

# Salzschäden an Kulturgütern

## Stand des Wissens und Forschungsdefizite

Ergebnisse des DBU Workshops im Februar 2008  
in Osnabrück

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger



## **Impressum**

Herausgeber: Hans-Jürgen Schwarz, Michael Steiger

Gestaltung: Ri-Con/ Research in Conservation  
Richard-Wagner Straße 9  
30177 Hannover

Umschlagsfoto: Hans-Jürgen Schwarz

Diese Broschüre wurde hergestellt mit Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt im Rahmen des Förderprojektes Az.: 25937-45

Hannover, September 2009

ISBN 978-3-00-028965-1

## 6 Mechanismus der Schädigung durch Salzkristallisation

Michael Steiger\*

- \* Fachbereich Chemie, Institut für Angewandte und Anorganische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg,

### 6.1 Einleitung

Bis weit in die 80er und 90er Jahre des letzten Jahrhunderts bestand weitgehend Uneinigkeit über den Mechanismus der Schädigung von Baustoffen durch Kristallwachstum. Es wurden eine Reihe unterschiedlicher Theorien in der Literatur vertreten, die vielfach auch kontrovers diskutiert wurden. Es bestand zu dieser Zeit weitgehend Unklarheit über die Vorgänge bei der Salzkristallisation im Porenraum, so dass auch in Übersichtsartikeln im Wesentlichen einfach die verschiedenen Theorien nebeneinander übernommen und zusammengefasst wurden (z.B. EVANS, 1970; DUTTLINGER und KNÖFEL, 1993). Letztere Autoren sprachen sogar von Halbwissen, das sich in der Literatur festgesetzt habe und sahen dringenden Bedarf an grundlegender Forschung.

Insbesondere zwei Theorien fanden weite Verbreitung und wurden in der Literatur als im Wesentlichen gegensätzliche oder sogar unvereinbare Theorien behandelt. Es handelt sich dabei zunächst um die ältere Theorie von CORRENS und STEINBORN (1929) (vgl. auch CORRENS, 1949; FLATT et al., 2007), bei der angenommen wird, dass der Kristallisationsdruck eine Folge der Übersättigung der Porenlösung ist. Diese Theorie wurde häufig kritisch hinterfragt, wobei es in der Regel als fragwürdig betrachtet wurde, ob es in porösen Materialien die für den Aufbau realistischer Drücke erforderlichen Übersättigungen überhaupt geben kann (z.B. LEWIN, 1974). Hierzu maßgeblich beigetragen haben sicherlich auch die Berechnungen von WINKLER und SINGER (1972), bei denen recht willkürlich sehr hohe Übersättigungen angenommen wurden, für die keinerlei experimentelle Berechtigung vorlag, weder aus Laborversuchen mit Bulk-Lösungen und schon gar nicht basierend auf Experimenten mit porösen Materialien. Tatsächlich existierten kaum Vorstellungen über den Grad der Übersättigung, der in Porenlösungen auftreten kann. So konnte leicht der Eindruck entstehen, dass für Berechnungen die Übersättigungen einfach so groß gewählt wurden, dass möglichst hohe Drücke resultieren. Es wird weiter unten noch gezeigt, dass zudem auch die Berechnungen selbst fehlerhaft waren.

In der Folge bevorzugten viele Autoren das Modell von EVERETT (1961), bei dem der Kristallisationsdruck auf den Stabilitätsunterschieden von Kristallen unterschiedlicher Größe basiert. EVERETT leitete eine einfache Gleichung ab, bei der

sich der Kristallisationsdruck direkt aus den Radien zweier benachbarter Poren ergibt. Dieser Ansatz erschien vielen Wissenschaftlern wohl deshalb vorteilhafter, da die Berechnung des Kristallisationsdruckes auf einer messbaren Größe, der Porenradienverteilung, basiert und nicht auf der sehr unsicheren Abschätzung der Übersättigung einer Porenlösung. Es sei darauf hingewiesen, dass EVERETT selbst seine Theorie nie als ein alternatives Modell zur Gleichung von CORRENS angesehen hat. Es war vielmehr seine Absicht ein Modell für die Schädigung poröser Materialien durch Kristallisation von Eis zu entwickeln, bei dem nicht mehr die Volumenausdehnung beim Phasenübergang flüssiges Wasser–Eis die Hauptschadensursache darstellt. In der Folge haben WELLMAN und WILSON (1965) den Grundgedanken auf das Wachstum von Salzkristallen übertragen und FITZNER und SNETHLAGE (1982) haben erstmals Berechnungen unter Verwendung realer Porenradienverteilungen vorgestellt.

In der Folgezeit wurden in der Literatur beide Modelle verschiedentlich zur Berechnung von Kristallisationsdrücken verwendet und im Wesentlichen als alternative Modelle oder sich sogar widersprechende Ansätze behandelt. Beide Modelle wurden häufig für die Interpretation von Salzschäden in porösen Baustoffen sowohl am Objekt als auch in Laborversuchen herangezogen. Eine Übersicht über die Literatur bis Mitte der 90er Jahre findet sich in der Monographie von GOUDIE und VILES (1997). Seit dieser Zeit sind große Fortschritte sowohl bei der theoretischen Behandlung des Kristallisationsdruckes (SCHERER, 1999, 2004; FLATT, 2002; STEIGER, 2005a,b) als auch bei der Entwicklung neuer experimenteller Methoden (RODRIGUEZ-NAVARRO und DOEHNE, 1999; RIJNERS et al., 2005; LINNOW et al., 2006; ESPINOSA-MARZAL and SCHERER, 2008; ESPINOSA et al., 2008; HAMILTON et al., 2008; STEIGER et al., 2008; STEIGER und ASMUSSEN, 2008) erzielt worden.

Im Folgenden sollen neuere Ergebnisse, soweit sie einem besseren Verständnis des Schadensmechanismus bei der Salzkristallisation dienen, kurz zusammengefasst werden. Insbesondere wird gezeigt, dass die beiden Modelle von CORRENS und EVERETT keinesfalls widersprüchlich, sondern einander äquivalent sind. Schließlich sollen typische Experimente zur Salzschädigung poröser Materialien kurz vorgestellt und im Sinne der Theorie des Schadensmechanismus diskutiert werden. Abschließend wird kurz auf die Bedingungen am Bauwerk eingegangen, unter denen Salzschäden wahrscheinlich sind.

## **6.2 Wachstum eingeschlossener Kristalle und Aufbau von Druck**

Durch Verdunstung von Wasser konzentrieren sich die Porenlösungen in Baustoffen auf und bei Überschreitung der Löslichkeit eines Inhaltsstoffes kann es zu

Kristallisationsprozessen kommen. Bei der Trocknung eines mit Feuchtigkeit gesättigten porösen Baustoffes liegt der Verdunstungshorizont zunächst an der Materialoberfläche und verlagert sich im Verlauf der Trocknung in das Materialinnere. Je nach den Trocknungsbedingungen, der Konzentration und Zusammensetzung der Porenlösung sowie den feuchtetechnischen Materialeigenschaften kann also das Kristallwachstum entweder auf der äußeren Oberfläche oder im Porenraum des Materials erfolgen. Im ersten Fall bilden die ausgeschiedenen Salzkristalle Effloreszenzen, im zweiten Fall spricht man von Subfloreszenzen. Abgesehen von einer ästhetischen Beeinträchtigung der Materialoberfläche führen Effloreszenzen normalerweise nicht zu einer direkten Materialschädigung.

Damit Kristallwachstum zu einer mechanischen Belastung und damit zur Schädigung eines porösen Materials führen kann, muss der wachsende Salzkristall eingeschlossen und dennoch in der Lage sein, gegen den durch die Porenwand ausgeübten Druck weiter zu wachsen. Nur dann kann auf das Gefüge eine mechanische Belastung in Form einer Zugspannung ausgeübt werden. Der durch Kristallwachstum im Porenraum ausgeübte Druck wird als Kristallisationsdruck bezeichnet. Da die Zugfestigkeiten der meisten Baustoffe viel geringer sind als ihre Druckfestigkeiten (üblicherweise ca. eine Größenordnung), sind diese Materialien recht empfindlich gegenüber Salzkristallisation im Porenraum.

Druckaufbau durch einen wachsenden Salzkristall ist nur möglich, wenn das Wachstum an der Grenzfläche Kristall–Porenwand stattfindet, d.h. es muss der Transport von Ionen in gelöster Form zu dieser Grenzfläche gewährleistet sein. Voraussetzung ist also die Existenz eines Lösungsfilmes zwischen Salzkristall und Porenwand (vgl. Abb. 22). Die Existenz des Lösungsfilmes wurde bereits in den frühen Arbeiten von BECKER und DAY (1905), TABER (1916) sowie CORRENS und STEINBORN (1939) postuliert. Voraussetzung für die Existenz eines Filmes, dessen Stärke etwa ein Nanometer betragen dürfte (SCHERER, 1999), sind abstoßende Kräfte zwischen Salzkristall und Porenwand, die zu einem Abstoßungsdruck (disjoining pressure) führen (ISRAELACHVILI, 1991). Der Abstoßungsdruck muss ausreichend groß sein, um dem Druck durch den wachsenden Salzkristall standzuhalten. Übersteigt der Kristallisationsdruck den Abstoßungsdruck, so wird der direkte

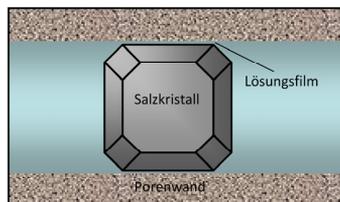


Abbildung 22: In Pore eingeschlossener Kristall mit Lösungsfilm

Kontakt zwischen Porenwand und Salzkristall erzwungen und es ist kein weiteres Kristallwachstum an der Grenzfläche zur Porenwand mehr möglich. Wachstum kann dann nur noch an den freien Kristallflächen stattfinden und führt nicht zu weiterem Druckaufbau. Der Abstoßungsdruck entspricht also dem maximalen Kristallisationsdruck.

### 6.3 Theorie des Kristallisationsdruckes

Wächst ein Salzkristall in einer Pore gegen die Porenwand, so baut sich ein Druck auf. Der Salzkristall befindet sich dann unter anisotropem Druck. Während die freien Kristallflächen unter dem hydrostatischen Druck  $p_L$  der Porenlösung stehen, befinden sich die belasteten Kristallflächen unter dem erhöhten Druck  $p_C$ . Die Druckdifferenz  $\Delta p = p_C - p_L$  ist der Kristallisationsdruck. Da die Löslichkeit von Salzen unter Druck zunimmt, weisen unter anisotropem Druck stehende Kristalle unterschiedliche Löslichkeiten der belasteten und der unbelasteten Kristallflächen auf. Betrachtet man nun eine Porenlösung, die gerade bezüglich einer unter erhöhtem Druck stehenden Kristallfläche gesättigt ist, so ist diese Lösung bezüglich der unbelasteten Kristallflächen immer übersättigt. Es lässt sich zeigen, dass dann für die Druckdifferenz, also den Kristallisationsdruck  $\Delta p$  folgende Beziehung gilt (STEIGER, 2005a):

$$\Delta p = RT/V_m \ln(a/a_0) \quad (1)$$

Es sind  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $V_m$  das molare Volumen des Salzes. Weiter sind  $a$  und  $a_0$  die Aktivitäten der gesättigten Lösungen bezüglich der unter den Drücken  $p_L$  und  $p_C$  stehenden Kristallflächen. Gleichung (1) ähnelt zunächst stark der ursprünglich von CORRENS und STEINBORN (1939) entwickelten Gleichung. Es gibt jedoch wichtige Unterschiede. Zunächst wird bei der CORRENS-Gleichung von einem unter gleichförmigen Druck stehenden Kristall ausgegangen. Die Konsequenz dieser Annahme wird ausführlich in STEIGER (2005a) und FLATT et al. (2007) diskutiert. Weiterhin ersetzen CORRENS und STEINBORN das Aktivitätsverhältnis  $a/a_0$  unter Vernachlässigung des nicht-idealen Verhaltens konzentrierter Salzlösungen durch das Konzentrationsverhältnis  $C/c_0$ , wobei insbesondere nicht berücksichtigt wird, dass Salze dissozzierende Feststoffe sind:



Bei Auflösung in Wasser bilden sich je nach Zusammensetzung der Salzphase  $v_M$  Kationen der Ladung  $z_M$ ,  $v_X$  Anionen der Ladung  $z_X$  und  $v_0$  Moleküle Wasser, so

dass die Aktivität des Salzes in einer wässrigen Lösung als Ionenaktivitätsprodukt beschrieben werden muss:

$$a = a_M^{v_M} a_X^{v_X} a_w^{v_0} \quad (2)$$

In Gleichung (1) ist deshalb  $a$  das Aktivitätsprodukt der Porenlösung, während  $a_0$  das Aktivitätsprodukt der unter Normaldruck gesättigten Lösung ist, also das thermodynamische Löslichkeitsprodukt  $K$ . Es ist deshalb nicht richtig, einfach Aktivitäten durch Konzentrationen zu ersetzen. Den gleichen Fehler machen auch WINKLER und SINGER (1972), weshalb die von ihnen tabellierten Kristallisationsdrücke, abgesehen von ihren völlig unrealistisch und willkürlich angenommenen Konzentrationen auch fehlerhaft berechnet und deshalb ohne jede Bedeutung sind.

In völliger Übereinstimmung mit den grundlegenden experimentellen Untersuchungen von BECKER und DAY (1905), TABER (1916) sowie CORRENS und STEINBORN (1939) sagt also Gleichung (1) voraus, dass ein Kristall in einer Pore nur dann Druck aufbauen kann, wenn er in Kontakt mit einer bezüglich der unbelasteten Kristallfläche übersättigten Lösung steht. Aufgrund der Tatsache, dass eine Lösung, die im Gleichgewicht mit einer unter Druck stehenden Kristallfläche steht, bezüglich der freien Kristallflächen immer übersättigt ist, wird durch Kristallwachstum auf den freien Flächen die Übersättigung der Porenlösung verbraucht und der Druck an den belasteten Kristallflächen kann nicht aufrecht erhalten werden. In dem Maße wie die Konzentration der Porenlösung abnimmt, löst sich der Kristall an seinen belasteten Flächen auf, wobei der Druck abnimmt, bis er sich wieder im lokalen Gleichgewicht mit der Lösung im Flüssigkeitsfilm befindet. Es ist deshalb unwahrscheinlich, dass sich ein Kristallisationsdruck in Baustoffen aufbaut und über lange Zeiträume konstant einwirkt. Es ist viel wahrscheinlicher, dass hohe Kristallisationsdrücke als transiente Ereignisse kurzfristig auftreten, wenn sich eine hohe Übersättigung in einer Porenlösung zeitweise ausbildet und sich anschließend durch Kristallwachstum an freien Flächen wieder abbaut. Der Kristallisationsdruck ist deshalb als ein dynamischer Prozess anzusehen, der durch kinetische Einflüsse wie Verdunstungs-, Abkühlungs-, Diffusions- und Wachstumsraten sowie durch die Verfügbarkeit unbelasteter Kristallflächen gesteuert wird. Eine ganz wesentliche Voraussetzung für das Verständnis dieser Dynamik ist die in der älteren Literatur vielfach übersehene Erkenntnis (z.B. auch bei CORRENS), dass eingeschlossene, unter anisotropem Druck stehende Kristalle an verschiedenen Kristallflächen unterschiedliche Löslichkeiten aufweisen.

Eine besondere Situation tritt in sehr kleinen Poren auf, da die Löslichkeit von Salzkristallen auch von der Kristallgröße abhängig ist (STEIGER, 2005b). Zur Verdeutlichung sei eine kugelförmige Pore mit kleinen zylinderförmigen Porenöffnun-

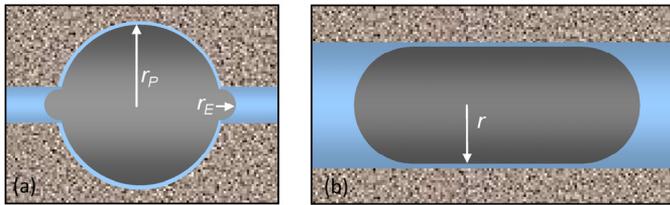
gen betrachtet (vgl. Abb. 23). Dieses Beispiel entspricht dem Fall zweier benachbarter Poren unterschiedlicher Größe, der dem Modell von EVERETT (1961) zugrunde liegt. Die Löslichkeitszunahme eines kugelförmigen Kristalls mit abnehmender Kristallgröße wird durch folgende Gleichung beschrieben (STEIGER, 2005b):

$$\ln(a_0/a_\infty) = 2\gamma_{cl}V_m/(rRT) \quad (3)$$

Hier sind  $a_0$  und  $a_\infty$  die thermodynamischen Löslichkeitsprodukte des kleinen und des unendlich großen Kristalls,  $\gamma_{cl}$  ist die Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Lösung und  $r$  ist der Radius eines kugelförmigen Kristalls. Betrachtet man nun den Kristall in Abb. 23a, so können mit Hilfe von Gleichung (3) die Löslichkeiten ( $a_0$ ) des Kristalls in der großen Pore ( $a_p$ ) und im kleinen zylinderförmigen Poreneingang ( $a_E$ ) berechnet werden, indem die entsprechenden Radien  $r_p$  und  $r_E$  eingesetzt werden. Da  $r_E < r_p$  ist, erfordert das Wachstum des Kristalls in der kleinen Pore eine höhere Konzentration der Porenlösung. Umgekehrt ist eine Porenlösung, die gerade bezüglich des kleinen Satellitenkristalls im Poreneingang gesättigt ist ( $a_E$ ), bezüglich des Kristalls in der großen Pore übersättigt. Dieser Kristall kann deshalb wachsen und Druck aufbauen, bis der nun unter Druck stehende Kristall gerade im Gleichgewicht mit der Porenlösung steht. Den Kristallisationsdruck kann man einfach mit Hilfe von Gleichung (1) berechnen, indem für die Sättigungsaktivität des großen Kristalls  $a_p$  und für die Aktivität der Porenlösung die Sättigungsaktivität des kleinen Satellitenkristalls  $a_E$  einsetzt. Nach Umformen ergibt sich folgender einfache Ausdruck für den Kristallisationsdruck,

$$\Delta p = 2\gamma_{cl} (1/r_E - 1/r_p) \quad (4)$$

der vollständig mit der von EVERETT vorgeschlagenen Gleichung übereinstimmt (STEIGER, 2005b). Es ist offensichtlich, dass auch in EVERETT's Modell die Übersättigung der Porenlösung die Ursache für den Aufbau von Druck ist und deshalb dieses Modell keinen anderen Schadensmechanismus darstellt, sondern lediglich einen Spezialfall. Gleichung (4) ist nicht allgemein anwendbar, sondern gilt lediglich für die in Abb. 23a dargestellte Porengeometrie. Andere Kristallformen und Porengeometrien werden in STEIGER (2005b) behandelt. Beispielsweise erhält man für einen zylinderförmigen Kristall mit Radius  $r$  (vgl. Abb. 23b) für den Kristallisationsdruck  $\Delta p = \gamma_{cl}/r$ . Diese Gleichung stimmt völlig mit derjenigen von SCHERER (1999) überein, bei deren Ableitung der Kristallisationsdruck durch die unterschiedlichen Krümmungen der Kristallflächen in sehr kleinen Poren ausgedrückt wird. Das Ergebnis beider Betrachtungsweisen ist gleich, ein Kristall kann nur dann Druck gegen die Porenwand aufbauen, wenn die Porenlösung bezüglich der betrachteten Kristallfläche im unbelasteten Zustand übersättigt ist.



**Abbildung 23: Wachsende Kristalle eingeschlossen in kugelförmiger (a) und in zylinderförmiger Pore (b)**

In sehr kleinen Poren ist diese Übersättigung eine direkte Folge der unterschiedlichen Löslichkeit von Kristallflächen unterschiedlicher Krümmung. Dies hat zur Folge, dass eine Porenlösung, die sich im Gleichgewicht mit der Kristallfläche größter Krümmung befindet, immer übersättigt bzgl. der übrigen Kristallflächen ist. Auf letzteren kann deshalb Wachstum stattfinden, so dass Druck aufgebaut werden kann. Eine wichtige Konsequenz ist in diesem Fall die Tatsache, dass der Kristallisationsdruck nun einen Gleichgewichtszustand repräsentiert und permanent wirksam sein kann. Es ist aber zu berücksichtigen, dass solche Effekte nur für sehr kleine Kristalle eine Rolle spielen. Relevante Drücke erfordern Porenradien von  $< 10\text{--}50\text{ nm}$  (STEIGER, 2006). Während solch kleine Poren in Beton vorhanden sind, spielen sie in den meisten Natursteinen und anderen Baustoffen an historischen Bauwerken kaum eine Rolle. In diesem Fall ist der Kristallisationsdruck deshalb als ein Nichtgleichgewichtsphänomen zu betrachten und unterliegt einer ausgeprägten Dynamik (SCHERER, 2004; STEIGER, 2005a, b)

Es ist festzuhalten, dass die Theorien zum Kristallisationsdruck nach CORRENS, basierend auf der Übersättigung einer Porenlösung sowie das auf der Porengeometrie basierende Modell von EVERETT keine wirklich unterschiedlichen Modelle darstellen. In beiden Fällen ist Übersättigung einer Porenlösung die Triebkraft für den Aufbau des Kristallisationsdruckes und die Gleichung von EVERETT kann ganz einfach aus der Gleichung von CORRENS abgeleitet werden, wenn Einflüsse der größenabhängigen Löslichkeit integriert werden. Insofern stellt das EVERETT-Modell lediglich einen Spezialfall dar. Die auch in der neueren Literatur immer noch häufig zu findende Abgrenzung der beiden Modelle, die vielfach als alternative oder sogar widersprüchliche Modelle behandelt werden, ist in keiner Weise gerechtfertigt. Abschließend sei darauf verwiesen, dass die gleichen Überlegungen auch auf wachsende Eiskristalle zutreffen. Eine ausführliche Behandlung mit Berechnungsbeispielen findet sich in STEIGER (2004).

## 6.4 Laborversuche zur Salzkristallisation

Die am weitesten verbreiteten Versuche zur Nachstellung von Schäden durch Salzkristallisation im Labor basieren auf den klassischen Sprengtests mit Natriumsulfat, z.B. nach DIN 52111 (1990) oder RILEM PEM/25 (RILEM Commission 25-PEM, 1980), zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Baustoffen gegenüber Salzkristallisation. Ähnliche Versuche wurden häufig auch bei der Simulation der natürlichen Gesteinsverwitterung verwendet, eine Übersicht über eine Vielzahl solcher oder ähnlicher Versuche geben GOUDIE und VILES (1997). Allen diesen Versuchen ist gemeinsam, dass Gesteinsprüfkörper mit einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei Raumtemperatur durch kapillares Saugen getränkt und anschließend bei erhöhter Temperatur ( $60\text{--}105^\circ\text{C}$ ) getrocknet werden. Unter diesen Bedingungen liegt nach der Trocknung im Porenraum wasserfreies Natriumsulfat (Thenardit) vor. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Prüfkörper gewogen und anschließend dem gleichen Zyklus erneut unterworfen. Typischerweise treten bei vielen Kalk- und Sandsteinen schon nach wenigen Zyklen massive Schäden bis hin zur völligen Zerstörung der Prüfkörper auf. Entscheidend ist die Beobachtung, dass der Schaden bei Versuchen mit Natrium- oder Magnesiumsulfat vor allem während der Tränkungsphase und nicht, wie vielleicht zunächst vermutet werden könnte, während der Trocknungsphase auftritt (SCHMÖLZER, 1936; DE QUERVAIN und JENNY, 1951).

Lange Zeit wurde als Schadensursache die Volumenausdehnung bei der Hydratation von Thenardit unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Mirabilit) während der Tränkungsphase angesehen (SCHMÖLZER, 1936; GOUDIE, 1977). Erst kürzlich wurde erkannt, dass in Übereinstimmung mit dem oben diskutierten Schadensmechanismus die Kristallisation von Mirabilit aus einer sehr stark übersättigten Lösung die eigentliche Schadensursache bei dieser Art von Salzsprengversuchen darstellt (CHATTERJI und JENSEN, 1989; FLATT, 2002). Nach der Trocknung liegt in den Prüfkörpern eine Anreicherung mit wasserfreiem Natriumsulfat vor, bei der anschließenden Tränkung mit einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung löst sich das Salz entsprechend seiner Löslichkeit auf. Eine bezüglich des wasserfreien Salzes gesättigte Lösung ist allerdings weit übersättigt bezüglich Mirabilit, so dass diese Phase im Porenraum unter Bedingungen hoher Übersättigung auskristallisiert. Auf Grund des großen molaren Volumens des Hydrats weist der Porenraum schon nach wenigen Zyklen des Sprengversuchs einen sehr hohen Füllungsgrad auf, so dass der durch Mirabilitwachstum aufgebaute Druck effizient auf das Gefüge übertragen werden kann und schnell zu seiner Zerstörung führt.

Eine ausführliche Diskussion und eine Abschätzung der beim Kristallisationsversuch mit Natriumsulfat auftretenden Kristallisationsdrücke finden sich bei STEIGER und ASMUSSEN (2008). Um die Dynamik des Kristallisationsdruckes bei dieser Art von Tränkungs-Trocknungs-Zyklen zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit Expe-

perimente durchgeführt, bei denen während der Zyklen die Dilatation der Prüfkörper mit einfachen Messuhren erfasst wurden. In Übereinstimmung mit dem beschriebenen Mechanismus wurde während der Tränkungsphase eine schnelle Dehnung der Prüfkörper festgestellt. Zu Beginn der Trocknungsphase dehnen die Prüfkörper zunächst weiter, vermutlich als Folge der weiter ablaufenden Mirabilitkristallisation und einer weiteren Zunahme der Übersättigung durch Verdunstung. Schließlich nimmt die Dehnung aber wieder ab, zunächst durch Abbau der Übersättigung und Wachstum an freien Kristallflächen, später durch Dehydratation des Mirabils in der trockenen Umgebungsluft, bis zuletzt die Prüfkörper wieder ihren Ausgangszustand erreichen.

Die große Wirksamkeit des klassischen Salzsprengversuchs basiert also darauf, dass eine metastabile Phase (das wasserfreie Salz) in Kontakt mit Wasser kommt, wobei die höher hydratisierte Phase bei starker Übersättigung auskristallisiert. Es stellt sich die Frage, ob ein entsprechender Effekt auch durch einfache Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit erzielt werden kann. In diesem Zusammenhang wurde kürzlich die Hydratation von  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserit) unter Bildung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Hexahydrat) genauer untersucht (GÜLKER et al., 2007; STEIGER et al., 2008). Es zeigte sich, dass auch bei dieser Reaktion eine Gefügebelastrung durch Druckaufbau resultiert. Insbesondere bei Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit bis zur Deliqueszenzfeuchtigkeit von Kieserit wurde eine schnelle Hydratation verbunden mit einer starken Gefügedehnung beobachtet. Auch in diesem Fall kann also der Schadensmechanismus analog dem Salzsprengversuch beschrieben werden. Sobald die metastabile Phase (in diesem Fall Kieserit) in Kontakt mit flüssigem Wasser kommt (in diesem Fall durch Deliqueszenz), kristallisiert die höher hydratisierte Phase (in diesem Fall Hexahydrat) unter Bedingungen hoher Übersättigung aus.

Ein grundsätzlich von den bisher beschriebenen Experimenten abweichender Versuchsaufbau findet sich bei typischen Verdunstungsexperimenten, wie sie beispielsweise von RODRIGUEZ-NAVARRO und DOEHNE (1999) beschrieben wurden. Bei solchen Experimenten werden Gesteinsprüfkörper mit ihrer Unterseite in einer Salzlösung platziert, die durch kapillares Saugen im Prüfkörper aufsteigt und dort verdunstet. Im Bereich der Verdunstungszone kommt es zu einer starken Aufkonzentrierung und schließlich zur Salzkristallisation. Typischerweise können bei solchen Experimenten Gesteinsprüfkörper recht schnell völlig zerstört werden. Bei Experimenten mit Natriumsulfat in einem Kalkstein haben RODRIGUEZ-NAVARRO et al. (2000) beobachtet, dass bei Raumtemperatur und niedriger Luftfeuchtigkeit, d. h. schneller Verdunstung, sowohl wasserfreies Natriumsulfat als auch Mirabilit im Porenraum auskristallisierten. Da die Löslichkeit von Thenardit viel größer als die Löslichkeit von Mirabilit ist, findet also auch bei der Verdunstung Kristallwachstum von Mirabilit bei großer Übersättigung statt, so dass sehr hohe Kristallisationsdrücke möglich sind (STEIGER und ASMUSSEN, 2008).

Abschließend sei auf experimentelle Untersuchungen von ESPINOSA-MARZAL und SCHERER (2008) verwiesen, die die Kristallisation von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in Kalksteinen bei Abkühlung konzentrierter Porenlösungen untersucht haben. Auch in diesen Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass die Kristallisation von Mirabilit sehr hohe Übersättigungen erfordert und mit einem enormen Kristallisationsdruck einhergeht. Durch Dilatationsmessung wurden sehr starke Verformungen nachgewiesen, die nahelegen, dass die Zugfestigkeit der Gesteine weit überschritten wurde. Weiterhin wurde gezeigt, dass die hohe mechanische Belastung über recht lange Zeiträume erhalten bleibt, bevor es durch Wachstum an freien Kristallflächen zum Abbau der Übersättigung und zur Relaxation der Gefügeverformung kommt. Demgegenüber kristallisiert das Heptahydrat bei niedrigerer Übersättigung und der resultierende Kristallisationsdruck ist wesentlich kleiner.

## 6.5 Salzkristallisation unter Bauwerksbedingungen

Es stellt sich die Frage, inwiefern die Versuchsbedingungen der zuvor beschriebenen Laborexperimente auf die Bedingungen an Bauwerken übertragen werden können. Diese Frage ist grundsätzlich zu bejahen, denn auch an Bauwerken sind die verschiedenen Salze den gleichen Prozessen ausgesetzt. So sind metastabile Phasen wie niedrige Salzhydrate, also z.B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{MgSO}_4 \cdot \nu_0\text{H}_2\text{O}$  mit  $\nu_0 < 7$ , auch am Bauwerk dem Kontakt mit flüssigem Wasser bei Beregnung oder bei Feuchtigkeitseintrag durch Kondensation ausgesetzt. Ebenso führen zyklische Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit dazu, dass einige Salze ständigen Lösungs-Kristallisations-Wechseln unterliegen, die durch Deliqueszenz bei erhöhter Luftfeuchtigkeit und Verdunstungstrocknung bei niedriger Luftfeuchtigkeit angetrieben werden. Schließlich können Salze auch alleine durch Temperaturwechsel Lösungs-Kristallisations-Zyklen unterliegen. Insofern finden sich auch am Bauwerk für alle oben beschriebenen Laborexperimente entsprechende Bedingungen. Allerdings werden Laborversuche üblicherweise unter drastischeren Bedingungen durchgeführt, um den Schadensprozess zu beschleunigen. So werden meist recht hohe Salzkonzentrationen verwendet und die Versuchsbedingungen werden so gewählt, dass hohe Übersättigungen und starke Salzanreicherungen resultieren.

Die meisten Laborversuche wurden in der Vergangenheit mit Natriumsulfat und Magnesiumsulfat durchgeführt. Diese Salze gelten als besonders aggressiv und sind deshalb gut geeignet, um die Widerstandsfähigkeit von Baustoffen gegen Salzkristallisation zu prüfen. Dennoch können am Bauwerk ganz ähnliche Prozesse wie im klassischen Sprengversuch ablaufen. Gelangen Ausblühungen von wasserfreiem Natriumsulfat oder einem niedrigen Magnesiumsulfat-Hydrat in Kontakt mit flüssigem Wasser, so lösen sie sich auf und eine sehr konzentrierte, bezüglich der höheren Hydrate übersättigte Lösung dringt kapillar in das poröse

Material ein, wo es dann zur Kristallisation kommt. Bemerkenswert ist, dass in diesem Fall der Schadensvorgang durch Wasseraufnahme ausgelöst wird und nicht durch Verdunstung. Zu erwähnen ist weiterhin, dass ein völlig analoger Schadensprozess auch für Ausblühungen des an Bauwerken nicht selten anzutreffenden  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Thermonatrit) zu erwarten ist. Tatsächlich hat sich Natriumcarbonat in Laborversuchen als sehr wirksam erwiesen (vgl. GOUDIE und VILES, 1997). Schließlich ist auch zu erwähnen, dass für alle an Bauwerken beobachteten Doppelsalze ein analoger Schadensmechanismus zu erwarten ist, da es sich ausnahmslos um inkongruent lösliche Doppelsalze handelt. Ihre gesättigten Lösungen sind deshalb immer bezüglich einer der beiden Komponenten mehr oder weniger stark übersättigt. Das Verhalten von Doppelsalzen ist jedoch bisher kaum untersucht worden.

Weitaus verbreiteter an Bauwerken dürften zyklische Auflösungs-Kristallisationsprozesse sein, bei denen Salzkristallisation während der Trocknungsphase einsetzt und Schäden verursacht. Diese Prozesse werden durch zyklische Schwankungen der relativen Luftfeuchtigkeit in Gang gesetzt. Steigt die relative Luftfeuchtigkeit über die Deliqueszenzfeuchtigkeit eines Salzes an, so nimmt das Salz Wasser auf und bildet eine konzentrierte Porenlösung. Sinkt die Umgebungsluftfeuchtigkeit wieder, so verdunstet Wasser, die Porenlösung konzentriert sich auf und es kommt zur Kristallisation. Die oben beschriebenen Versuche zur kontinuierlichen Verdunstung einer Natriumsulfatlösung belegen, dass unter diesen Bedingungen extrem hohe Übersättigungen möglich sind und zu massiven Schädigungen poröser Materialien führen. Allerdings sind am Bauwerk die Bedingungen normalerweise weniger drastisch, da kleinere Salzgehalte vorliegen und normalerweise kein permanenter Nachschub mit Salzlösung gewährleistet ist.

Am Bauwerk werden sehr häufig Schäden durch Kristallisation von Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) beobachtet, einem Salz, das sich im Laborversuch normalerweise als weniger wirksam erweist als Natriumsulfat. Ursache hierfür ist sicherlich die Tatsache, dass  $\text{NaCl}$  unter den Bedingungen typischer Laborexperimente weitaus weniger leicht zur Übersättigung neigt als beispielsweise Natriumsulfat. Aus diesem Grund ist es schwieriger, gezielt in Laborexperimenten die Bedingungen zu realisieren, unter denen  $\text{NaCl}$ -Kristallisation besonders schadenswirksam ist. Es ist vollkommen unstrittig, dass  $\text{NaCl}$  eines der an Bauwerken wichtigsten Schadenssalze darstellt. Auch im Laborversuch kann man durch Kristallisation von  $\text{NaCl}$  (Halit) Schäden erzeugen, die Experimente sind allerdings nicht so spektakulär wie mit einigen anderen Salzen. Dennoch steht das Verhalten des Salzes in völligem Einklang mit dem oben beschriebenen Mechanismus, und es besteht keine Notwendigkeit, andere Mechanismen in Betracht zu ziehen. Berücksichtigt man, dass  $\text{NaCl}$  im Gegensatz zu anderen Salzen kaum zur Übersättigung neigt und aufgrund seines kleinen molaren Volumens recht hohe Salzgehalte erforderlich sind, um merkliche Porenfüllgrade zu erzielen, so kann man verstehen, dass in Labor-

versuchen NaCl im Vergleich zu anderen Salzen weniger wirksam ist. Umgekehrt ist aber bekannt, dass NaCl-Kristalle bereits bei sehr niedrigen Übersättigungen extrem hohe Kristallisationsdrücke erzeugen können (STEIGER, 2005a, 2006). Unter Berücksichtigung der weiten Verbreitung von NaCl in Bauwerken ist deshalb verständlich, dass zyklische Schwankungen der Luftfeuchtigkeit um die Deliquescenzfeuchte von NaCl schnell zu Materialschäden führen. Je nach Zusammensetzung eines Salzgemisches liegt diese kritische Luftfeuchtigkeit im Falle von NaCl im Bereich von 40%–75% r.F. als in einem an den meisten Bauwerken relevanten Bereich.

## 6.6 Forschungsbedarf

Trotz der großen Fortschritte bei der Aufklärung des Schadensmechanismus bei der Salzkristallisation in porösen Baustoffen in den vergangenen 10–15 Jahren sind weitere Untersuchungen erforderlich. Zunächst ist zu fordern, dass neben den klassischen Salzen, die in Laborversuchen verwendet werden, auch andere Schadsalze und ihr Verhalten einer genaueren Untersuchung unterzogen werden. Hierzu gehören vor allem die Nitrate und Chloride sowie eine große Zahl von Doppelsalzen, die an Bauwerken bereits nachgewiesen wurden. Erst wenn die experimentelle Datenbasis hier verbessert ist, wird es möglich sein, am Bauwerk das Schadenspotential eines bestimmten Salzgemisches zuverlässig abschätzen zu können. Weiterhin ist es auch ratsam, Experimente mit Salzgemischen durchzuführen.

Daneben ist es erforderlich, die Kinetik verschiedener Phasenumwandlungen eingehender zu studieren, um Aussagen darüber ableiten zu können, unter welchen Bedingungen sich welche Phasen überhaupt bilden. Neuere Untersuchungen mit Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfaten belegen, dass sich statt der unter bestimmten Bedingungen stabilen Salze häufig metastabile Phasen bilden. Es stellt sich deshalb die Frage, unter welchen Bedingungen welche Phasen kristallisieren und welche Schadensrelevanz einzelnen Phasen zukommt. In diesem Kontext muss auch der enge Zusammenhang zwischen Transportvorgängen im porösen Material, dem Ort der Salzkristallisation und der Übersättigung von Porenlösungen berücksichtigt werden. Hier kommt auch der Weiterentwicklung kombinierter Transport- und Salzkristallisationsmodellen eine wichtige Bedeutung zu.

Schließlich ist zu hinterfragen, wie die beim Verständnis des Schadensmechanismus erzielten Fortschritte dazu verwendet werden können, um Salzschäden zukünftig zu verhindern. Prinzipiell besteht neben der Salzminderung und der präventiven Konservierung durch Klimakontrolle auch die Möglichkeit, das Kristallisationsverhalten von Salzen durch verschiedene Additive zu beeinflussen. Die For-

schung auf diesem Gebiet steckt jedoch noch in den Anfängen und eine praktische Anwendung ist noch nicht absehbar.

## 6.7 Literaturhinweise

- BECKER G.F., DAY A.L. (1905): The linear force of growing crystals. *Proc. Washington Acad. Sci.* 7, 283–288.
- CHATTERJI S., JENSEN A. D. (1989): Efflorescence and breakdown of building materials. *Nordic Concr. Res.* 8, 56–61.
- CORRENS C.W. (1949): Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Disc. Faraday Soc.* 5, 271–271.
- CORRENS C.W., STEINBORN W. (1939): Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Z. Krist A* 101, 117–135.
- DIN 52 111 (1990): Prüfung von Naturstein. Kristallisationsversuch mit Natriumsulfat.
- ESPINOSA-MARZAL R.M., SCHERER G.W. (2008): Crystallization of sodium sulfate salts in limestones. *Environ. Geol.* 56, 605–621.
- ESPINOSA R.M., FRANKE L., DECKELMANN G. (2008): Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence. *Constr. Build. Mater.* 22, 1758–1773.
- EVERETT D.H. (1961): The thermodynamics of frost damage to porous solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 57, 1541–1551.
- FITZNER B., SNETHLAGE R. (1982): Einfluss der Porenradialverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. *Bautenschutz Bausanierung* 5, 97–103.
- FLATT R.J. (2002): Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *J. Cryst. Growth* 242, 435–454.
- FLATT R.J., STEIGER M., SCHERER G.W. (2007): A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure. *Environ. Geol.* 52, 187–203.
- GOUDIE A.S. (1977): Sodium sulphate weathering and the disintegration of Mohenjo-Daro, Pakistan. *Earth Surf. Process.* 2, 75–86.
- GOUDIE A.S., VILES H. (1997): *Salt weathering hazards*. John Wiley & Sons, Chichester.
- GÜLKER G., EL JARAD A., HINSCH K. D., JULING H., LINNOW K., STEIGER M., BRUEGGERHOFF S. KIRCHNER D. (2007) Monitoring of deformations induced by crystal growth of salts in porous systems using microscopic speckle pattern interferometry. *Springer Proceedings in Physics* 116 (Lasers in the Conservation of Artworks), 553–560.

- HAMILTON A., HALL C., PEL L. (2008): Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 212002.
- ISRAELACHVILI J.N. (1991): *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Amsterdam.
- LEWIN S.Z. (1974): Book Review of 'Stone: Properties, Durability in Man's Environment' (by E.M. Winkler). *Stud. Conserv.* 19, 249–252.
- LINNOW K., ZEUNERT A., STEIGER M. (2006): Investigation of Sodium Sulfate Phase Transitions in a Porous Material Using Humidity and Temperature Controlled X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* 78, 4683–4689.
- DE QUERVAIN F., JENNY V. (1951): Verhalten der Bausteine gegen Witterungseinflüsse in der Schweiz.. In *Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, 30. Lieferung* (ed. Schweizerische Geotechnische Kommission). Kümmerly & Frey, Geographischer Verlag, Bern, 1–66.
- RIJNERS L.A., HUININK H.P., PEL L., KOPINGA K. (2005): Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Phys. Rev. Lett.* 94, 075503.
- RILEM PEM–25 (1980) Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. *Mater. Struct.* 13, 175–253.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth. Surf. Process. Landforms* 24, 191–209.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E., SEBASTIAN E. (2000): How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cem. Concr. Res.* 30, 1527–1534.
- SCHERER G.W. (1999): Crystallization in pores. *Cem. Concr. Res.* 29, 1347–1358.
- SCHERER G.W. (2004): Stress from Crystallization of salt. *Cem. Concr. Res.* 34, 1613–1624.
- SCHMÖLZER A. (1936): Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bausteinen. *Chem. Erde* 10, 479–520.
- STEIGER M. (2004): Influence of salts on the freezing temperature of water: Implications on frost damage to porous materials. In: *Proceedings of the 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (Kwiatkowski D., Löfvendahl R., eds.), ICOMOS, Stockholm, 179–186.
- STEIGER M. (2005a): Crystal growth in porous materials.—I. The crystallization pressure of large crystals. *J. Cryst. Growth*, 282, 455–469.
- STEIGER M. (2005b): Crystal growth in porous materials.—II. Influence of crystal size on the crystallization pressure. *J. Cryst. Growth*, 282, 470–481.

- STEIGER M. (2006): Crystal growth in porous materials: Influence of supersaturation and crystal size. In: *Heritage, weathering and conservation* (ed. Fort M., Alvarez de Buergo M., Gomez-Heras M., Vazquez-Calvo C.). Taylor & Francis, London, pp. 245–251.
- STEIGER M., ASMUSSEN S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and the generation of stress. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4291–4306.
- STEIGER M., LINNOW K., JULING H., GÜLKER G., EL JARAD A., BRÜGGERHOFF S., KIRCHNER D. (2008): Hydration of  $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  and generation of stress in porous materials. *Cryst. Growth Des.* 8, 336–343.
- TABER S. (1916): The growth of crystals under external pressure. *Am. J. Sci.* 41, 532–556.
- WELLMANN H.W., WILSON A.T. (1965): Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature* 205, 1097–1098.
- WINKLER E.M., SINGER P.C. (1972): Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Bull. Geol. Soc. Am.* 83, 3509–3514.