere Möglichkeiten bei der Wahl geeigneter Versuchsbedingungen ergeben. In Ergänzung zu den bereits abgeschlossenen theoretischen Betrachtungen zur Berechnung von Kristallisationsdrücken (auch unter Einbeziehung von Größeneffekten) soll nun abschließend eine klare Abgrenzung zum sogenannten Hydratationsdruck erfolgen. Dies ist auch deshalb wünschenswert, da im ersten Förderungszeitraum Dehnungen bzw. Verformungen sowohl bei der Kristallisation von Magnesiumsulfat aus einer übersättigten Lösung (DBM) als auch bei der Hydratation von Magnesiumsulfat (Arbeitsgruppe Angewandte Optik in Oldenburg) beobachtet wurden.

Die Auswahl, Beschaffung und Charakterisierung weiterer geeigneter Substrate wird weiterhin im DBM in Bochum bearbeitet. Wichtig ist es dabei, wesentliche Eigenschaften der Substrate zu variieren. Für die Untersuchung von Einflüssen der Porengröße, die auch aus theoretischen Überlegungen zu erwarten sind, bietet es sich an, die bisher bereits durchgeführten Untersuchungen auf Glasfritten mit anderen (wohl definierten Porenradienverteilungen) auszudehnen. Daneben sind Experimente mit Substraten wünschenswert, die ähnliche Porositätseigenschaften aber unterschiedliche mechanische und Festigkeitseigenschaften aufweisen. Schließlich soll Natursteinmaterial eingesetzt werden, um auch Experimente mit realen Baustoffen zu integrieren. Die Auswahl geeigneter Materialien, die insbesondere auch den experimentellen Anforderungen der verschiedenen Untersuchungsmethoden genügen, erfolgt im DBM. Eine wesentliche Rolle werden dabei wie schon im ersten Förderzeitraum Dilatationsmessungen einnehmen. Die bewährte Methode soll eingesetzt werden, um gezielt verschiedene Phasenübergänge und das Verhalten der verschiedenen Substrate zu untersuchen. Um die Methode noch variabler einsetzen zu können, soll die bestehende Messapparatur im zweiten Förderzeitraum so modifiziert werden, dass Messungen bei definierter relativer Luftfeuchtigkeit möglich sind. Schließlich sollen die Dilatationsmessungen mit dem bewährten Dilatometer durch zwei- bzw. dreidimensionale Messungen unter Verwendung sog. Dehnungsmessuhren ergänzt werden.

Die Ergebnisse der ESPI-Messungen in Oldenburg während der Hydratation von Magnesiumsulfat in Glasfritte sind sehr vielversprechend. Insbesondere die Maßnahmen zur Unterdrückung der Salzausblühungen an den Substratoberflächen haben diese Messungen erst möglich gemacht und müssen daher zukünftig noch weiter intensiviert werden. Geplant sind hierzu u.a. Modifikationen an der Klimatisierung, die größere Variationsmöglichkeiten der Temperatur der Probekörper ermöglichen und weitere Tests zur Versiegelung der Oberflächen. Weiterhin sind mit der Kontrolle der Offsetlage in den Verformungsbildern und durch die Einführung einer zeitlich mitlaufenden Auswertung der Interferogramme zwei Erweiterungen des Messsystems vorgesehen, die geeignet erscheinen, die Qualität der Messergebnisse zu erhöhen. Mit der so optimierten Messanlage sollen, wie ursprünglich geplant, Messreihen an verschiedenen Substrat-Salzkombinationen durchgeführt werden.

Die Möglichkeit Phasenumwandlungsprozesse unter Einsatz von Kryo-Methoden in der Rasterelektronenmikroskopie verfälschungssicher zu fixieren und abzubilden hat sich im ersten Förderzeitraum insbesondere bei den Versuchen mit Magnesiumsulfat bewährt. Die Methode soll deshalb auch im zweiten Förderzeitraum intensiv genutzt werden. Sie soll bei der bereits erwähnten Variation der Substrate und der Salze bzw. Salzgemische gezielt nach entsprechenden Vorversuchen mittels Dilatations- bzw. Verformungsmessung eingesetzt werden. Insbesondere sollen die Phasenumwandlungen von Magnesiumsulfat, die bei bisherigen Versuchen unter aktiver Befeuchtung erzwungen wurden, nun durch eine gezielte Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit ausgelöst werden. Im Sinne der Visualisierung verschiedener Schadensprozesse (Kristallisation aus übersättigter Lösung, Hydratation) sind diese Experimente von besonderem Interesse. Auf Grund der jüngsten erfolgversprechenden Experimente zur Hydratation von Magnesiumsulfat mit der ESPI-Methode scheint es nun auch wie ursprünglich geplant möglich zu sein, mit dieser Methode den richtigen Zeitpunkt für die Probenahme unter Einsatz der Kryomethode zu bestimmen. Im Falle einer Befeuchtung zeigen die bisherigen Ergebnisse, dass auch die Dilatationsmessungen zu diesem Zweck eingesetzt werden können.

Für die im zweiten Förderzeitraum vorgesehenen Experimente mit verschiedenen Salzen bzw. Salzgemischen und Substraten ist eine enge Zusammenarbeit zwischen allen Projektbeteiligten erforderlich, um geeignete Versuchsbedingungen für die verschiedenen Salz-/Substratkombinationen zu definieren, in Vorversuchen gezielt die Wirksamkeit einzelner Phasenumwandlungsprozesse zu prüfen und die geeigneten Probenahmezeitpunkte festzulegen. Auf Grund der bisherigen positiven Ergebnisse halten die Antragsteller diese Vorgehensweise für sehr erfolgversprechend.