



Kleine Kristalle, große Wirkung: Das schädigende Verhalten von Salzen in porösen Materialien

Michael Steiger



Universität Hamburg

Fachbereich
Chemie

Anorganische und
Angewandte Chemie



Salzschäden

1. Ziegelmauerwerk (Kampischer Hof, Stralsund)



NaCl

Salzschäden

1. Ziegelmauerwerk – NaCl-Ausblühungen



ca. 25 mm



ca. 7 mm



ca. 7 mm

2. Wandmalereien

Heilig Geist-Hospital, Lübeck



(nach der Restaurierung)

Salzschäden

2. Wandmalereien

Heilig Geist-Hospital, Lübeck



(starke Schäden vor der Restaurierung)

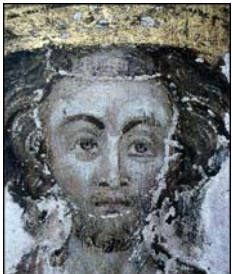
3. Museale Objekte



Acetat-Ausblühungen

Cyprus vase (ca. 600 BC)

(Musée Royal de Mariemont, Belgium
photograph: Lieve Halsberghe)



1. Wie entstehen Schäden?

- ➡ – Schadensmechanismus

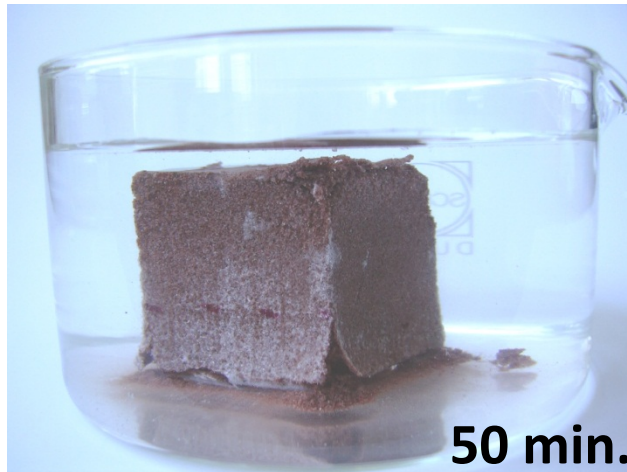
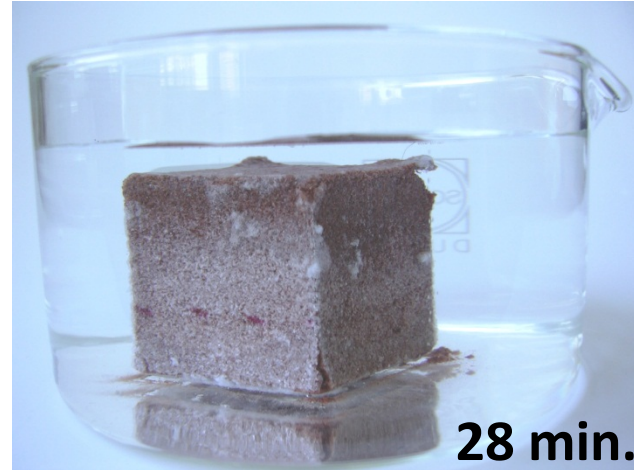
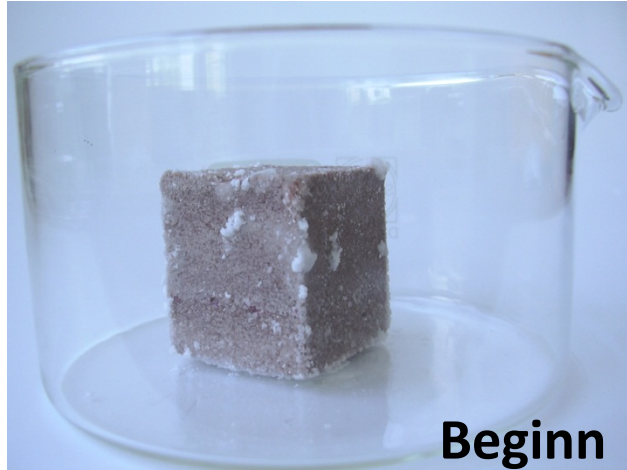
2. Wann entstehen Schäden? (Wann nicht ?!)

- ➡ – Art des Salzes (bzw. Salzgemisches)
- klimatische Bedingungen
- Materialeigenschaften

3. Umgang mit Salzen?

- ➡ – Schadenspotential vorhanden,
- Maßnahmen erforderlich ? Welche ?
(Salzminderung, Klimakontrolle)

Mechanische Zerstörung durch Salzkristallisation

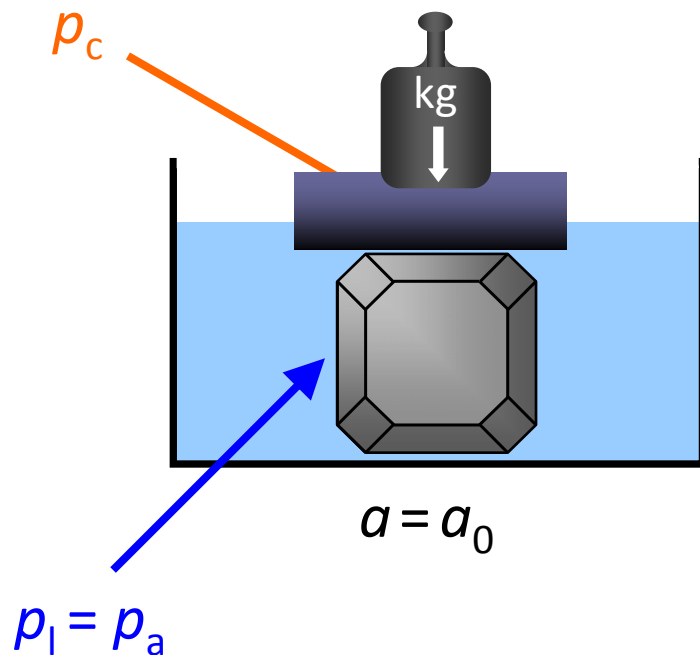


Kristalle unter Druck

Wachsender Salzkristall kann in Pore Druck aufbauen, wenn

- er eingeschlossen ist (Kontakt zur Porenwand)
- er gegen den Widerstand der Porenwand wächst

⇒ Kristall unter Druck (nicht hydrostatisch, anisotrop):



Löslichkeitszunahme an den belasteten Flächen ($a_{\text{sat}} > a_0$)

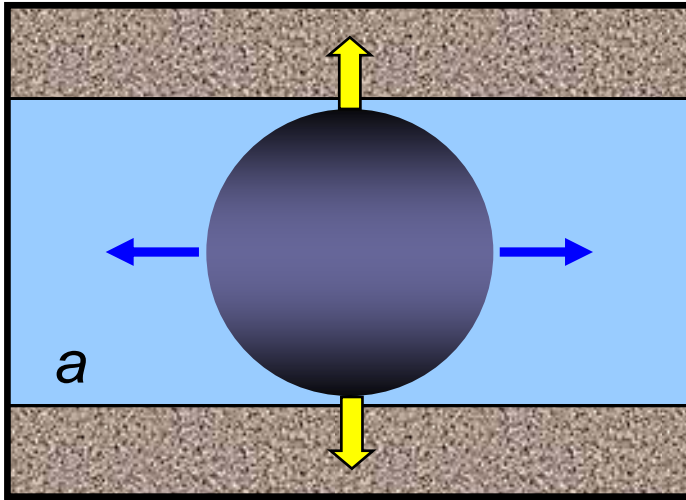


Auflösung (Drucklösung)

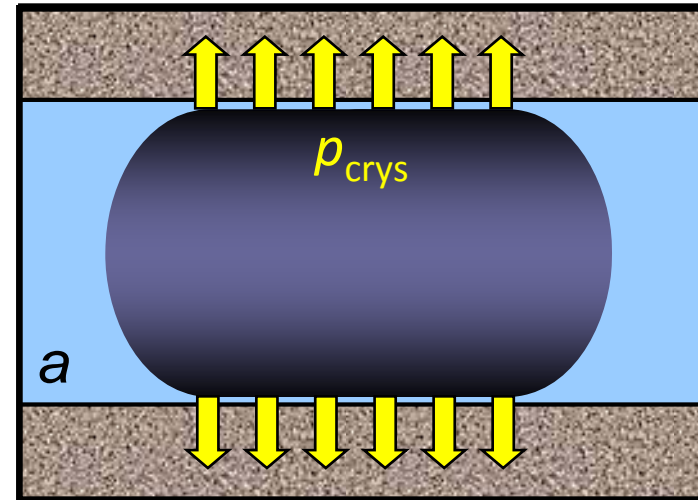


Druck erfordert Übersättigung

Kristallisationsdruck



$a > a_0 \rightarrow$ Übersättigung



$a = a_{0,P}$

Kristallisationsdruck:

$$\Delta p = p_c - p_l = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{a}{a_0}$$

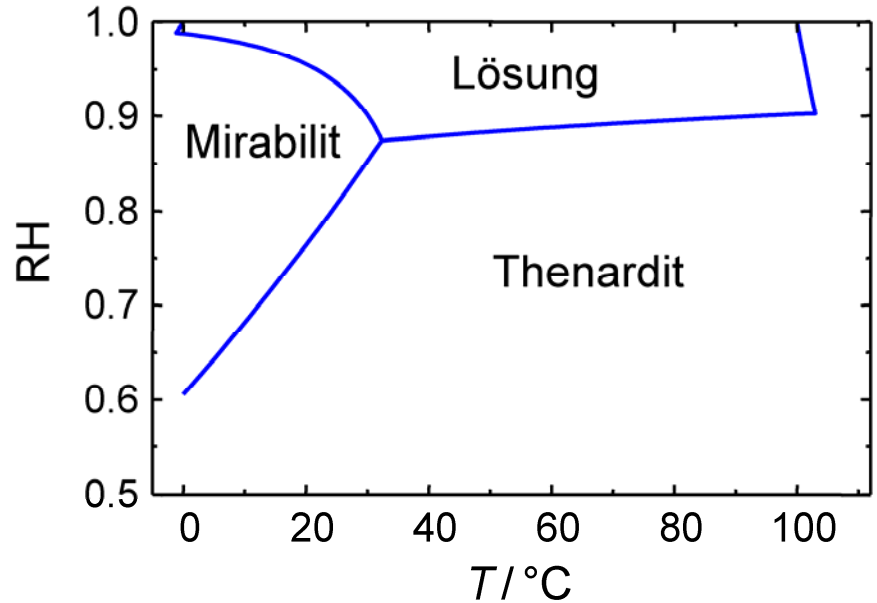
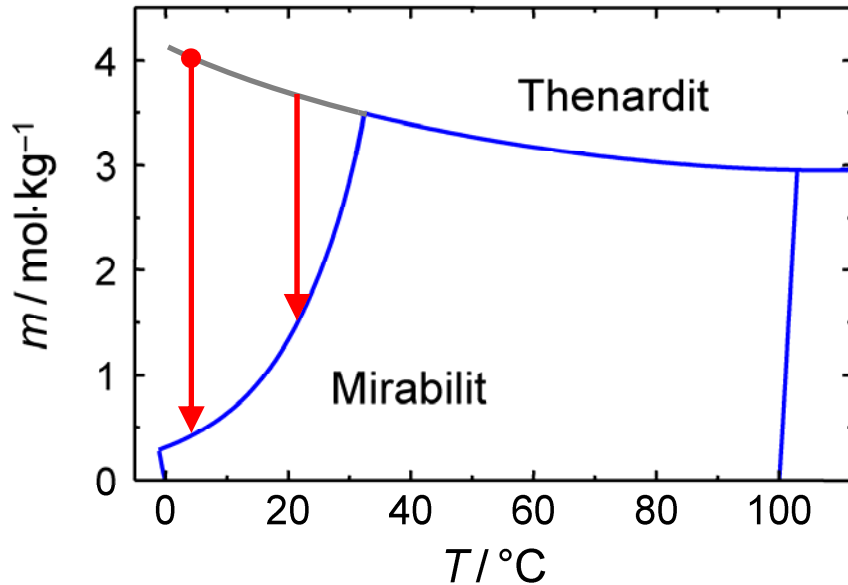
Kein Gleichgewichtszustand !

⇒ dynamischer Prozess

J. Cryst. Growth **2005**, 282, 455–469

Environ. Geol. **2007**, 52, 187–203

Salzsprengversuch – Schadensmechanismus



Mirabilit: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

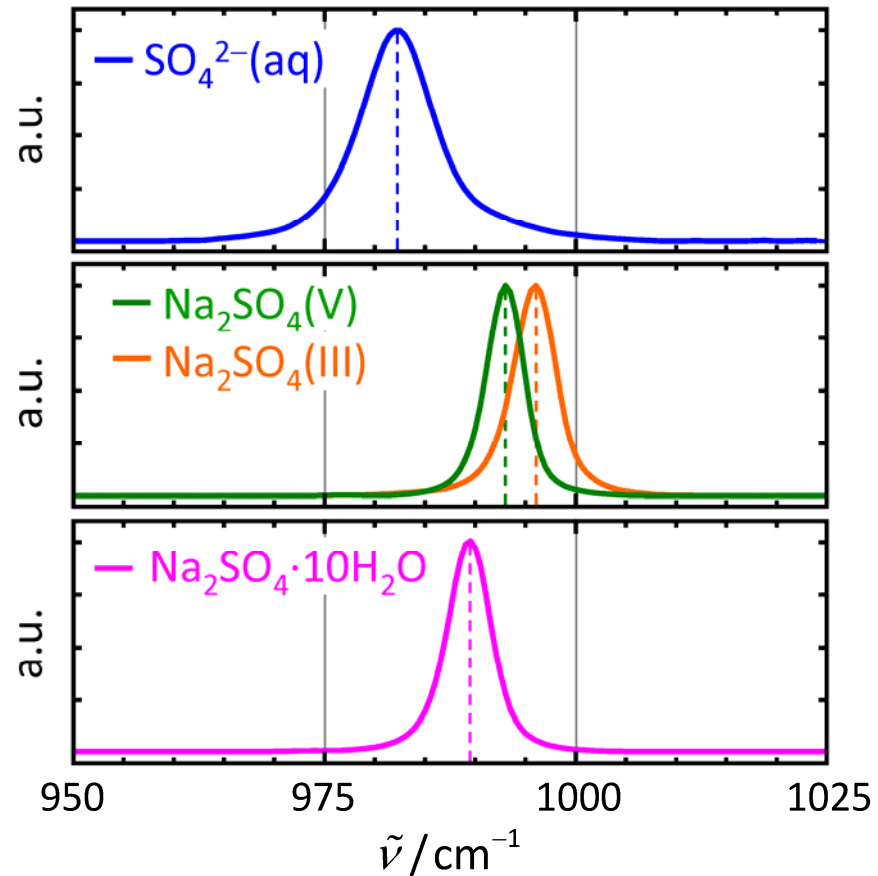
Thenardit: Na_2SO_4 (Phase V)

➡ Mirabilit-Kristallisation bei hoher Übersättigung
(während der Tränkung)

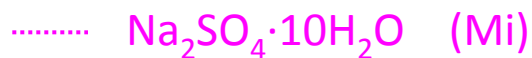
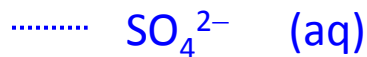
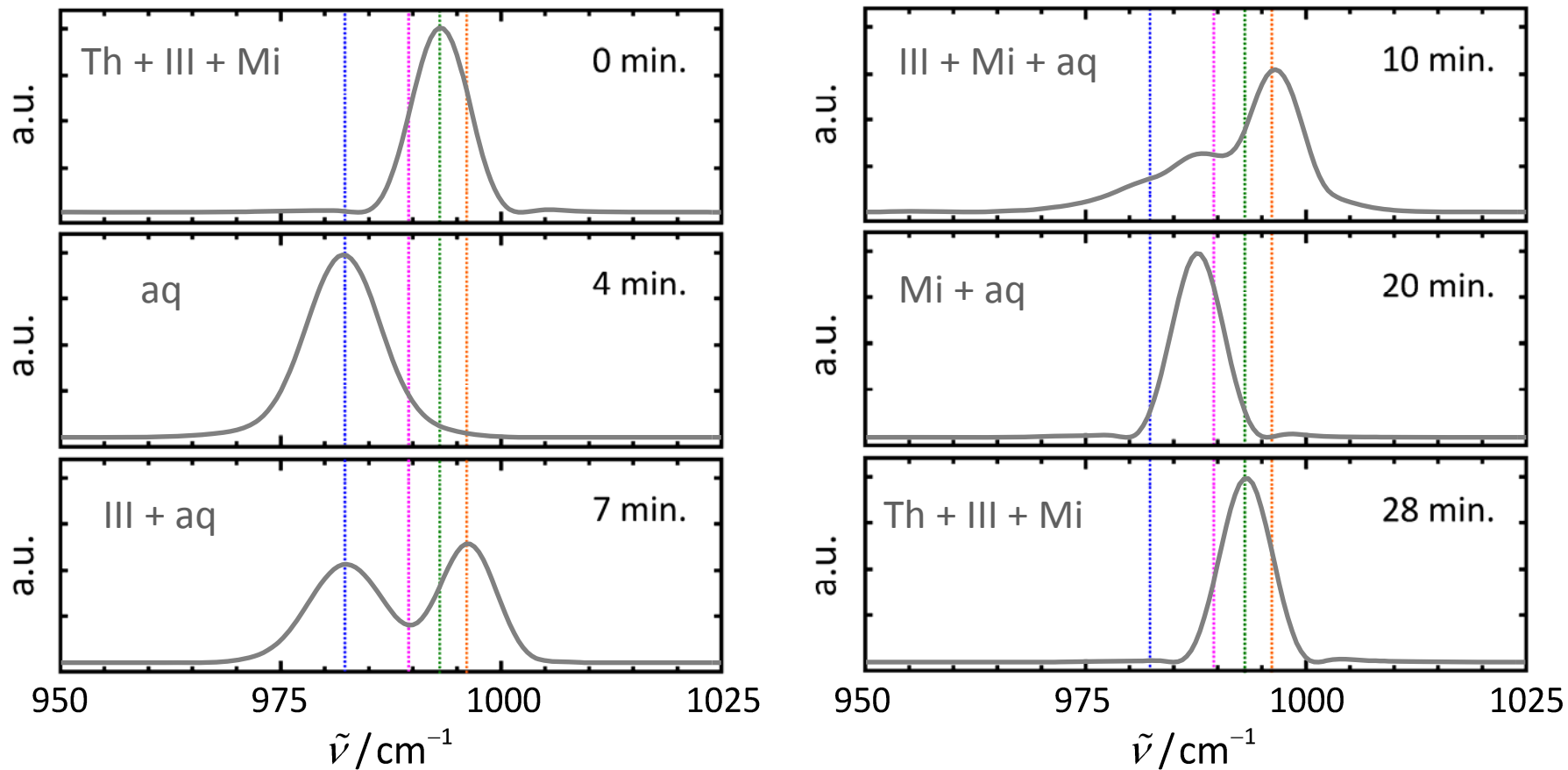
Experimenteller Nachweis



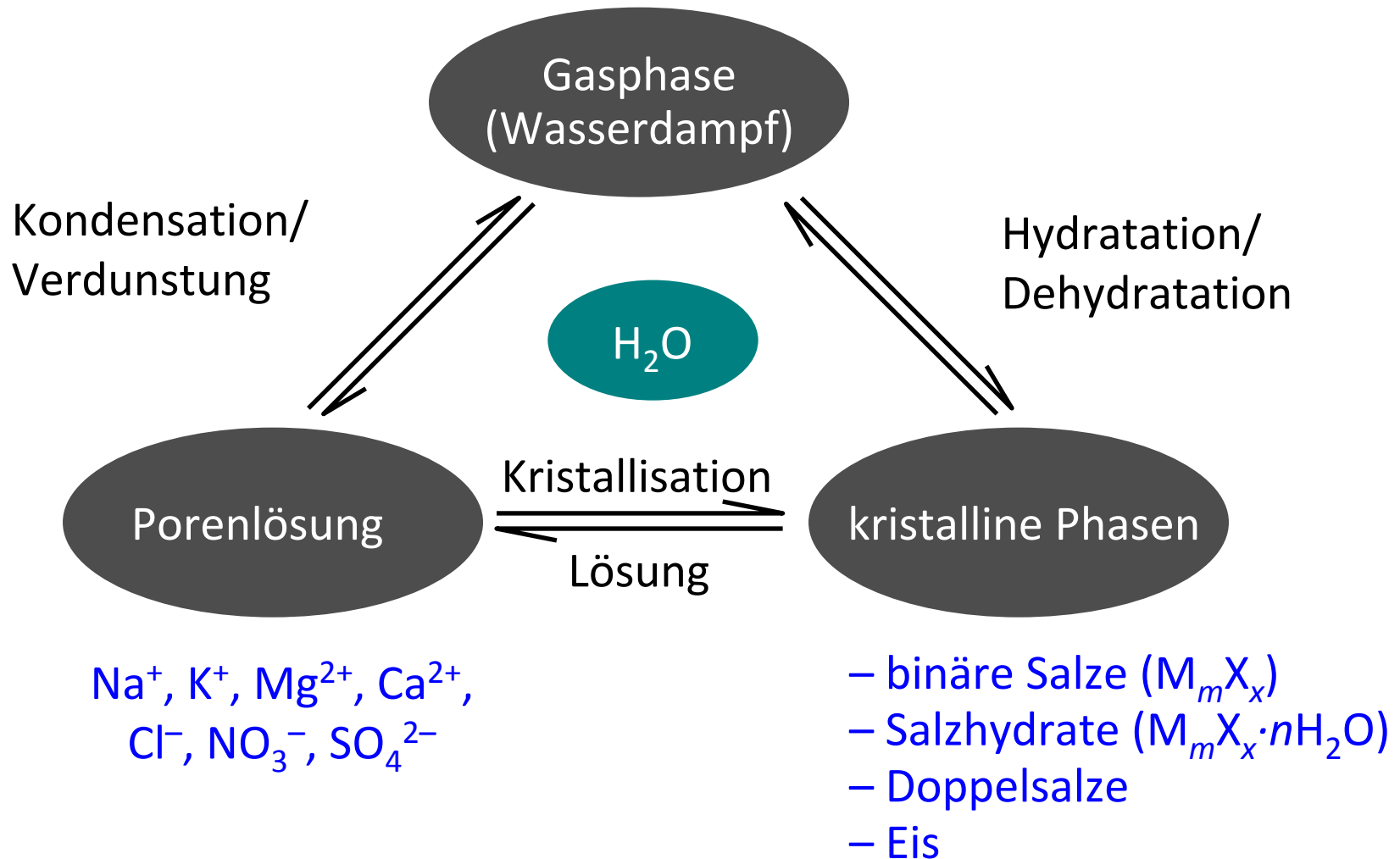
Referenz-Ramanspektren:



Reaktionsverlauf mittels Raman-Mikroskopie



Phasengleichgewichte in Baustoffen



Deliquescenz



Deliquescenzfeuchtigkeiten (25 °C):

KNO_3 93% r.F.

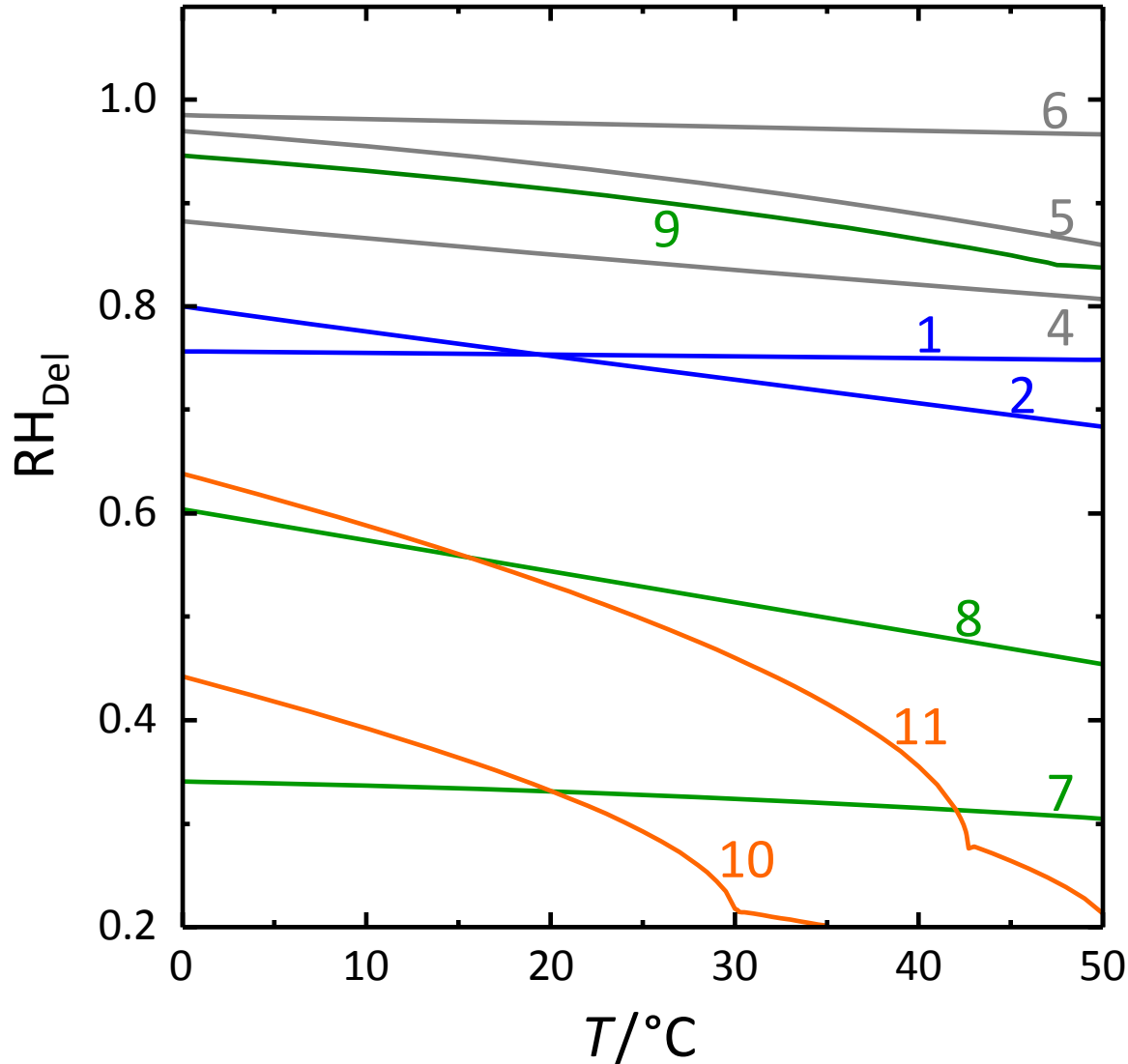
NaCl 75% r.F.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50% r.F.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 33% r.F.

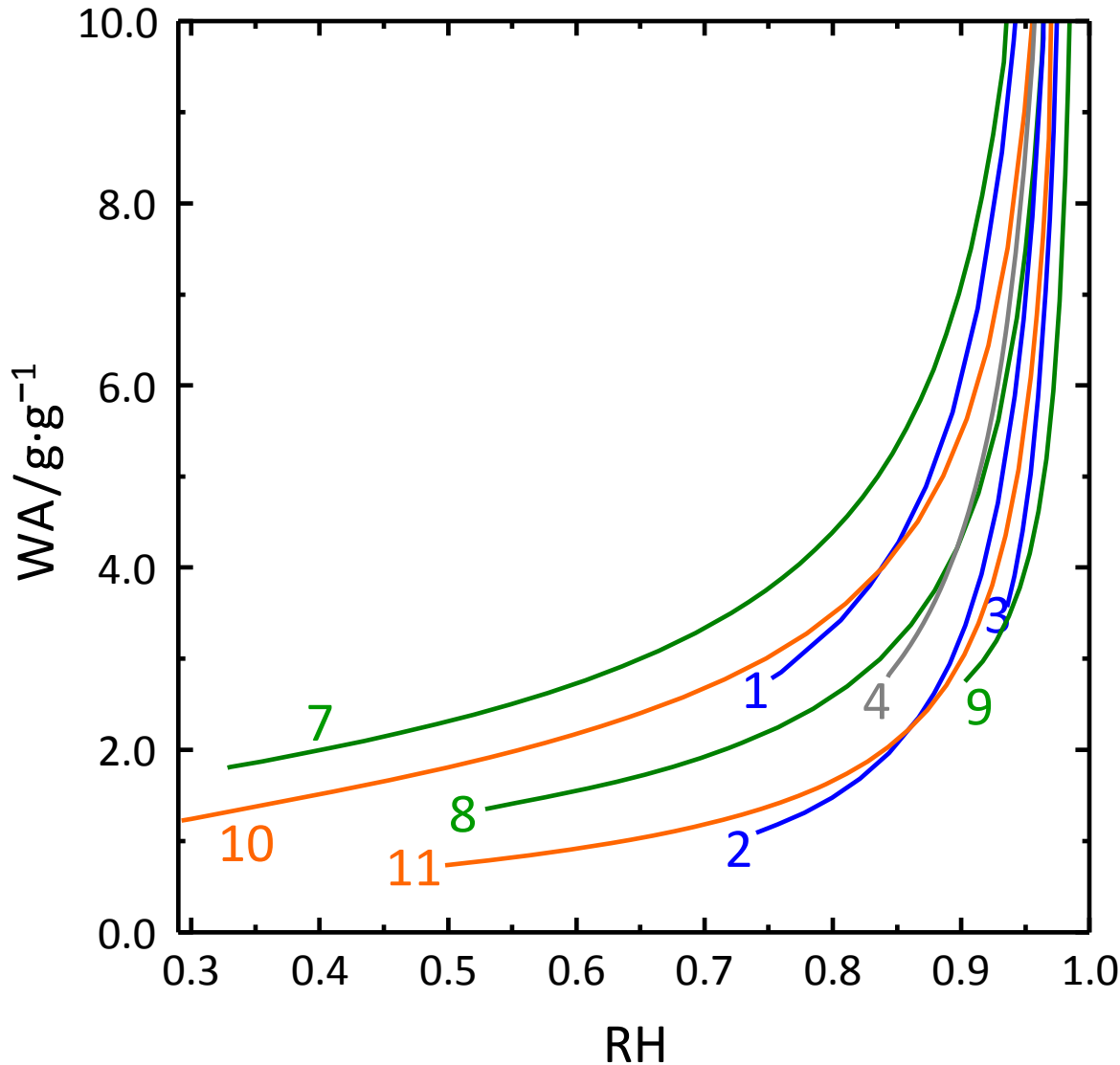
LiCl 10% r.F.

Deliqueszenzfeuchtigkeit: T -Abhängigkeit



- 1 NaCl
- 2 NaNO₃
- 4 KCl
- 5 KNO₃
- 6 K₂SO₄
- 7 MgCl₂·6H₂O
- 8 Mg(NO₃)₂·6H₂O
- 9 MgSO₄·7H₂O
- 10 CaCl₂·6H₂O
- 11 Ca(NO₃)₂·4H₂O

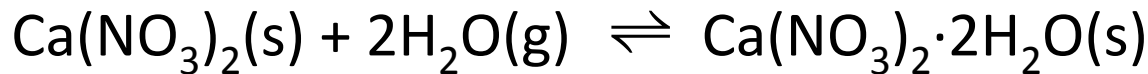
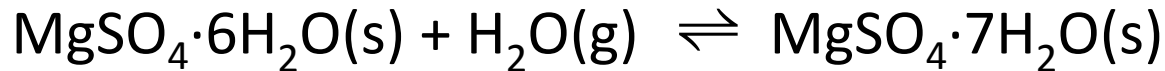
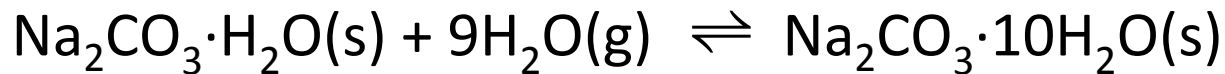
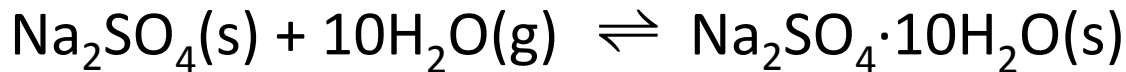
Hygroskopische Wasseraufnahme



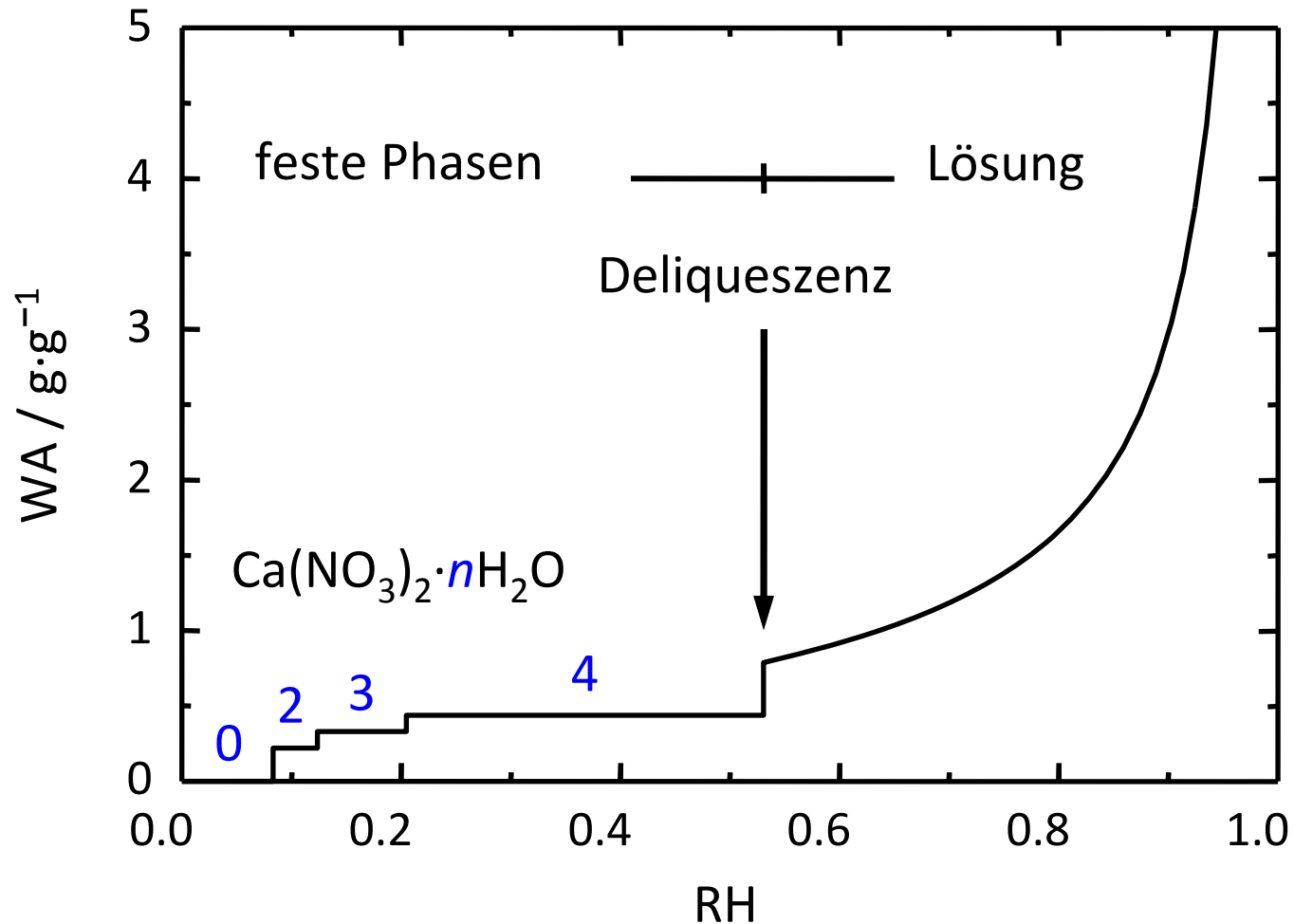
- 1 NaCl
- 2 NaNO₃
- 3 Na₂SO₄
- 4 KCl
- 7 MgCl₂·6H₂O
- 8 Mg(NO₃)₂·6H₂O
- 9 MgSO₄·7H₂O
- 10 CaCl₂·6H₂O
- 11 Ca(NO₃)₂·4H₂O

Hydratgleichgewichte

wasserarme Form $\xrightleftharpoons{RH, T}$ hydratisierte Form



Hydratgleichgewichte



Schadenspotential

‘Richtwerte’:

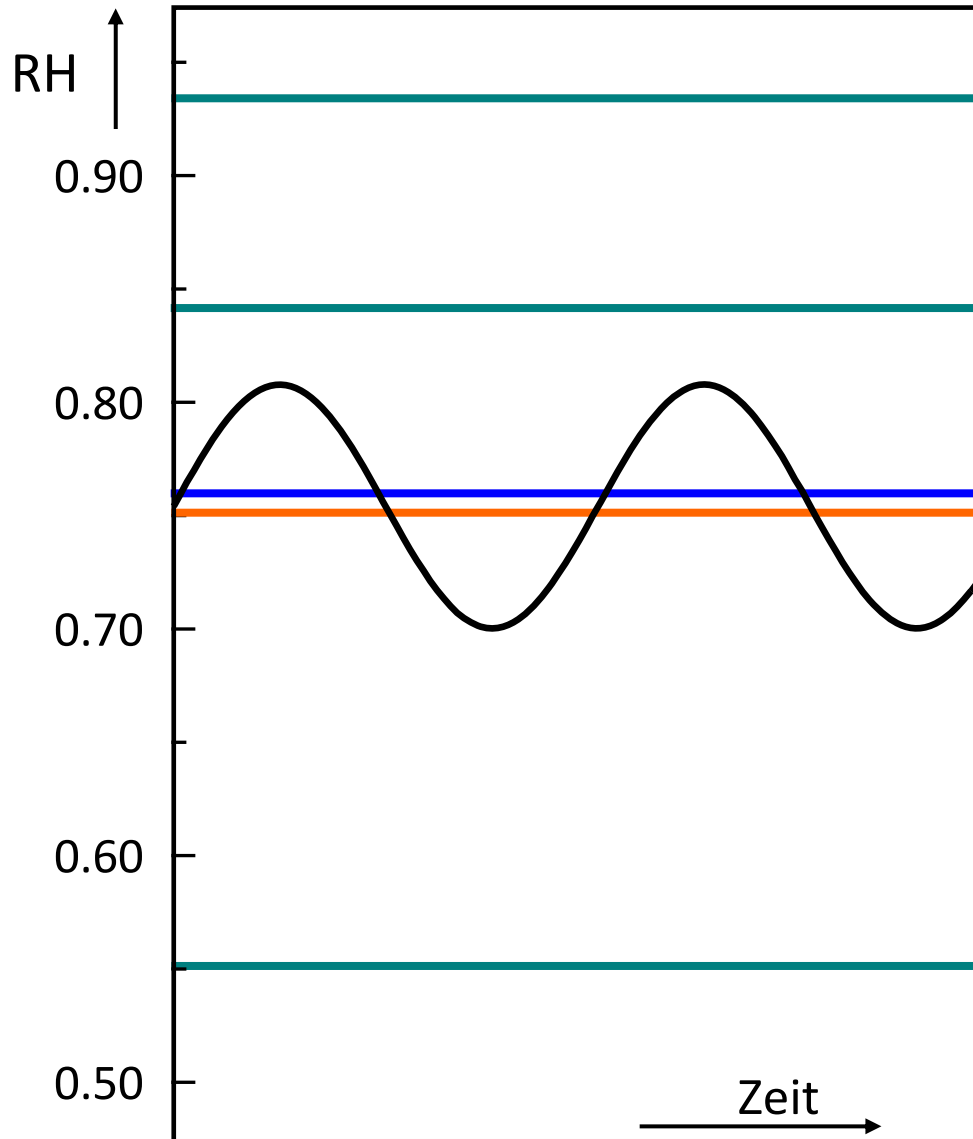
(WTA-Merkblatt 3-13-01, [Ö-Norm B3355-1](#))

Salzart

	Gehalte in Massenprozent			
Chlorid	<0.01 <0.03	0.01-0.1 0.03-0.1	0.1-0.5	>0.5 >0.1
Nitrat	<0.01 <0.05	0.01-0.1 0.05-0.15	0.1-0.5	>0.5 >0.15
Sulfat	<0.05 <0.10	0.05-0.5 0.1-0.25	0.5-1.0	>1.0 >0.25
Belastung	gering	mäßig	stark	sehr stark
Maßnahme	nein	im Einzelfall		dringend

Salzgehalt

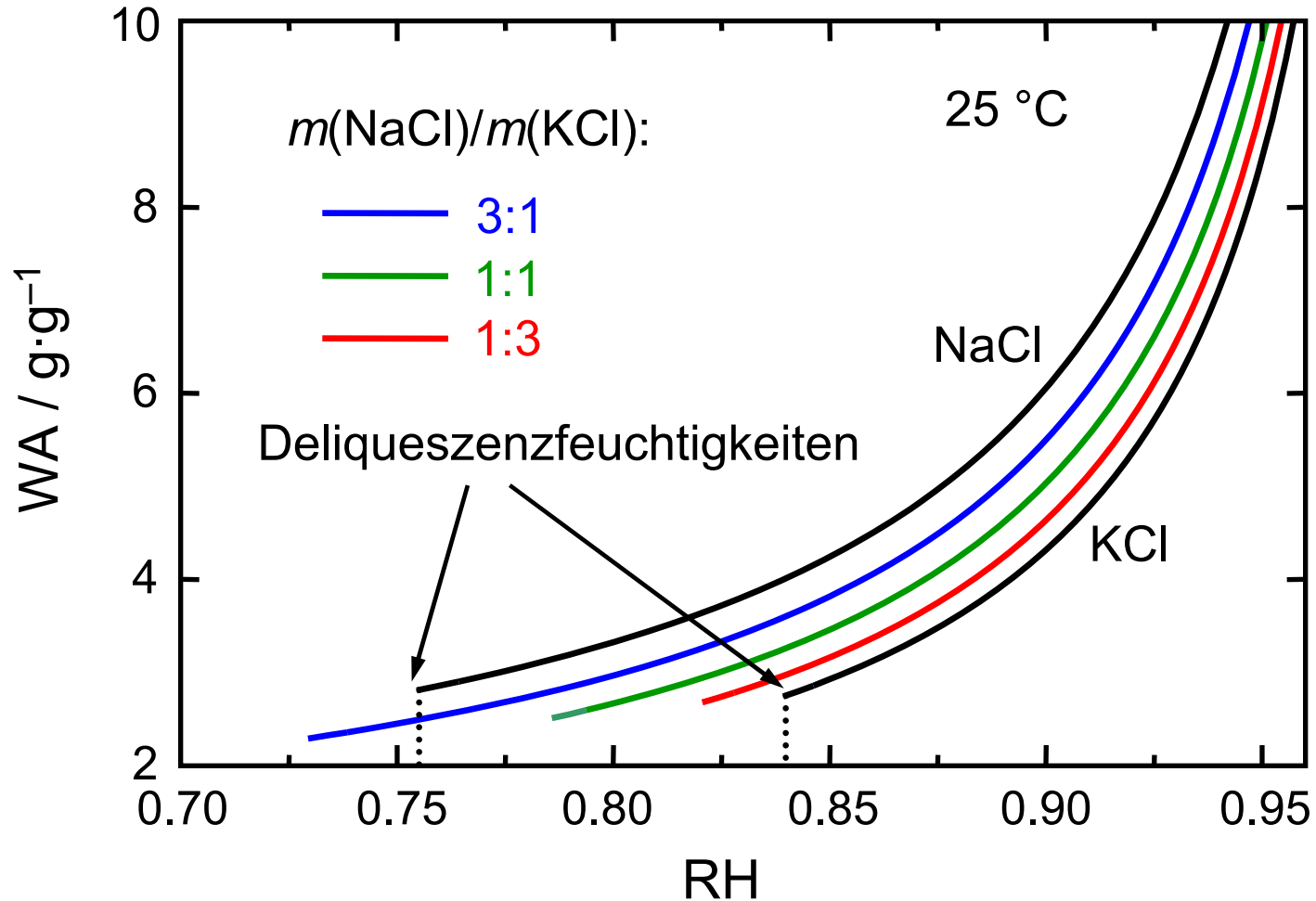
Kristallisationszyklen



- KNO_3** ($\text{RH}_{\text{Del}} > 90\%$)
– kristallin, trocken
- KCl** ($\text{RH}_{\text{Del}} > 84\%$)
– kristallin, trocken
- NaCl** ($\text{RH}_{\text{Del}} = 75\%$)
– wechselfeucht
– Kristallisationszyklen
- Na_2SO_4** ($\text{RH}_{\text{Hyd}} = 76\%$)
– Hydratwechsel
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**
($\text{RH}_{\text{Del}} = 55\%$)
– feucht, Lösung

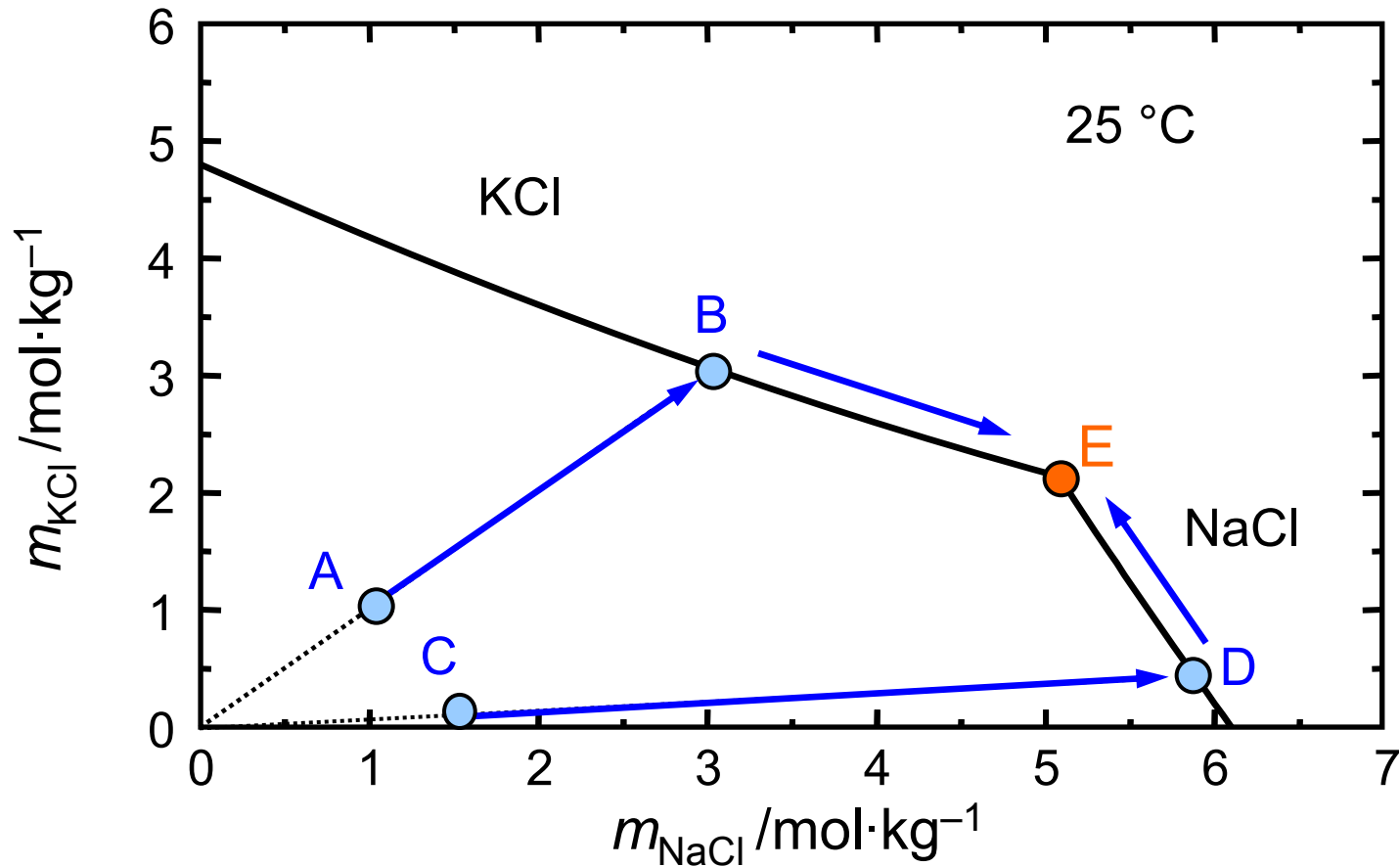
Salzgemische: Beispiel NaCl–KCl

1. Wasseraufnahme:



Salzgemische: Beispiel NaCl–KCl

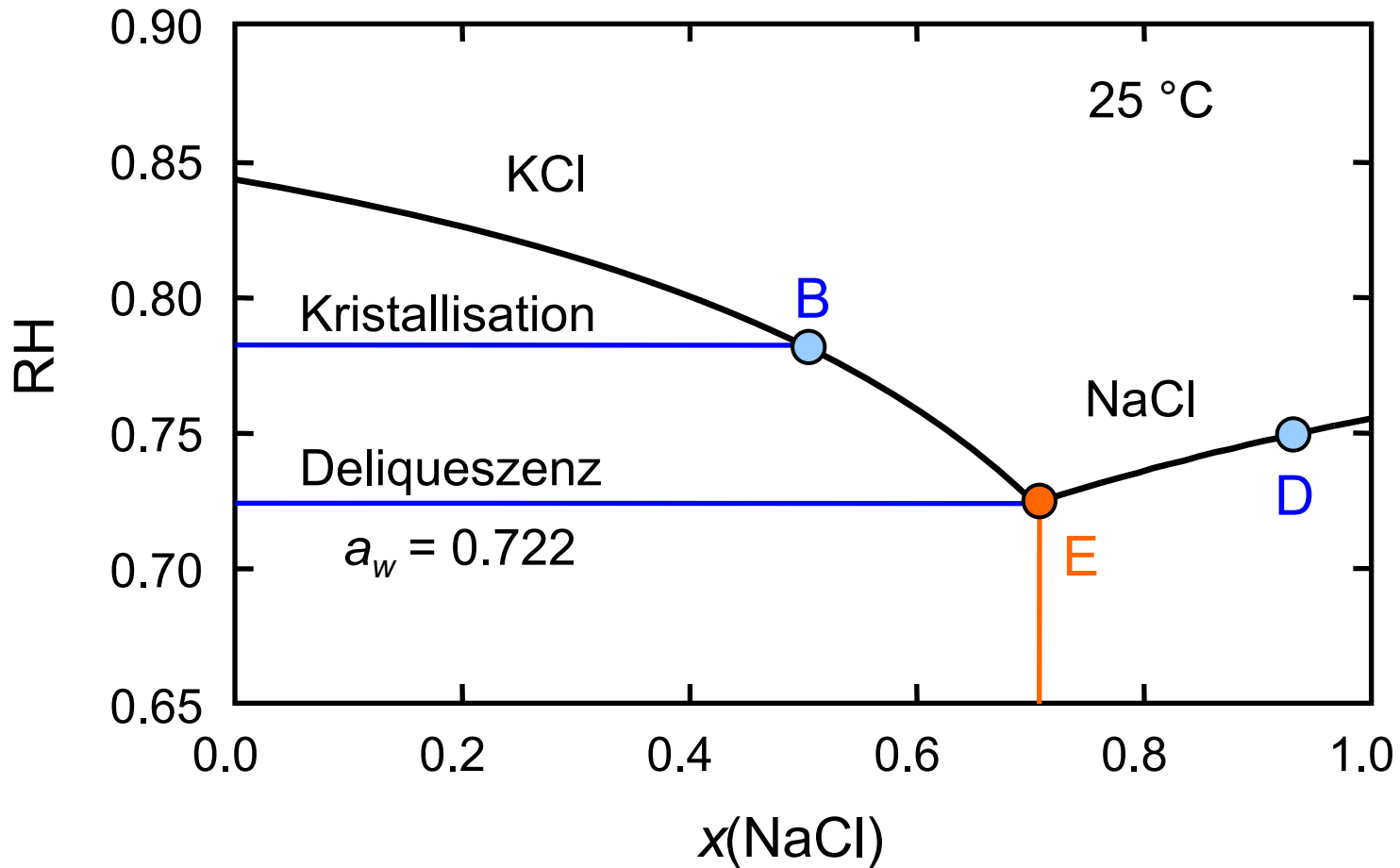
2. Löslichkeiten:



⇒ Einfaches Beispiel: nur drei Ionen, keine Hydrate, keine Doppelsalze !

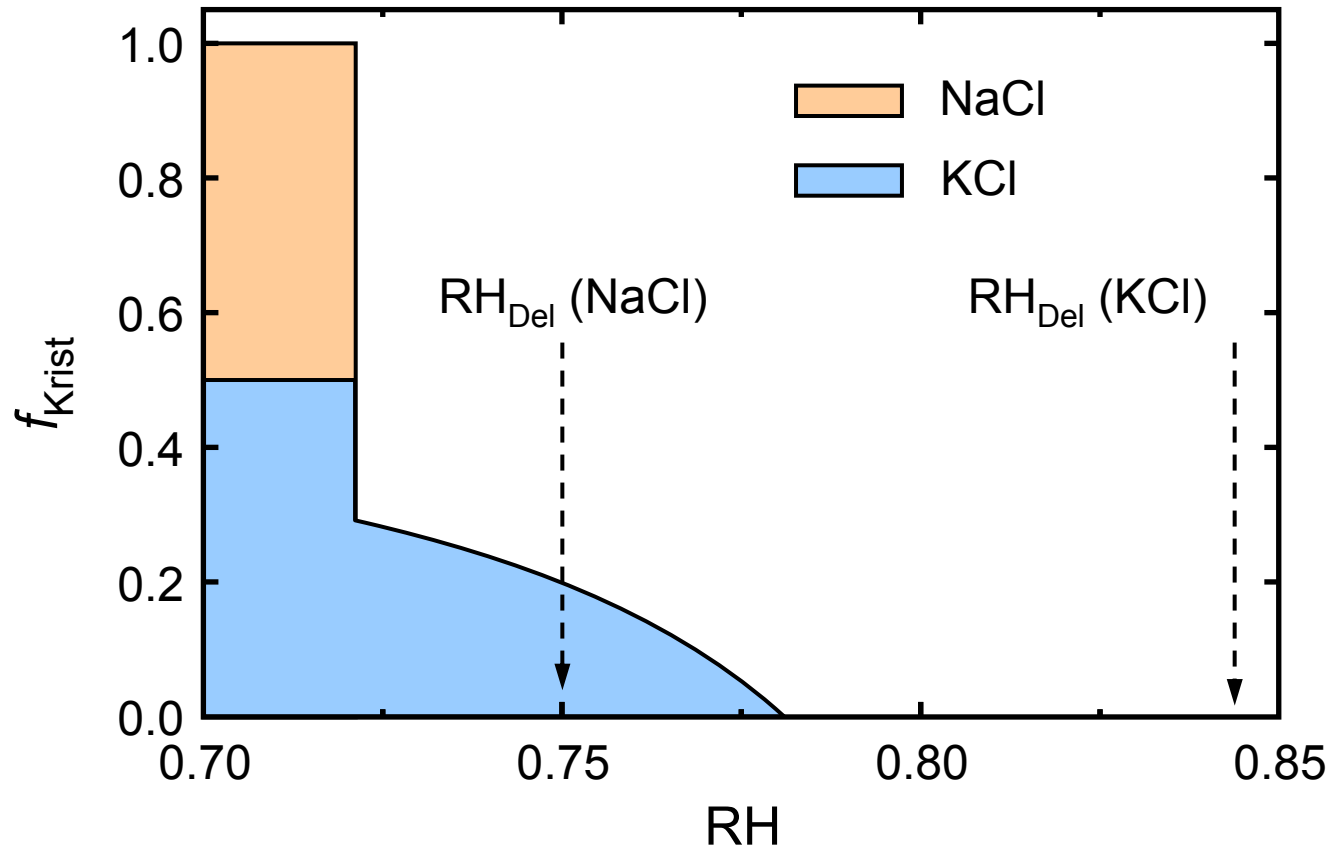
Salzgemische: Beispiel NaCl–KCl

3. Deliqueszenz- bzw. Sättigungsfeuchtigkeiten:



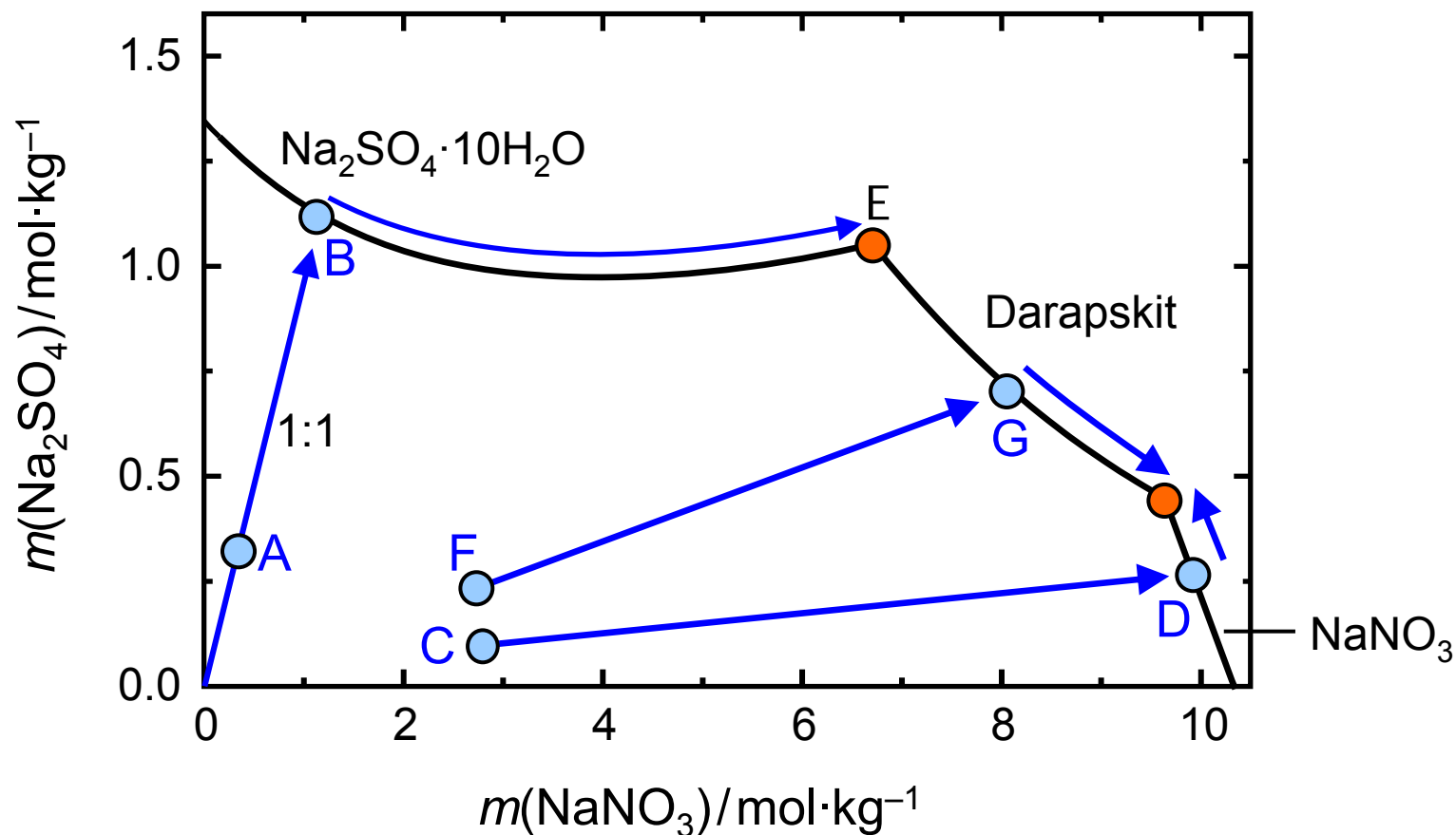
Salzgemische: Beispiel NaCl–KCl

4. Kristallisationsabfolge:



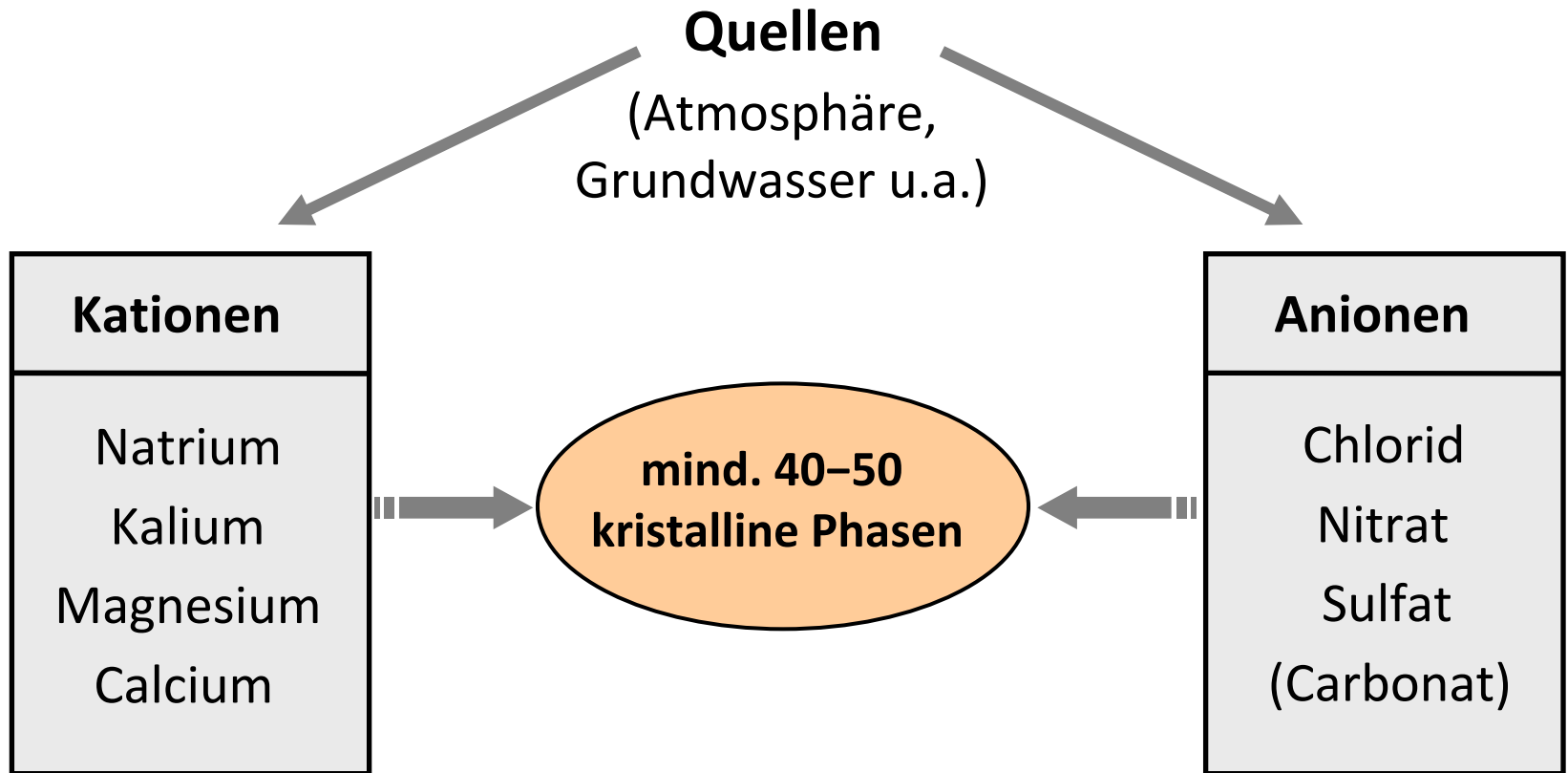
Doppelsalze

Darapskit ($\text{Na}_3\text{NO}_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



➡ die meisten Doppelsalze sind inkongruent löslich

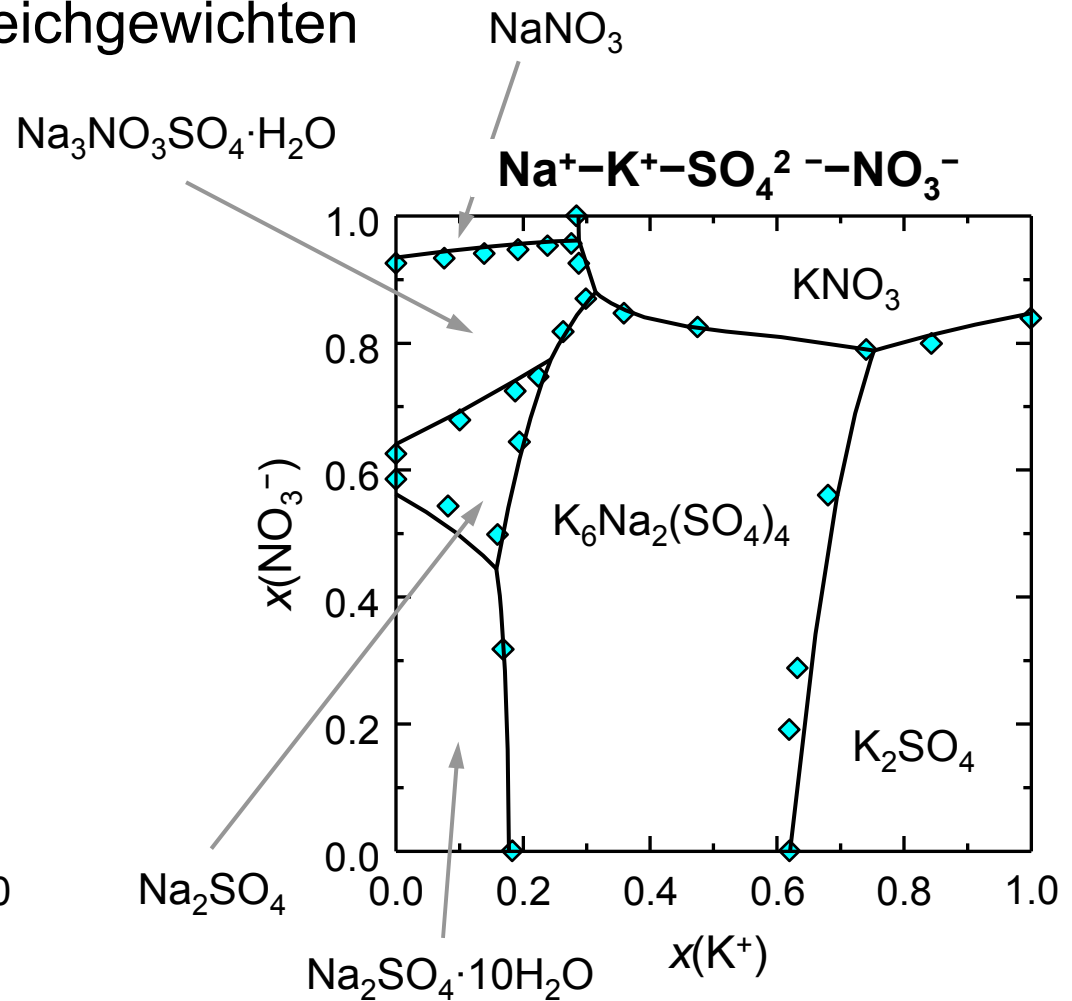
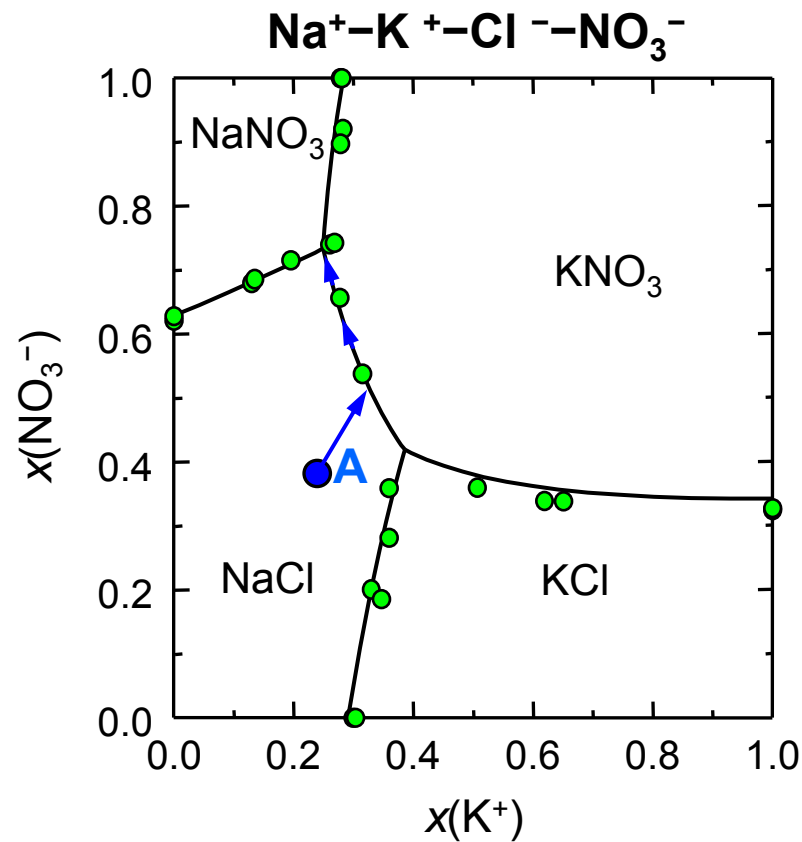
Salzgemische



Welches Salz kristallisiert unter welchen klimatischen Bedingungen aus?

Salzgemische

Modellierung von Phasengleichgewichten

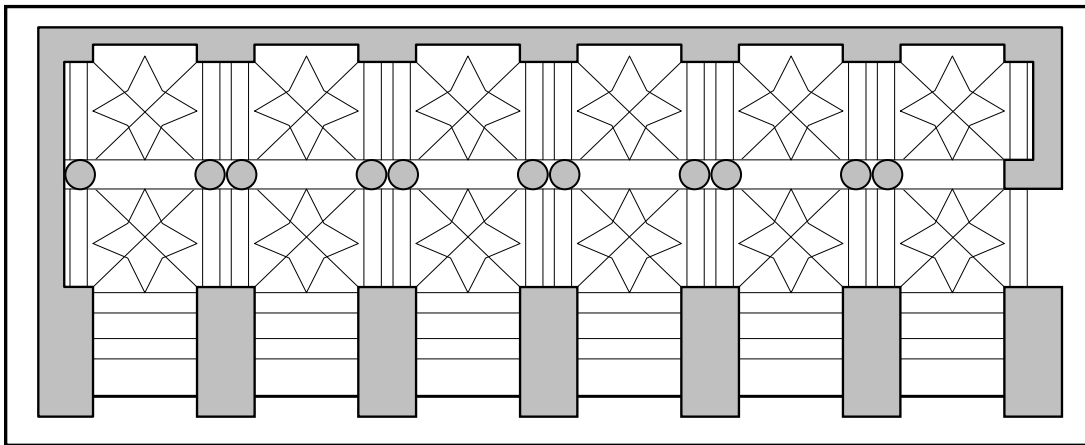


Constr. Build. Mater. **2008**, 22, 1841–1850

1. Schloss Schwerin



Medaillonsaal (Orangerie):



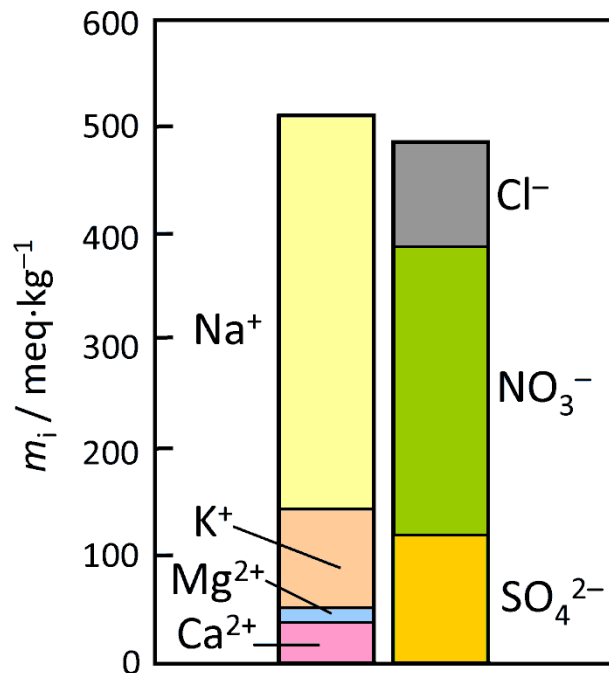
Terrakotta-
Dekoration(13. Jh.)



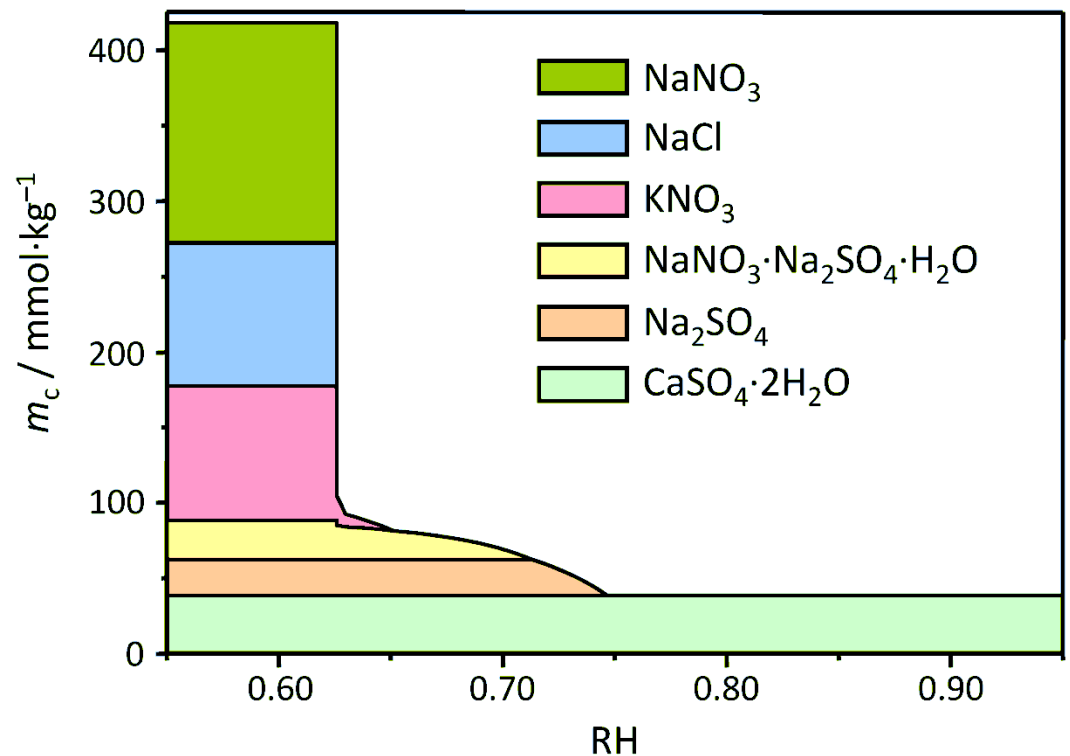
(Salze)

Modellierung des Kristallisationsverhaltens

Zusammensetzung des Salzgemisches:

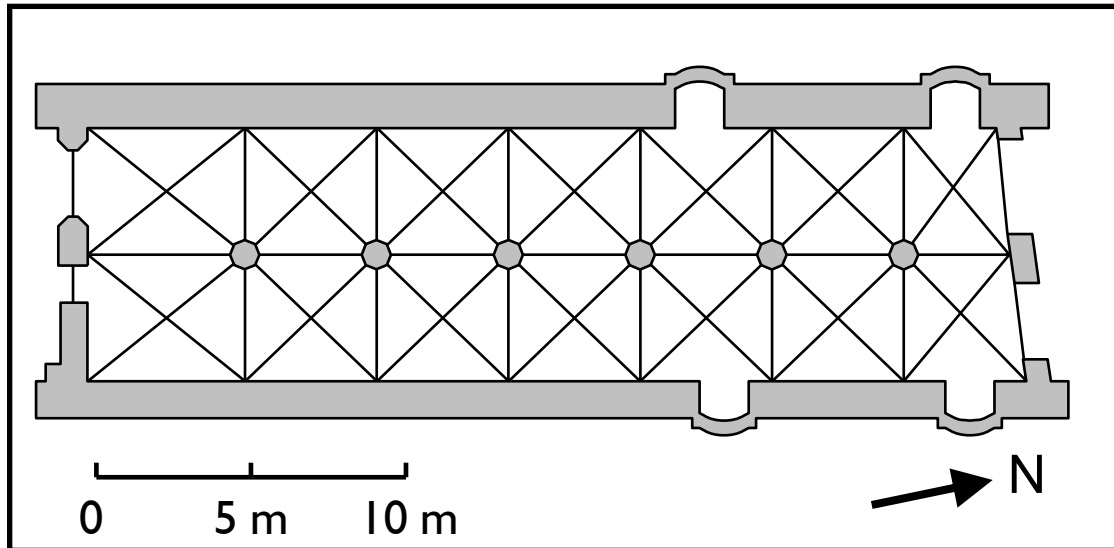


Kristallisationsverlauf:



➡ Salzkristallisation und Schäden während der Heizperiode

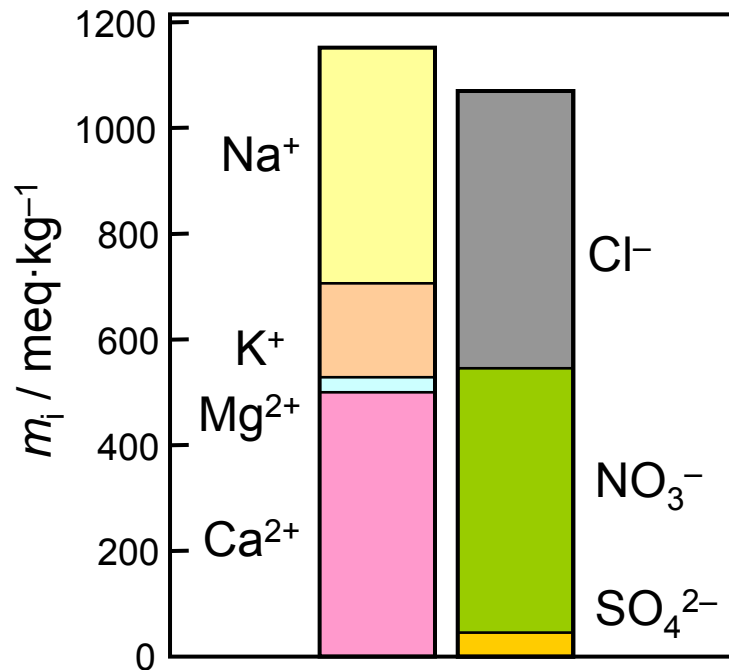
2. Rathaus Lübeck (Ratskeller)



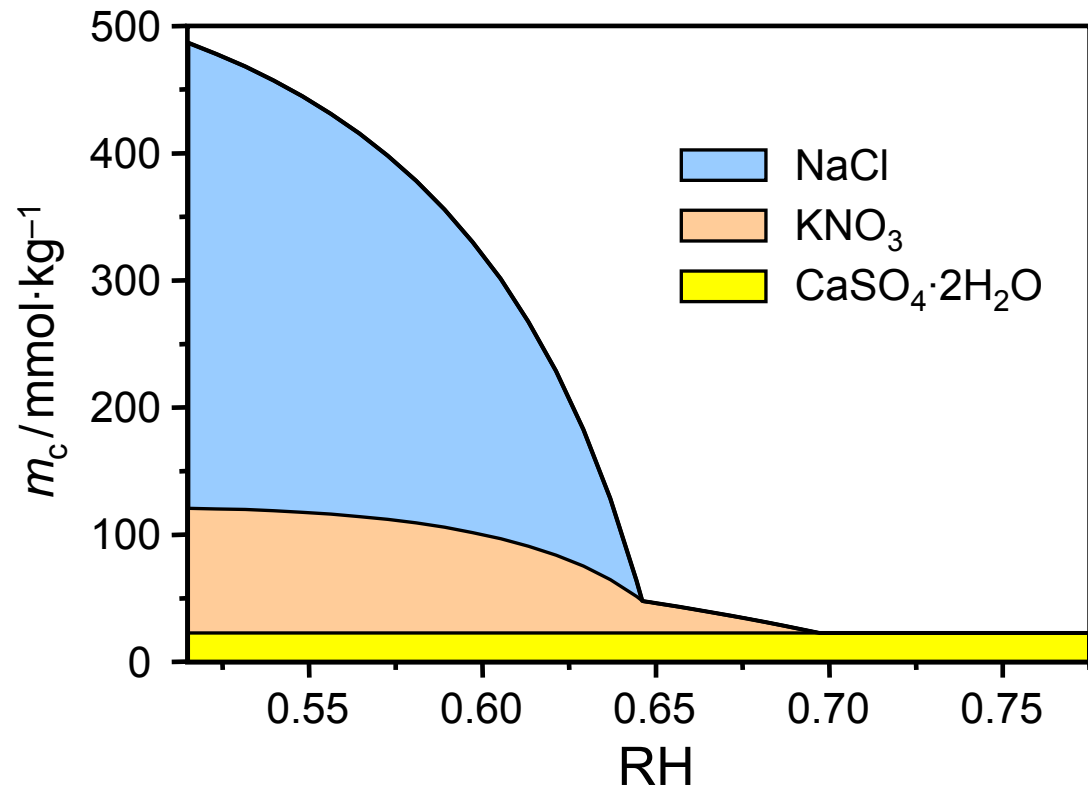
Ratskeller – rechnerische Simulation

Zusammensetzung des Salzgemisches:

Ziegeloberflächen



Kristallisationsverlauf:



➡ Moderate Beheizung zur Absenkung der Luftfeuchtigkeit möglich

Untersuchung von Salzen in Baustoffen

1. nicht nur Ausblühungen beproben

keine Aussage möglich über die Bedingungen,
unter denen sie entstehen

besser: Beobachtung wann sie entstehen oder verschwinden

2. auch Verteilung im Mauerwerk berücksichtigen

- Tiefenprofile, Vertikalprofile
- unterschiedlich exponierte Bereiche

3. niemals nur die Anionen bestimmen !!

(solche Werte sind fast ohne Aussagekraft)

4. es gibt keine Grenzwerte !!

(schon gar nicht nur für Anionen)

5. Daten sorgfältig interpretieren

- Art, Quellen, Verteilung der Salze,
- (raum-)klimatische Bedingungen

⇒ Schadenspotential abschätzen

Zusammenfassung

Schadensmechanismus

- Druckaufbau erfordert Übersättigung
- Kristallisationsdruck übersteigt Zugfestigkeit vieler Baustoffe

Verhalten reiner Salze gut bekannt

aber: Kontamination mit einem Salz selten

Verhalten von Salzgemischen sehr komplex

- komplizierte Löslichkeitsdiagramme
- Bildung von Doppelsalzen und Hydraten
- Kristallisationsprozesse über einen Luftfeuchtigkeitsbereich
(nicht einfach aus d. Eigenschaften d. Einzelsalze vorherzusagen)

Modellierung von Phasengleichgewichten

- Kristallisationsverhalten von Salzgemischen
- Dynamik des Schadensprozesses
- Prognose über geeignetes Raumklima und Nutzungskonzepte