

## Untersuchungen zum Salztransport und zum kritischen Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung in Bauwerkstoffen

R. Vogt und R. Kriegel

Professur Bauchemie, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar

### Zusammenfassung

Es wurde der gekoppelte Feuchte- und Salztransport in kapillarporösen Baustoffen untersucht. Schwerpunkt war die Bestimmung des kritischen Porenfüllungsgrades, unterhalb dessen der Salztransport zum Erliegen kommt. Dazu wurden Trocknungsexperimente mit verschiedenen Baustoffen und Salzlösungen unter speziellen Bedingungen durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass der kritische Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung vom Material und von der Salzart abhängt, er lag für die untersuchten Materialien und Salze zwischen 10 und 69 Vol.-% der Feuchtesättigung. Bei Materialien mit hoher Kapillarleitfähigkeit und kleinem Dampfdiffusionswiderstand sowie für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  wurden die kleinsten kritischen Porenfüllungsgrade festgestellt. Für die Salze  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  resultierten hingegen relativ große kritische Porenfüllungsgrade. Für Simulationsrechnungen wurde bisher i. d. R. bis herab zu sehr geringen Feuchtegehalten ein Salztransport berücksichtigt. Die vorliegenden Untersuchungen belegen jedoch, dass bereits bei mittleren Feuchtegehalten bzw. Porenfüllungsgraden von 10 - 70 Vol.-% der Salztransport vollständig zum Erliegen kommt. Eine realitätsnahe Simulation des gekoppelten Salz- und Feuchtetransports muss dies demnach im Berechnungsmodell berücksichtigen.

**Stichwörter:** Salztransport, Poren, Porenfüllungsgrad, Salzzimmobilisierung

### **Studies on Salt Transport and on Critical Degree of Saturation of Pores Controlling Salt Transport in Building Materials**

#### **Abstract**

*Coupled water and salt transport in capillary porous building materials has been investigated. Emphasis has been placed on the determination of the critical degree of saturation of pores. At water content below this critical degree of saturation of the porous system transport of salts is stopped. Drying experiments have been carried out under well defined conditions including different building materials and salt solutions. It was found that the critical degree of saturation of pores which controls immobilization of salt transport depends on the building material and the type of salt. Values found with the materials and salts investigated here, were between 10 and 69 Vol. % of the moisture saturation. Smallest values of the degree of saturation of pores have been observed on materials having high capillary conductivity and small vapour diffusion resistance and for the following salts:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , and  $\text{KNO}_3$ . In contrast comparatively high values of the degree of saturation of pores have been observed with the following salts:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . In calculations simulating the coupled water and salt transport has been taken into consideration down to very low moisture content in general. Results presented in this contribution, however, underline the fact that salt transport is stopped completely at moderate values of degree of saturation of pores ranging from 10 to 70 %. In order to obtain more realistic results this fact has to be taken into consideration in the future by simulation models for prediction of coupled water and salt transport.*

**Keywords:** Salt transport, Pores, Degree of Saturation of Pores, Immobilisation of salt.

## 1 Einleitung

Die Anwesenheit von Feuchtigkeit in Baustoffen hat unerwünschte Veränderungen von Materialeigenschaften zur Folge, z. B. eine verringerte Materialfestigkeit, einen ansteigenden Energiebedarf durch erhöhte Wärmeleitung sowie eine Verschlechterung des Innenraumklimas. Salze führen durch die Dampfdruckerniedrigung über ihren Lösungen zu erhöhten Materialfeuchten und können durch Kristallisations- und Lösungsprozesse zudem das Materialgefüge erheblich schädigen.

Die gezielte Vermeidung oder Verminderung von Schäden an Bauwerken erfordert eine Vorhersage des Verlaufs von Schädigungs- oder Sanierungsprozessen. Numerische Simulationsprogramme ermöglichen bereits im Vorfeld von Sanierungsmaßnahmen, das zukünftige bauphysikalische Verhalten von Bauteilen unter Einbeziehung der klimatischen Bedingungen vorzuberechnen [1, 2]. Schwerpunkt der weiteren Programmentwicklung ist derzeit vor allem die Einbeziehung bauschädlicher Salze [3].

Die Simulation des Einflusses von Salzen auf den Feuchtehaushalt und die Schädigung von Baustoffen bedarf der Kenntnis grundlegender physikalischer und chemischer Prozesse. Wasser spielt als Transportmedium sowohl beim Salzeintrag, der -anreicherung und -mobilisierung als auch bei der Schadenswirkung eine wesentliche Rolle. Salze werden bekanntlich nur in gelöster Form im Wasser transportiert. Der Wassertransport hingegen erfolgt zum Einen in der Flüssigphase, zum Anderen in Form von Dampf. Beide Transportarten überlagern sich in Abhängigkeit vom Porenfüllungsgrad im Material mit unterschiedlichen Anteilen und können experimentell nicht voneinander separiert werden. Der minimale Porenfüllungsgrad, unterhalb dessen ausschließlich Dampftransport stattfindet, ist deshalb experimentell nicht bestimmbar. Für Simulationsrechnungen nehmen GRUNEWALD et al. bislang an, dass der Feuchtetransport bei allen Feuchtegehalten in flüssiger Phase und in Gasphase parallel stattfindet, wobei bei Feuchtesättigung der Flüssigtransport, bei niedriger Feuchte der Dampftransport dominiert [3]. Salze werden demnach (in der Simulation) im gesamten Feuchtebereich von 1 - 100 Vol.-% transportiert.

Endet jedoch der Flüssigkeitstransport unterhalb eines Porenfüllungsgrades, den HUININK et al. mit dem 0,1 bis 0,3-fachen der Gesamtporosität angeben [4], so sollte auch der Salztransport been-

det sein. KRUS et al. nehmen hingegen an, dass der kritische Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung unter 10% liegt, deshalb vernachlässigen sie ihn bei ihren Simulationsrechnungen [5, 6, 7]. Anhand von Trocknungsexperimenten haben KRIEGEL et al. jedoch gezeigt, dass der experimentell bestimmte kritische Porenfüllungsgrad für Sandsteine bei ca. 20% Porenfüllung liegt [8]. Aufgrund der gezeigten Diskrepanzen zwischen Annahmen und experimentellen Befunden zum kritischen Feuchtegehalt wird ein Salztransport durch aktuelle Programme auch dann noch simuliert, wenn in der Realität kein Salztransport mehr stattfindet.

Gegenstand der dargelegten Untersuchungen ist deshalb die Bestimmung des kritischen Porenfüllungsgrades der Salzzimmobilisierung. Insbesondere sollte geklärt werden, welche Größenordnung dieser Wert hat und ob er bei zukünftigen Simulationsrechnungen zum Salztransport vernachlässigt werden kann. Zudem war die Frage zu klären, inwieweit der kritische Porenfüllungsgrad vom Material und der Salzart abhängig ist.

Zur Klärung der angesprochenen Fragestellung wurden spezielle Trocknungsexperimente durchgeführt. Dazu wurden Baustoffprismen mit gesättigten Salzlösungen bis zur Feuchtesättigung beladen, gasdicht gekapselt und anschließend unter zeitlich konstanten klimatischen Bedingungen über eine Stirnfläche bis zum Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte (Massekonstanz) getrocknet. Durch die Verwendung gesättigter Salzlösungen ist sowohl die anfängliche Salz- als auch die Feuchtebelastung (bzw. -konzentration) genau bekannt. Da bei Feuchtegehalten über 10% der Porenfüllung i. a. der Flüssigtransport dominiert (Geschwindigkeit liegt mehrere Größenordnungen über dem Dampftransport), kann bis zu diesem Feuchtegehalt eine Übersättigung der Lösungen im Baustoffvolumen durch Abtransport von gasförmigem Wasser weitgehend ausgeschlossen werden. Hinzu kommt, dass sich über einer gesättigten Salzlösung eine definierte Deliqueszenzfeuchte einstellt, so dass während der Trocknung keine lokal unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücke und damit auch keine zusätzlichen Triebkräfte für den Feuchtetransport im Volumen des Baustoffs auftreten sollten. Es besteht zudem in der gesättigten Porenlösung kein Konzentrationsgradient der Salzionen. Damit wird eine dem Feuchtetransport überlagerte Diffusion der Salzionen ausgeschlossen.

Erfahrungsgemäß ist bei einfachen Trocknungsversuchen lediglich in einer dünnen Oberflächenschicht von wenigen Millimetern mit einer ins Material vordringenden Verdunstungsfront zu rechnen, während in der Tiefe eine annähernd konstante Salzkonzentration vorliegt. Wird deshalb nach dem Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte die Salzverteilung in den Baustoffproben ermittelt, kann man aus der Konzentration des festen Salzes in der Tiefe der Probekörper direkt auf das ursprüngliche Volumen der gesättigten Salzlösung zurück rechnen. Bei diesem Volumen an gesättigter Lösung setzte demnach die Verdunstungskristallisation ein, weil neben dem noch funktionierenden Dampftransport offensichtlich kein weiterer Flüssigtransport mehr stattfand. Bezieht man dieses berechnete Volumen der gesättigten Salzlösung auf die Gesamtporosität des Baustoffes, so erhält man den kritischen Porenfüllungsgrad, bei dem der Flüssigtransport (kapillarer Lösungstransport) und damit auch der Salztransport zum Erliegen kam.

## 2 Experimentelle Untersuchungen

Für die Untersuchungen wurden ein Kalksandstein, zwei Hintermauerziegel, ein Klinker sowie der Wärmedämmbaustoff Calciumsilicat verwendet. In Tabelle 1 sind einige Materialeigenschaften zusammengestellt. Wasseraufnahme, offene Porosität und  $A_W$ -Wert sind Mittelwerte aus mindestens 5 Einzelmessungen.

Die Materialien unterscheiden sich in ihren bauphysikalischen Eigenschaften beträchtlich. Die sehr große offene Porosität des Calciumsilicats korrespondiert mit dem hohen Wasseraufnahmekoeffizienten und dem geringen Wasserdampfdiffusionswiderstand. Der Kalksandstein steht am entgegengesetzten Ende der Eigenschaftsskala. Die Porenradialverteilung des Calciumsilicats und des Klinkers ist monomodal, die des Ziegels Jöns, des Zie-

gels Wienerberger und des Kalksandsteins ist hingegen bimodal. Die mittleren Porenhalsradien wurden im Hg-Druckporosimeter Autopore II 9220 (Fa. SY-Lab Micromeritics) bestimmt.

Es wurden Prismen der Kantenlänge  $40 \cdot 40 \cdot 90 \text{ mm}^3$  hergestellt und jeweils mit gesättigten Lösungen von  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getränkt. Einige Eigenschaften der relevanten Salze sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die angegebene Deliqueszenzfeuchte entspricht der relativen Luftfeuchte über der gesättigten Salzlösung bei  $20^\circ\text{C}$ .

Die gesättigten Lösungen wurden bei  $20^\circ\text{C}$  hergestellt, die Trocknungsversuche jedoch bei  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Auf diese Weise wurde unter Ausnutzung der mit der Temperatur i. a. ansteigenden Löslichkeit verhindert, dass bereits vor Versuchsbeginn geringe Temperaturänderungen zur Salzkristallisation bzw. zu Verlusten führten.

Die salzbeladenen Baustoffproben wurden bis auf die Stirnseite luftdicht versiegelt und anschließend bei  $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$  und  $40 \pm 5\%$  relativer Luftfeuchte (ohne Luftumwälzung) bis zur Massekonstanz gelagert. Als Trockenmittel wurde Kieselgel verwendet (2-tägiger Wechsel). Während der Trocknung wurde der Feuchtegehalt der Proben sowie die Masse der an der Verdunstungsoberfläche ausgetretenen Salze gravimetrisch bestimmt. Nach Erreichen der Massekonstanz wurden die Proben in Scheiben getrennt und diese separat in einer Schwingmühle zerkleinert. Die pulverisierten Prismenabschnitte wurden entsprechend dem S4-Verfahren [16] eluiert. Die Konzentrationen der Kationen und des Sulfatschwefels wurden mittels Atomemission (ICP-OES Optima 3000, Fa. Perkin Elmer), Chlorid durch potentiometrische Fällungstitration (Orion 960 SC, Fa. Colora Messtechnik GmbH) mit  $\text{AgCl}$  in essigsaurer Lösung, Nitrat

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Materialien

Material	Calciumsilicat	Ziegel Jöns	Ziegel Wienerberger	Klinker Hamstad	Kalksandstein
Nomenklatur	C	J	W	K	S
Wasseraufnahme [M.-%]	323 ( $\pm 4,0$ )	15,5 ( $\pm 1,2$ )	16,9 ( $\pm 0,7$ )	10,3 ( $\pm 0,8$ )	13,8 ( $\pm 0,4$ )
Offene Porosität [Vol.-%]	91,4 ( $\pm 1,8$ )	27,9 ( $\pm 2,8$ )	29,5 ( $\pm 1,3$ )	20,4 ( $\pm 1,4$ )	24,5 ( $\pm 0,5$ )
Porenradius Maxima [ $\mu\text{m}$ ] (Hg – Druckporosimeter)	0,36	0,56 / 15,8	0,31 / 4,5	2,4	0,02 / 15,8
$A_W$ -Wert [ $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{0,5}$ ]	42,4 ( $\pm 1,2$ )	10,5 ( $\pm 1,0$ )	7,0 ( $\pm 0,5$ )	4,4 ( $\pm 0,4$ )	2,8 ( $\pm 0,6$ )
$\mu$ -wert (dry cup) (aus [11])	3..6	20	10..20	19	27

**Tabelle 2:** Eigenschaften der relevanten Salze [12, 13, 14, 15]

Salz	Löslichkeit [mol/kg H <sub>2</sub> O] (20°C)	Deliqueszenzfeuchte [% rF] (20°C)	Dichte der gesätt. Lösung [g/cm <sup>3</sup> ] (30°C)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,637	98	1,081
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	1,353	96	1,150
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,71	87	
KNO <sub>3</sub>	3,108	94	1,160
KCl	4,595	85	1,174
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	2,797	91	1,300
MgSO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	3,60	86	
NaCl	6,135	75	1,201
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	7,749	53	1,580

photometrisch (Photometer SQ 118, Fa. Merck) bestimmt. Aus den Kationen- und Anionengehalten wurde anschließend unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Salzgehalt berechnet.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Feuchte- und Salzaustrag

Sowohl der Feuchte- als auch der Salzaustrag aus den Proben ist erwartungsgemäß vom jeweiligen Material abhängig und in Abbildung 1 für die Beladung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt. Der relative Feuchteaustrag ergibt sich aus der zum jeweiligen Zeitpunkt ausgetragenen Wassermasse und der Wassermasse bei Feuchtesättigung (Start der Messung). Die ausgetragene Salzmasse bezieht sich analog auf die Startmasse des Salzes im Material. Es wird in dieser Darstellung nur das an der Oberfläche tatsächlich ausgetretene Salz erfasst, während das unter die Baustoffoberfläche herantransportierte und dort verbleibende Salz unberücksichtigt bleibt.

Salz- und Feuchteaustrag verlaufen deshalb zu Beginn der Trocknung erwartungsgemäß auf bzw. unterhalb der gestrichelten Diagonalen. Für die Ziegel Wienerberger und Jöns sowie den Kalksandstein ist der normierte Salzaustrag sogar größer als der Feuchteaustrag, was eigentlich für einen reinen Mittransport des Salzes in flüssiger Phase nicht zu erwarten ist. Bei diesen Materialien traten an der Probenoberfläche neben pulverförmigem Salz auch durchsichtige Kristalle auf. Dies lässt auf das Auskristallisieren von Mirabillit (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O) schließen und führt bei der gravimetrischen Bestimmung des Salzaustrags zu systematisch überhöhten Werten. Eine Korrektur des Salzaus-

trags ist nicht möglich, da das Verhältnis von wasserhaltigem zu wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht bekannt ist und sich darüber hinaus zeitlich ändert.

Den größten Feuchte- und Salzaustrag zeigt der Ziegel Jöns. Das Calciumsilicat hingegen weist die kleinsten Werte auf. Diese Material-Abfolge kann qualitativ durch die Auswirkungen der Salzkristallisation auf das Porensystem des Baustoffs bzw. auf die oberflächliche Verdunstungsrate erklärt werden. Kristallisiert beispielsweise das Salz innerhalb des Baustoffs und füllt dabei bevorzugt Poren eines bestimmten Radienbereiches aus, so kann dadurch der Flüssigtransport erheblich eingeschränkt werden. Andererseits können beginnende Schädigungen zur Rissbildung und Beschleunigung des Flüssigtransports führen.

Bei bevorzugter Kristallisation außerhalb des Baustoffs können sich abdichtende Salzkrusten (Ziegel), aber auch Nadeln oder Whisker (Kalksandstein, Calciumsilikat) ausbilden. Letztere können wiederum die Trocknung durch die Vergrößerung der Verdunstungsfläche beschleunigen. Aufgrund der komplexen Wechselwirkung zwischen den Material- (Porenstruktur) und Salzeigenschaften können dazu bisher keine verallgemeinerungsfähigen Vorhersagen gemacht werden.

Die Abbildung zeigt außerdem, dass Salz- und Feuchteaustrag im porösen Baustoff eng miteinander gekoppelt sind, jedoch nicht während des gesamten Trocknungsprozesses gleichzeitig stattfinden. Während der Feuchteaustrag im gesamten Versuchszeitraum zu einer Trocknung der Materialien führt, stagniert der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Transport an die Probenoberfläche bereits nach dem ersten Trocknungsabschnitt.

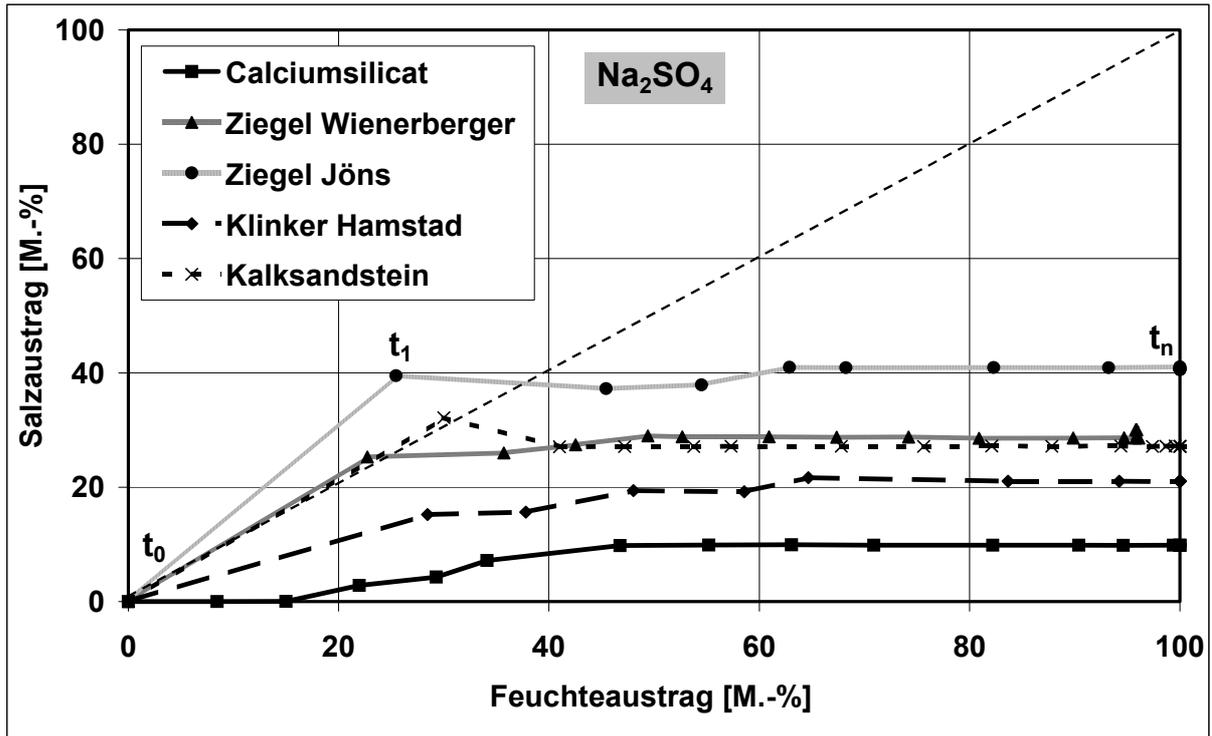


Abbildung 1: relativer Feuchte- und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Austrag (bezogen jeweils auf den Gehalt bei  $t = 0$ ) während der Lagerung bei  $30^\circ\text{C}$  und  $40\%$  RF

Ein Salzaustrag an der Verdunstungsoberfläche wurde neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auch für die Salze  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  festgestellt. Die Salze  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  hingegen verblieben fast vollständig in den Materialien.

### 3.2 Salzgehalt im Material

Die Salzgehalte in den Baustoffproben sind in Abbildung 2 für eine Beladung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Die Salzmasse im Material wurde dabei auf die Masse des salzfreien Baustoffes bezogen. Die Gehalte lagen zwischen  $0,6\text{ M.-%}$  (Klinker) und  $148\text{ M.-%}$  (1. Scheibe Calciumsilicat), was den starken Einfluss der Porenstruktur (z. B. Gesamtporosität) und der Salzart (z. B. Löslichkeit) widerspiegelt.

Abbildung 2 zeigt, dass bei allen Materialien in der 1. Scheibe (direkt unter der Verdunstungsoberfläche) eine deutliche Salzanreicherung stattfand. In Tiefen über  $1\text{ cm}$  unter der Oberfläche (ab der 2. Scheibe) sind die Salzgehalte im Material nahezu konstant und liegen zwischen  $0,7$  und  $17\text{ M.-%}$ . Die Werte für Calciumsilicat variieren dabei relativ stark zwischen  $12$  und  $23\%$ , bezogen auf den Gesamtsalzgehalt von  $52\%$  sind diese Schwankungen jedoch vergleichsweise gering.

Der Salzgehalt innerhalb einer Scheibe entspricht einem Mittelwert über die gesamte Scheibendicke (zwischen  $1$  bis  $4\text{ cm}$ ). Untersuchungen von Kühne [18] haben gezeigt, dass i. a. die Salzgehalte bereits  $1 - 8\text{ mm}$  unter der Verdunstungsoberfläche auf einen konstanten Wert absinken. Unmittelbar unter der Verdunstungsoberfläche können demzufolge wesentlich höhere Salzgehalte vorliegen. Für die hier behandelte Fragestellung sind die bei höherer Ortsauflösung zu erwartenden stärkeren Konzentrationsgradienten allerdings irrelevant.

### 3.3 Kritischer Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung

Aus dem Salzgehalt im Material und der Löslichkeit ergibt sich entsprechend Gleichung 1 eine Wassermasse. Mit der Wasser- und Salzmasse erhält man die Lösungsmasse, die mit der Dichte der Lösung bei Versuchsbedingungen (Konzentration der bei  $20^\circ\text{C}$  gesättigten Lösung, Dichte bei  $30^\circ\text{C}$ ) entsprechend Gleichung 2 das Lösungsvolumen ergibt. Wird dieses Lösungsvolumen auf das jeweilige Porenvolumen des Materials bezogen, erhält man eine Porenfüllung mit Lösung. Dieser Wert entspricht dem kritischen Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung (Gleichung 3). Unterhalb dieses Porenfüllungsgrades wurden die Salze offensichtlich nicht mehr kapillar transportiert.

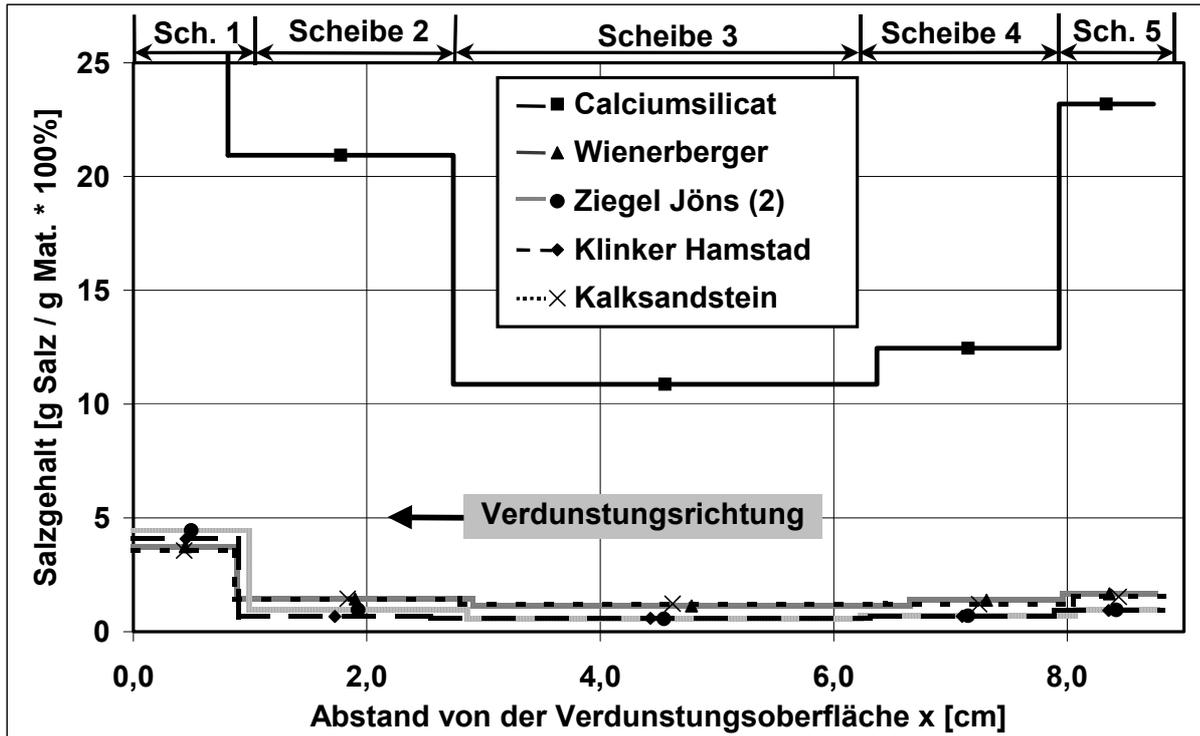


Abbildung 2:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt in den Proben nach Lagerung bei 30 °C und 40 % RF

$$m_W = \frac{m_S}{c_L} \quad (1)$$

$$V_L = \frac{(m_W + m_S)}{\rho_L} \quad (2)$$

$$\theta_{L, \text{krit}} = \frac{V_L}{V_P} \cdot 100\% \quad (\text{Porenfüllung Lösung}) \quad (3)$$

- $m_W$  berechnete Wassermasse in Scheibe  $i$  [kg]  
 $m_S$  Salzmasse in Scheibe  $i$  (Scheiben 2..5) [kg]  
 $c_L$  Konzentration der gesättigten Lösung (20°C) [kg Salz / kg Wasser]  
 $V_P$  mittleres Porenvolumen der Probe [ $\text{m}^3$ ]  
 $\rho_L$  Dichte der Lösung bei 30°C [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $V_L$  Lösungsvolumen in Scheibe  $i$  [ $\text{m}^3$ ]  
 $\theta_{L, \text{krit}}$  kritischer Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung in Scheibe  $i$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]

Der erhaltene kritische Porenfüllungsgrad  $\theta_{L, \text{krit}}$  gibt den Grad der Porenfüllung an, bei dem der Transport in flüssiger Phase zum Erliegen kommt.

Bei diesem kritischen Porenfüllungsgrad ist damit auch der Salztransport im Porensystem beendet.

In Abbildung 3 sind die berechneten kritischen Porenfüllungsgrade aller untersuchten Materialien bei einer Beladung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dargestellt, sie liegen im Mittel zwischen 19 - 47%. Die Werte wurden aus den in Abbildung 2 gezeigten Salzgehalten mit Gleichung 3 berechnet, die Abbildungen illustrieren somit die oben dargelegte Berechnungs-Abfolge. Obwohl die Materialien extrem unterschiedliche Porensysteme und Salzgehalte aufweisen, liegen die auf das gesamte Porenvolumen bezogenen Werte damit vergleichsweise eng beieinander. Dies wurde für alle untersuchten Materialien und Salze festgestellt.

Die kritischen Porenfüllungsgrade für alle untersuchten Salz- und Materialkombinationen sind in Abbildung 4 dargestellt.

Es zeigt sich, dass bei Beladung mit  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  der kritische Porenfüllungsgrad zwischen 11 und 51 Vol.-% liegt. Dieser Wert korreliert mit dem großen Salzaustrag aus diesen Materialien (vgl. Abb. 5). Bei den Salzen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  hingegen liegt der Porenfüllungsgrad zwischen 37 und 71 Vol.-%. Diese letztgenannten Salze wurden im Gegensatz zu den ers-

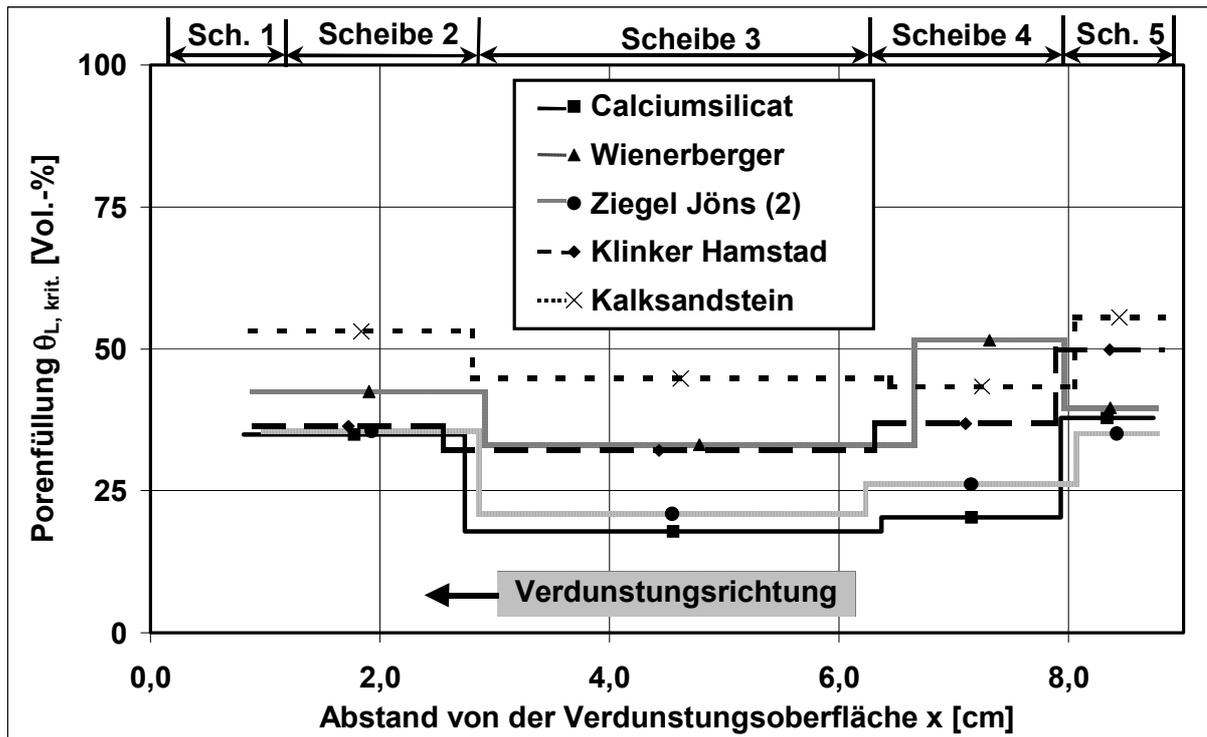


Abbildung 3: Porenfüllungsgrad in den Proben nach Abreißen des Kapillartransports, berechnet aus dem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt nach Trocknung

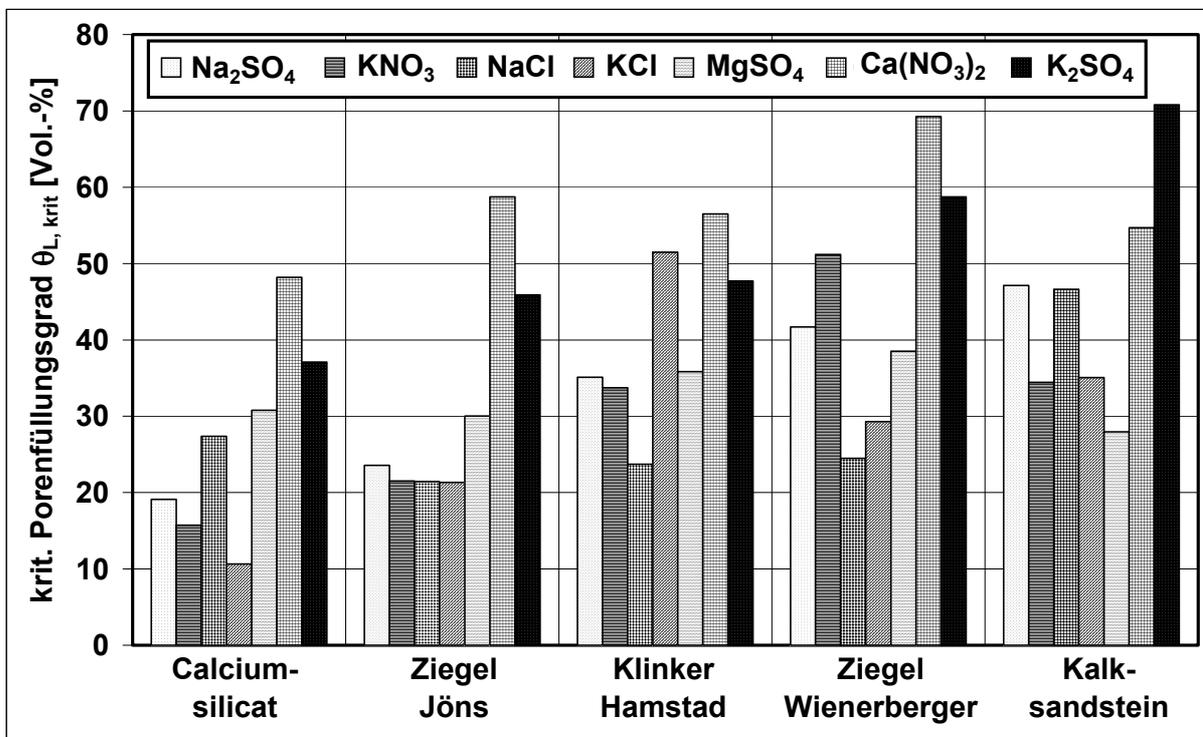


Abbildung 4: Kritischer Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung in Abhängigkeit von der Salzart und dem Bauwerkstoff

teren während der Trocknung nicht durch die Probenoberfläche ausgetragen. Insgesamt muss konstatiert werden, dass offensichtlich der weiträumige Flüssigkeitstransport bereits bei erstaunlich hohen Porenfüllungsgraden zwischen 11 und 71 Vol.-% beendet ist. Innerhalb der Poren ist örtlich begrenzt sicherlich noch Kapillartransport möglich, über größere Entfernungen ist jedoch kein nennenswerter Flüssigkeitstransport mehr zu beobachten.

Abbildung 4 zeigt außerdem, dass der kritische Porenfüllungsgrad tendenziell beim Kalksandstein am größten ist und zwischen 28 und 71 Vol.-% liegt. Bei den Ziegeln betragen die Werte rund 20 bis 60 Vol.-%. Für Calciumsilicat wurden kritische Porenfüllungsgrade von 11 bis 37 Vol.-% berechnet. Tendenziell ist festzustellen, dass die Materialien mit großem Dampfdiffusionswiderstand (kleine Trocknungsgeschwindigkeit) und kleinem  $A_W$ -Wert (geringe Kapillarleitfähigkeit) größere kritische Porenfüllungsgrade aufweisen als die anderen Materialien.

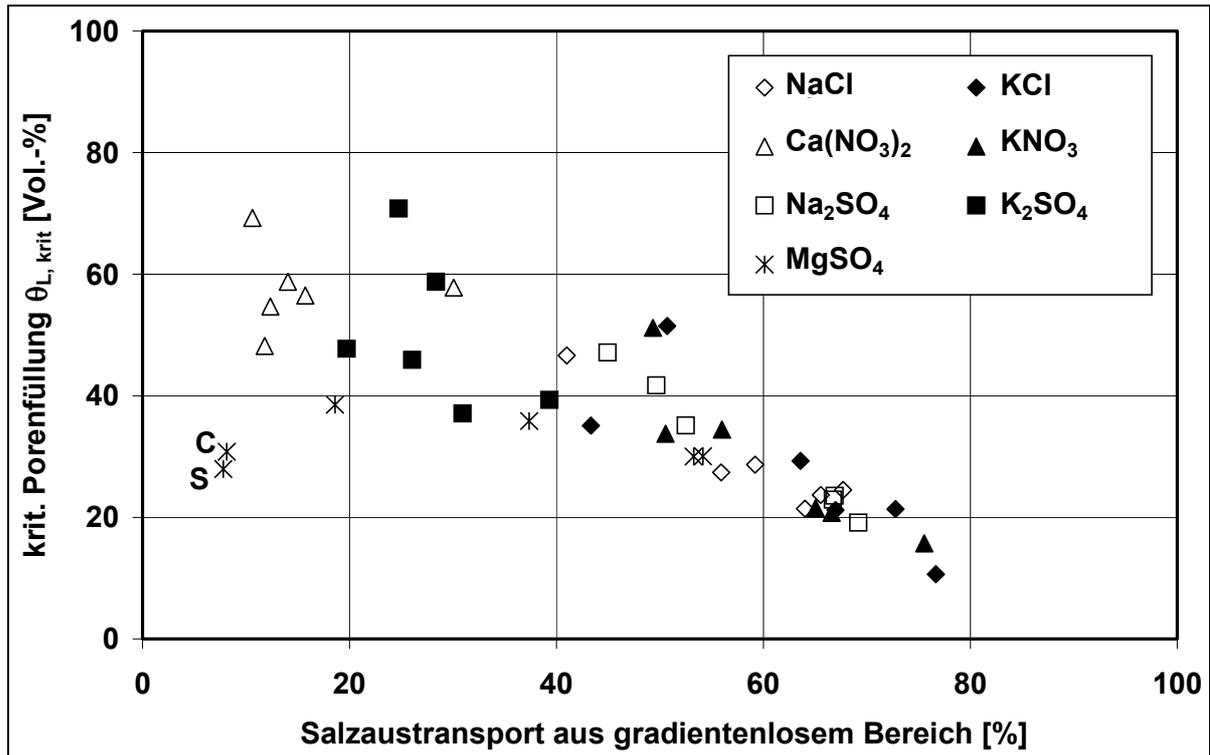
Eindeutige Zusammenhänge der experimentellen Befunde mit den Eigenschaften der Materialien (z. B. Porenradienverteilung) oder der Salze (z. B. unterschiedliche Deliqueszenzfeuchten) konnten nicht gefunden werden. Zur qualitativen Erklärung der beträchtlichen Unterschiede beim Salzaustrag sind u. U. Oberflächenphänomene, wie sie u. a. von Benavente [17] und Kühne [18] beschrieben wurden, heranzuziehen. Abhängig von der Salzart erfolgt die Kristallbildung an der Grenzfläche Lösung - Luft oder innerhalb der Porenlösung. Dies kann einerseits zu einer Vergrößerung der Verdunstungsfläche und durch eine Art Dochtwirkung zur Erhöhung des Kapillartransportes führen. Andererseits wird durch die Krustenbildung und Porenverstopfung die Verdunstung behindert. Der kapillare Lösungstransport an die Verdunstungsfläche wird demzufolge beschleunigt bzw. stagniert.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass im Gegensatz zur Trocknung der Proben bei 30 °C die Salzlösungen bei 20 °C gesättigt wurden. Diese niedrigere Sättigungstemperatur wurde gewählt, um Salzkristallisation durch leicht schwankende Temperaturen während der Beladung der Proben und während der Vorbereitung der eigentlichen Trocknungsexperimente zu vermeiden. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ist bei den verwendeten Salzen sehr unterschiedlich. Während für NaCl und KCl die Löslichkeit in diesem Temperaturbereich lediglich um den Faktor 1,0..1,1

zunimmt, steigt die Löslichkeit anderer Salze wesentlich stärker ( $MgSO_4=1,14$ ,  $K_2SO_4$  und  $Ca(NO_3)_2=1,17$ ,  $KNO_3=1,44$ ,  $NaCl=2,13$ ). Das hat zur Folge, dass nach dem Abreißen des kapillaren Flüssigkeits- und Salztransports vor Kristallisationsbeginn zunächst noch eine Erhöhung der Konzentration durch Verdunstung stattfindet, da die Lösungen bei 30 °C noch untersättigt sind. Die Dauer dieses Prozesses ist demnach abhängig von der Salzart. Da der kritische Porenfüllungsgrad jedoch vor Einsetzen des Verdunstungsprozesses erreicht wird, muss letzterer aus der Berechnung eliminiert werden. Dies wird in einfacher Weise dadurch erreicht, dass man in Gleichung 1 die Löslichkeit des jeweiligen Salzes bei 20 °C einsetzt, also den wahren Salzgehalt zu Beginn der Immobilisierung. Gleichzeitig wird zur Berechnung des korrekten Lösungsvolumens an diesem Punkt die Dichte dieser Salzlösung bei 30 °C verwendet. Eine Beeinflussung der Ergebnisse ist aufgrund dieser Überlegungen durch die unterschiedlichen Temperaturniveaus nicht zu erwarten. Allerdings gelten die eingangs gemachten Erläuterungen zu den unter Versuchsbedingungen wegfallenden Triebkräften des Dampftransports und des diffusiven Ionen- transports nicht mehr in Strenge.

In Abbildung 5 ist der kritische Porenfüllungsgrad über dem relativen Salzaustrag nach Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte aufgetragen. Der relative Salzaustrag umfasst sowohl das in den oberflächennahen Bereich transportierte als auch das durch die Probenoberfläche ausgetragene Salz, bezogen auf die gesamte Salzmenge. Diese Darstellung gestattet anhand der transportierten Salzmenge und des kritischen Porenfüllungsgrades eine Bilanzierung der Salzmenge. Verluste im Bereich weniger Prozente können durch die Probenaufarbeitung (z. B. Trennschnitte) verursacht werden.

Es zeigt sich jedoch über derartig tolerierbare geringe Verluste hinaus, dass bei einigen Material-/Salzkombinationen ein scheinbares „Verschwinden“ von Salzen auftritt. Insbesondere fallen die links unten liegenden Werte der Paarungen  $MgSO_4$ /Calciumsilikat bzw.  $MgSO_4$ /Kalksandstein ins Auge. Hier sind offensichtlich erhebliche Salzmenge verloren gegangen (bzw. wurden nicht analytisch erfasst). Auffällig war in diesen Fällen vor allem, dass durch Eluation an den aufgemahlten Proben im Vergleich zu den  $SO_4^{2-}$ -Konzentrationen deutlich zu geringe  $Mg^{2+}$ -Konzentrationen bestimmt wurden (ergibt zu geringe Salzmenge). Eine Erklärung dafür liefern die hohen pH-Werte



**Abbildung 5:** Kritischer Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung in Abhängigkeit vom relativen Salzaustrag aus dem Bereich konstanter Salzgehalte

(9 - 10), die in den wässrigen Eluaten der genannten Materialien auftreten. Diese können zur Ausfällung von  $Mg(OH)_2$  führen und damit einen „Verlust“ an Salz vortäuschen. Da derartige chemische Umsetzungen die Voraussetzungen der Versuchsmethodik nicht mehr erfüllen, sind diese Werte nur unter Vorbehalt zu berücksichtigen. Insgesamt zeigt sich jedoch anhand Abbildung 5 ein allgemeiner Trend, dass bei erhöhtem Salzaustrag der kritische Flüssigkeitsgehalt offensichtlich sinkt, was die innere Konsistenz der Ergebnisse belegt.

Die vorgestellten Ergebnisse wurden an Einzelproben erhalten, sind also statistisch noch nicht ausreichend abgesichert. Sowohl die Inhomogenität der Baustoffproben als auch die Schwankung des Klimas kann prinzipiell zu erheblichen Abweichungen von Einzelmessungen führen. Außerdem können Reaktionen zwischen den Salzionen und den Bestandteilen der Baustoffe nicht ausgeschlossen werden. So zeigten begleitende röntgenographische Untersuchungen in einigen Fällen die Bildung geringer Mengen von neuen Salzphasen, beispielsweise von Trona bei der Kombination  $Na_2SO_4$ /Kalksandstein.

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden erstmals Untersuchungen zum kritischen Porenfüllungsgrad der Salzzimmobilisierung in porösen Baustoffen durchgeführt. Für die untersuchten Materialien und Salze liegt der kritische Porenfüllungsgrad in einem Bereich von 11 bis 71 Vol.-%. Er umfasst damit einen breiten Bereich der Materialfeuchte und muss für realitätsnahe Simulationsrechnungen unbedingt Berücksichtigung finden. Bei großer Kapillarleitfähigkeit und kleinem Dampfdiffusionswiderstand der Materialien sowie in Anwesenheit von  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  und  $KNO_3$  wurden für die gewählten Bedingungen die kleinsten kritischen Porenfüllungsgrade festgestellt. Für  $K_2SO_4$  und  $Ca(NO_3)_2$  wurden bei allen Materialien hingegen große kritische Porenfüllungsgrade gefunden.

Die Trocknungsgeschwindigkeit, der kapillare Salztransport in den Materialien, insbesondere aber die Resultate der chemischen Analysen an Baustoffeluaten können durch Reaktionen der Salze mit der inneren, nicht inertten Baustoffoberfläche erheblich beeinflusst werden. Dies zeigten insbesondere die Ergebnisse beim Kalksandstein und Calciumsilicat. Röntgenographische Untersuchungen ergaben bisher nur vereinzelt Hinweise auf die

Neubildung von Salzphasen, die außerdem nicht mit den beobachteten extremen Porenfüllungsgraden korrelieren. Eine eindeutige Korrelation mit salz- bzw. materialspezifischen Einflussgrößen konnte im Ergebnis der hier vorgestellten Untersuchungen bisher nicht nachgewiesen werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse sollen in Simulationsrechnungen mit der Software „Delphin“ einbezogen werden [11]. Es soll insbesondere geprüft werden, ob und wie sich die festgestellten Einschränkungen des Kapillar- und Salztransports im Vergleich von Experiment und Simulation auswirken und ob eine Einbeziehung in die Simulationsrechnungen die Resultate signifikant beeinflusst.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im SPP 1122 „Vorhersage des zeitlichen Verlaufs von physikalisch-technischen Schädigungsprozessen an mineralischen Werkstoffen“.

## Literatur

1. Grunewald, J.: *Konvektiver und diffusiver Stoff- und Energietransport in kapillarporösen Baustoffen*. Dissertation TU Dresden (1997)
2. Künzel, H. M.: *Verfahren zur ein- und zwei-dimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransportes in Bauteilen mit einfachen Kennwerten*. Dissertation Stuttgart (1994)
3. Grunewald, J.; Steiger, M.; Kriegel, R.; Espinosa, R. M.: *"Implementierung eines neuen Modells für den Salztransport in kapillarporösen Baustoffen im Simulationsprogramm DELPHIN4."* 11. Bauklimatisches Symposium, 26. - 30. 09. 02, Dresden, 2002, S. 514 - 525
4. Huinink, H. P.; Pel, L.; Michels, M. A. J.: *How ions distribute in a drying porous medium*, Phys. Fluids, 14(4), 1389-1395, (2002)
5. Krus, M.: *mündliche Diskussion* auf dem DFG-Kolloquium SPP 1122 am 19. April in München (2004)
6. Krus, M., Holm, A.: *Approximationsverfahren für die Bestimmung feuchtetechnischer Materialkennwerte*. Proceedings 10. Bauklimatisches Symposium Dresden, 27.-29. September 1999, S. 423-432
7. Rucker, P.: *Modellierung des Schädigungsverlaufs infolge Feuchte- und Salztransport in mineralischen Baustoffen*. Vortrag Berichtskolloquium DFG-Schwerpunktprogramm 1122 (Nov. 2002)
8. Kriegel, R.; Terheiden, K.; Kaps, Ch.: *"Simulation verfahrenstechnischer Grenzfälle der Kompressenentsalzung - Vergleich der numerischen Simulation mit experimentellen Daten von Laboruntersuchungen."*; Erhalten, Umnutzen und Ertüchtigen, Berichtsband zum WTA-Kolloquium 2002, Aedificatio Verlag, Freiburg 2002, S. 295-305 (2002)
9. Grunewald, J.; Funk, M.; Scheffler, G.: *Das Simulationsprogramm Delphin4 für gekoppelten Feuchte, Luft-, Salz- und Wärmetransport in kapillarporösen Baustoffen. Physikalische Grundlagen und Anwendungsbeispiele*. TU- Dresden, 2002
10. Buchwald, A.: *„Ionen transportprozesse zur Verminderung von Schadsalzgehalten in porösen, feuchten Mauerwerksbaustoffen.“* Dissertation, BHU Weimar (2000)
11. Software „Delphin“, Materialdatenbank, Version 4.4.16, Institut für Bauklimatik Dresden (2004)
12. D'Ans; Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band I Physikalisch chemische Daten*. 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
13. Gmelin: *Handbuch der anorganischen Chemie*. Band 21 - 1928, Band 22 - 1938, Band 27 - 1939, Band 28 B - 1957, Verlag Chemie GmbH Weinheim - Berlin
14. Lobo, V. M. M.: *Handbook of electrolyte solutions*. Amsterdam Elsevier (1989)
15. Steiger, M.: private Kommunikation
16. DIN 38414-4: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4)*
17. Benavente, D.; García del Cura, M. A.; García - Guinea, J.; Sánchez - Moral, S.; Ordóñez, S.: *Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone*. Journal of Crystal Growth 260 (2004), S. 532-544
18. Kühne, H. - C.: *Untersuchungen zum Einfluss der Porenstruktur auf die Dauerhaftigkeit baukeramischer Produkte bei Einwirkung von Salzen oder Frost*. Dissertation, TU Hamburg Harburg (1997)



**Dipl.-Ing. Regina Vogt** erhielt 1989 ihr Diplom als Baustoff-Verfahrenstechnikerin an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar. Nach dem Diplom war sie von 1989 bis 1991 beim Zementanlagenbau Dessau angestellt. Während ihrer Tätigkeit an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar von 1991 bis 1993 beschäftigte sie sich mit der Hygroskopizität bauschädlicher Salze. Seit 1994 entwickelt sie im eigenen Ingenieurbüro Computersimulationen für die thermische Verfahrenstechnik, die Baustofftechnologie und die Keramik ([www.similar-ib.de](http://www.similar-ib.de)). Seit ihrer Tätigkeit an der Bauhaus-Universität Weimar 2001 beschäftigt sie sich mit Transportprozessen gelöster Salze in Mauerwerksbaustoffen. E-mail: [regina.vogt@bauing.uni-weimar.de](mailto:regina.vogt@bauing.uni-weimar.de)



**Dr. rer. nat. R. Kriegel** erhielt 1987 das Chemie-Diplom an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und promovierte 1992 auf dem Gebiet der anorganischen Festkörperchemie über die elektrische Leitfähigkeit von Perowskiten. Anschließend war er bei der Innovent Technologieentwicklung und der Fachhochschule Jena innerhalb verschiedener Forschungsprojekte (Plasma-Chemie, CVD-Prozesse, einkristalline optische Materialien) beschäftigt. Seit 1997 ist er an der Professur Bauchemie der Bauhaus-Universität Weimar tätig. Er beschäftigt sich mit der Simulation und der Charakterisierung des Stofftransports in Bauwerkstoffen und Oxidkeramiken und ist seit 2004 für den Bereich der chemischen Analytik verantwortlich.

Received April 11, 2005

