

Salzkristallisation und Materialschäden

von V. Furlan und Y. Houst

1. Teil

ZUSAMMENFASSUNG

Kristallisation und Hydratation löslicher Salze gehören zu den wichtigsten Schadensursachen an porösen Baustoffen. Die Salze sind entweder bereits im Baumaterial enthalten oder werden aus der Umgebung aufgenommen und können an der Oberfläche oder im Materialgefüge kristallisieren. Während sie im ersteren Falle als Ausblühungen erscheinen, können sie im zweiten zu sehr hohen Drücken führen, was zu beachtlichen Schäden bis hin zur vollständigen Materialzerstörung gehen kann. Gleichartige Schäden können auch durch Volumenveränderung gebundener Salze in Verbindung mit Variationen der Feuchtigkeit und Lufttemperatur auftauchen. Die Kristallisations- und Hydratationsbedingungen werden hier untersucht, Schadensbeispiele beschrieben und Massnahmen zu ihrer Vermeidung besprochen.

1. EINFÜHRUNG

Die Salzkristallisation ist eine der Hauptursachen der Verunstaltung und Schandbildung an Gebäudefassaden. Die meisten Baumaterialien, wie Backsteine, Steine, Beton, Mörtel usw. enthalten aufgrund ihrer Rohstoffe, ihrer Herstellungs- oder Formungsverfahren eine mehr oder weniger grosse Menge an löslichen Salzen. Weitere lösliche Salzmenge können aus Materialreaktionen mit den Umgebungsmedien (Atmosphäre, Boden ...) herrühren. Sickerwasser oder Kondenswasser oder schon im Material vorhandenes Wasser (z. B. im Falle von Mörtel und Beton), hat die Eigenschaft, diese Salze zu lösen und sie während der Trocknungsperioden in Richtung der Verdunstungszonen zu transportieren. Je nach den Bedingungen, die den Trocknungsvorgang beeinflussen, wie z. B. die Orientierung der Fassaden, die Geometrie der Bauelemente, Temperatur und Luftfeuchtigkeit usw. können die Salze in verschiedener Weise kristallisieren:

- An der Materialoberfläche: hier bilden sie das, was man gewöhnlich als «Ausblühung» bezeichnet, nämlich eine Anhäufung kleiner, meist weisslicher Kristalle (Abb. 1).
- Direkt unter der Oberfläche: z. B. unter einer Schmutzschicht, einer «Patina» oder gar einer Farbschicht. In

einem solchen Falle bezeichnet man die Salzablagerung auch als «Subfloreszenz».

- In den Poren, Kapillaren, Hohlräumen, Unstetigkeiten (z. B. zwischen zwei Mörtelschichten), die in einer gewissen Tiefe liegen. In einem solchen Falle der verborgenen Salzablagerung kann man von einer «Kryptofloreszenz» sprechen.

Die vom Baufachmann auch mit «Salpeter»* bezeichneten Ausblühungen verursachen verhältnismässig geringe Schäden, doch führen sie häufig zu sehr hässlichen Verunzierungen an den Gebäudefassaden. Unter diesem Gesichtspunkt sind sie eine beträchtliche Verunstaltung, die den Architekten arg zusetzt und den Hausbesitzer oder die Bewohner verärgert.

Das Auftreten einer Subfloreszenz oder die Salzkristallisation in etwas grösserer Tiefe (Fall b und c), kann zu sehr schwerwiegenden Schäden, ja sogar zu Materialzerstörungen führen, denn die Salzkristallisation in Poren und relativ geschlossenen Hohlräumen ist mit dem Entstehen von hohen Drücken verbunden, die zu örtlichen Materialbrüchen führen können. Dieses Phänomen zeigt eine gewisse Analogie mit der Frosteinwirkung, d. h. der Eisbildung in einem wassergefüllten, geschlossenen Hohlraum.

Je nach der Tiefe, in der diese Erscheinung auftritt, der Art der physikalisch-mechanischen Materialeigenschaften und der Art des Salzes, zeigen sich die Schadensformen als Schuppenbildung, Abblättern, Haftverlust (Versandung) usw. Im Falle von Farben und Schutzanstrichen auf Polymerbasis, kann eine Salzanhäufung noch dazu chemische Veränderungen hervorrufen.

In Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit zeigen einige Salze die Eigenart, bei unterschiedlicher Wassermenge zu kristallisieren (das Hydratationswasser ist Teil des kristallinen Gefüges). Veränderungen der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit ermöglichen den Übergang von einem Zustand zum anderen in Verbindung mit einem Wasserverlust oder -gewinn und einer Verringerung oder Erhöhung des Volumens. Wird die Volumensvergrösserung aber verhindert,

führt dies zum Aufbau eines Druckzustandes (Hydratationsdruck), der dem Kristallisationsdruck ähnlich ist und den gleichen Endeffekt hervorruft.

Zweck dieses Aufsatzes ist es, die Phänomenologie der Kristallisation und der Hydratation der Salze aufzuzeigen, so wie sie in Bau- und Schutzmaterialien anzutreffen sind, dazu einige typische Schadensfälle zu erläutern und mittels ein paar einfachen Betrachtungen mitzuhelfen, die Schadensrisiken infolge löslicher Salze, wenn nicht zu verhindern, so doch zumindest zu minimieren.

2. HYDRATATION UND KRISTALLISATION DER SALZE

2.1 Die Löslichkeit

Während es zahlreiche Stoffpaare gibt, wie Wasser und Äthylalkohol, die sich in allen möglichen Proportionen zu homogenen Lösungen mischen lassen, trifft man sehr häufig auf Mischungen, deren Löslichkeit begrenzt ist. Bringt man ein Lösungsmittel mit einem Übermass an gelöstem Stoff in Kontakt und wird seine gleichbleibende Konzentration erreicht, so ist der gelöste Stoff mit der Lösung im Gleichgewicht und sie wird als gesättigt bezeichnet. Die Löslichkeit einer Substanz in einem besonderen Lösungsmittel und bei einer gegebenen Temperatur, ist die Konzentration des gelösten Stoffes in der gesättigten Lösung. In anderen Worten: Die Löslichkeit eines gelösten Stoffes ist die Konzentration, die für den Gleichgewichtszustand zwischen gelöstem Stoff und Lösung charakteristisch ist. Eine Lösung ist übersättigt, wenn sie mehr zu lösenden Stoff enthält, als es im Gleichgewichtszustand möglich ist.

Die Löslichkeit von Salzen in Wasser ist sehr unterschiedlich; für Salze die als «unlöslich» bezeichnet werden, kann sie unter 1 mg/Liter liegen (AgCl, HgS, Cu(OH)₂ usw.) oder wie bei sehr löslichen Salzen (NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃), gar mehrere hundert Gramm pro Liter erreichen.

Die Salze lösen sich auf und dissoziieren in Kationen und Anionen. Das Küchensalz NaCl z. B. ergibt die Ionen Na⁺ und Cl⁻.

Die Löslichkeit wird nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage oder dem Gesetz des chemischen Gleichgewichtes bewertet. Die die Löslichkeit beeinflussenden Faktoren sind durch die Art der vorliegenden Stoffe, durch Temperatur und Druck bestimmt.

* Der Ausdruck Salpeter kommt aus dem lateinischen Wort «Salptrae», was «Salz des Steins» bedeutet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Begriff «Ausblühungen». Im modernen Sinne ist Salpeter ein Gemisch aus Nitraten, welches sich bei der Zersetzung von tierischen Bestandteilen bildet. In modernen Bauten ist das Erscheinen von Nitraten in den Ausblühungen relativ selten geworden.

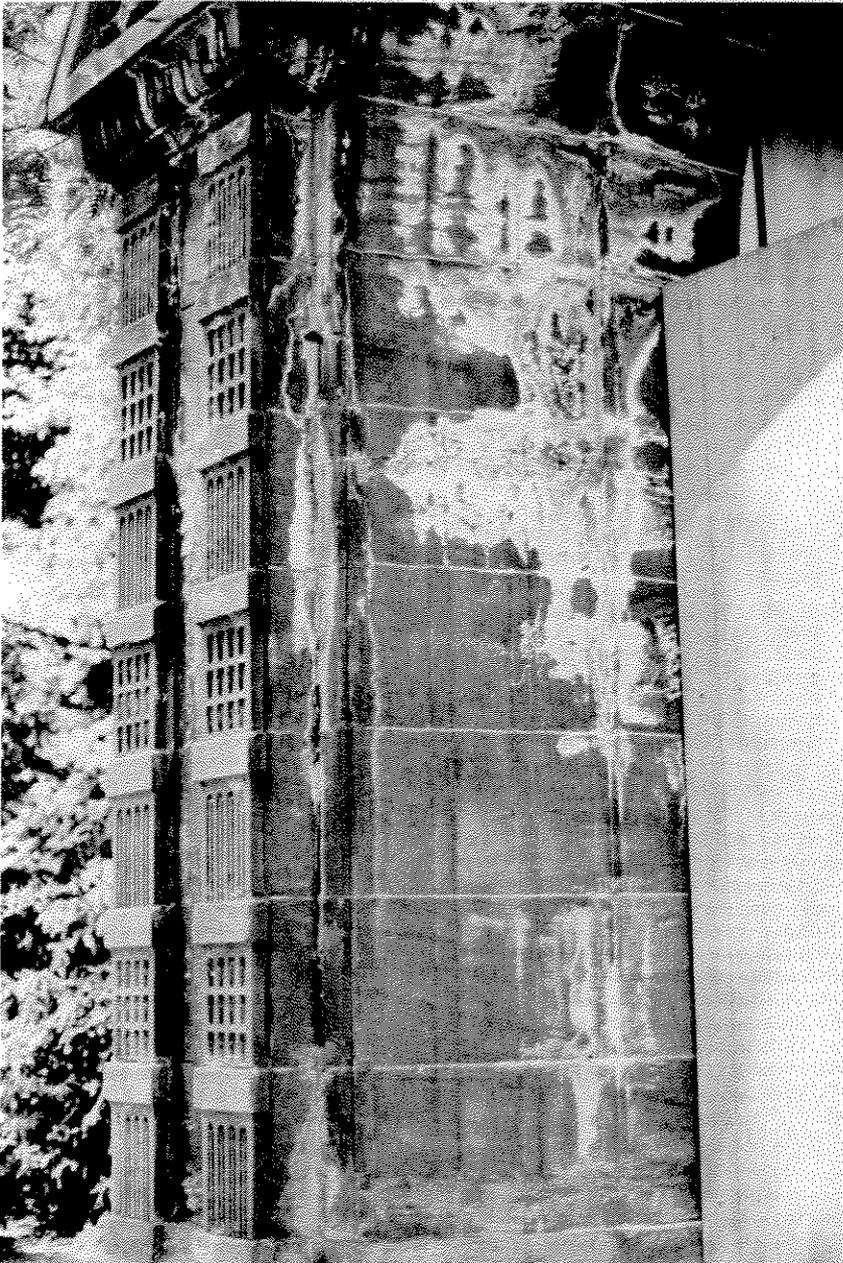


Abb. 1. Ausblühungen am Portal der Telskapelle in Lausanne. Zustand vor der 1982er Restaurierung.

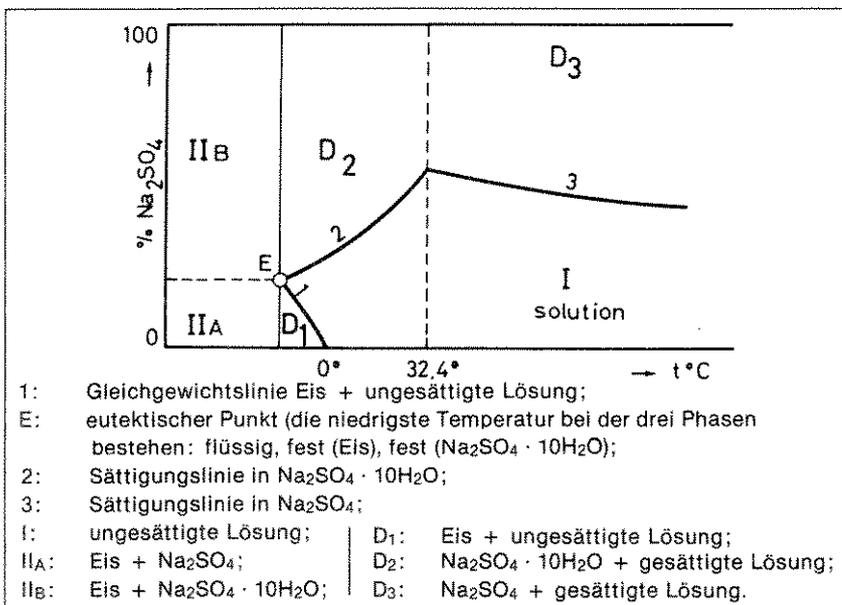


Abb. 2. Löslichkeitsdiagramme von Na_2SO_4 in Wasser in Abhängigkeit der Temperatur (die metastabilen Zustände sind nicht angegeben).

Die Zugabe anderer Stoffe (andere Ionen) oder Substanzen, bringt allgemein eine Veränderung der Löslichkeit mit sich. Die Salze werden je nach dem vorliegenden Fall mehr oder weniger löslich.

Temperaturvariationen verändern das chemische Gleichgewicht und damit die Löslichkeit. Eine Temperaturerhöhung kann zu einer besseren Löslichkeit der Salze führen (Na_2SO_4 , NaCl) oder auch zu einer geringeren (CaSO_4). Das hängt davon ab, ob die Auflösungsreaktion endotherm (wärmeaufnehmend) oder exotherm (wärmeabgebend) ist.

Ein Stoffsystem kann eine gasförmige, eine flüssige und eine feste Phase umfassen. Die Bereiche der Temperatur, des Druckes und der Konzentration, in denen die verschiedenen Phasen bestehen können, werden durch die Phasentheorie erfasst.

2.2 Festflüssige Gleichgewichtszustände

Die Systeme der Löslichkeit mit Wasser haben eine grosse Bedeutung. Die Beziehungen zwischen der Löslichkeit eines Salzes und der Temperatur sind durch Löslichkeitsdiagramme dargestellt, wie in Abbildung 2 an einem Beispiel erläutert wird.

Jeder Linie entspricht eine feste Zustandsphase und jede Unterbrechung ein Phasenwechsel.

2.3 Feste-Wasserdampf-Gleichgewichtszustände

Die uns hier interessierenden Gleichgewichtszustände sind jene, die dann entstehen, wenn ein hydratisiertes Salz mit Luft in Berührung kommt. Die Gleichgewichtskurve eines hydratisierten Salzes und dessen Anhydrids (oder ein geringer hydratisiertes Salz) hängt von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der Temperatur ab. Das Gleichgewichtsdigramm in Abbildung 3 zeigt die Existenzbereiche von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und Na_2SO_4 .

So lässt sich beispielsweise feststellen, dass das Salz bei einer Temperatur von 20°C wasserfrei ist, solange die relative Luftfeuchtigkeit nicht mehr als 68 % beträgt. Wenn aber die relative Luftfeuchtigkeit diesen Wert übersteigt, dann hydratisiert das Salz und vergrössert dabei sein Volumen um mehr als das Vierfache. Solche Veränderungen können jederzeit bei den üblichen Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen vorkommen.

Die Gleichgewichtstemperatur der Reaktion



liegt bei $32,4^\circ\text{C}$ in Gegenwart von flüssigem Wasser.

2.4 Kristallisation

Ein Übersättigungszustand ist eine der wesentlichsten Bedingungen für jeden Kristallisationsvorgang (Abbildung 4). Die Kristallisation ist thermodynamisch möglich, wenn die Konzentration höher ist, als in der Gleichgewichtskurve X-X' (Sättigungskurve) dargestellt. Jedoch ist der Kristallisationsvorgang extrem langsam, wenn die kritische Übersätti-

gung (Kurve Y-Y') nicht erreichbar ist. Liegt die Konzentration aber höher als die kritische Übersättigung, dann ist die Kristallisation spontan. Die Kristallisation findet jedoch nicht statt, wenn die Lösung ungesättigt ist. Im metastabilen Bereich zwischen den beiden Kurven, kann sie in Gegenwart eines Fremdkörpers trotzdem stattfinden, selbst wenn die Kristallisation in einer homogenen Lösung langsam vor sich geht; dieser Fremdkörper wirkt im Kristallisationsprozess als Katalysator (heterogene Keimbildung). Eine Kristallisation kann bei abnehmender Temperatur (Linie A-B), bei Verdunstung des Lösungsmittels (Linie A-C) oder beim Zusammenwirken beider Zustände (Linie A-D) stattfinden.

Die Geschwindigkeit der homogenen Kristallisation hängt hauptsächlich vom Übersättigungsgrad ab. Die Bedeutung dieses Übersättigungsgrades kann besser eingeschätzt werden, wenn man betrachtet, dass bei zahlreichen Feststoffen und bei Übersättigungen von etwa 100, die Keimbildung beinahe sofort geschieht, während dies bei einem Übersättigungsgrad von etwa 10, selbst über sehr lange Perioden im geologischen Massstab, nicht möglich ist.

Ein Kristall kann sich in einer Materialpore vergrössern, wenn er durch eine aus dem Kapillarsystem stammende übersättigte Lösung versorgt wird. Die Wartungs-Wahrscheinlichkeit des Kristalles ist allgemein wesentlich grösser, als die Wahrscheinlichkeit der Bildungs-Wahrscheinlichkeit. Sobald der Kristall zum Wachsen keinen Platz mehr in der Pore hat, beginnt er einen sehr starken Druck auszuüben (siehe Absatz 2.5), was zu einer Rissbildung im Baumaterial und zu einer verhältnismässig schnellen Zerstörung führen kann.

2.5 Kristallisationsdruck

Es ist durchaus möglich, den Kristallisationsdruck des Salzes mittels Gleichung [1] zu errechnen. Diese Gleichung gilt für das Erfassen des Wachstums und Auflösens von Kristallen unter linearem Druck.

$$P = \frac{RT}{V_s} 2,3 \log \frac{C}{C_s} \quad [1]$$

wobei

- P = der beim Kristallwachsen ausgeübte Druck (atm);
- R = universelle Gaskonstante (0,082 Liter · atm/Mol K);
- T = absolute Temperatur (K);
- V_s = Molvolumen des Feststoffes (Liter · Mol⁻¹);
- C/C_s = Übersättigungsgrad. C ist die Konzentration des gelösten Stoffes und C_s die Konzentration der Übersättigung.

Die Gleichung [1] zeigt, dass ein Kristall unter einem linearen Druck (P) eine grössere Löslichkeit (C) hat, als ein druckloser Kristall mit der Löslichkeit C_s. Umgekehrterweise zeigt die Gleichung [1], dass eine Übersättigung einen Druck P erzeugt, der als Kristallisationsdruck bezeichnet wird.

Experimentell erzeugte und nach dieser Gleichung errechnete Drücke, stimmen bei einem Übersättigungsgrad von etwa

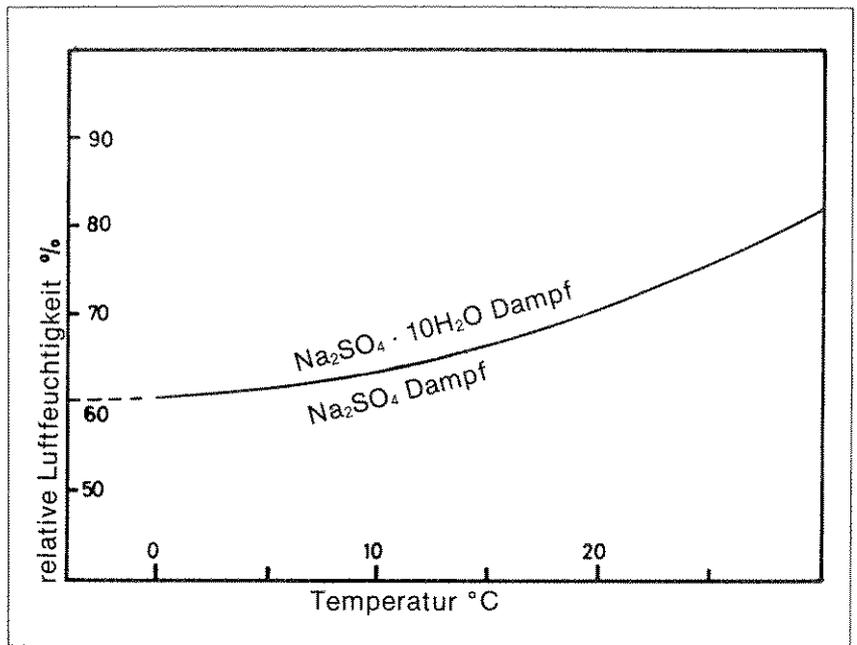


Abb. 3. Gleichgewichtsdiagramm des Systems Na₂SO₄ · 10H₂O Dampf in Abhängigkeit von der Temperatur.

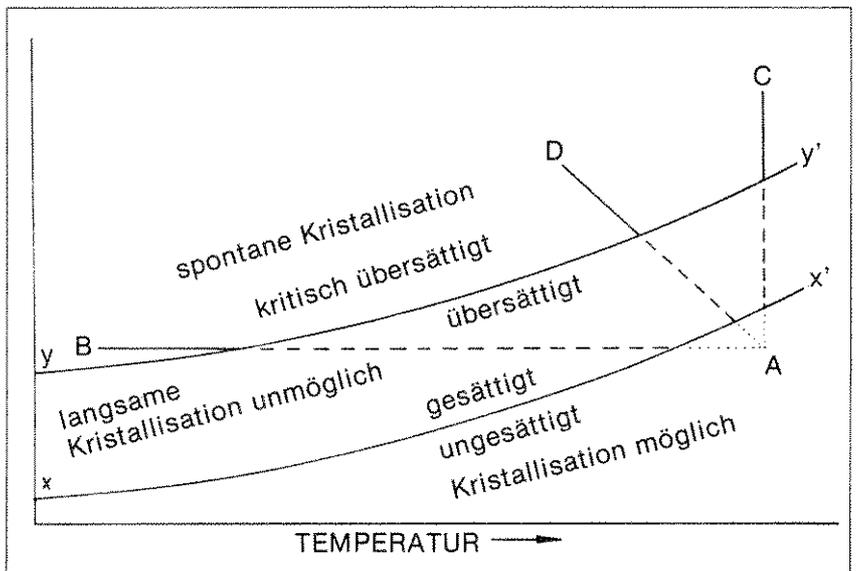


Abb. 4. Kristallisation in Lösung.

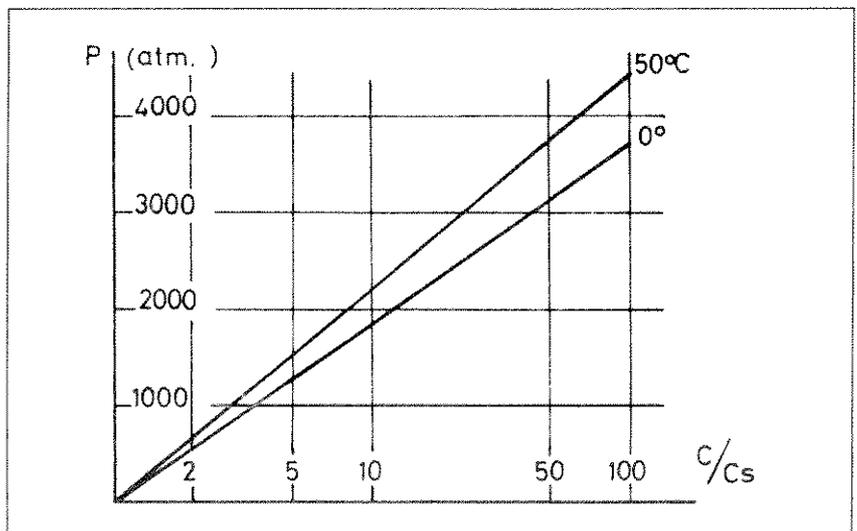


Abb. 5. Kristallisationsdruck des Halit (NaCl) in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad. Theoretisches Diagramm nach Gleichung [1].

2 sehr gut überein. Bei höherer Übersättigung sind die beobachteten Drücke geringer als die berechneten. Abbildung 5 zeigt die errechneten Kristallisationsdrücke für NaCl bei zwei verschiedenen Temperaturen. Das Verhältnis C/C_s ist im Höchstfalle gleich 100. Das ist ein Richtwert für den kritischen Übersättigungsgrad einiger Salze, die in den Poren der Baustoffe gelöst vorliegen.

2.6 Hydratationsdruck

Salze in wasserfreiem oder hydratisiertem Zustande können in der Umgebungsluft und entsprechend ihrer Temperatur und der Luftfeuchtigkeit hydratisieren oder dehydratisieren (siehe Absatz 2.3). Zum Hydratationsphänomen gehört der Hydratationsdruck. Dieser Hydratationsdruck (P) kann mittels folgender Gleichung [2] erfasst werden:

$$P = \frac{n RT}{(V_h - V_a)} 2,3 \log \frac{PW}{P'W} \quad [2]$$

wobei

- P = der Hydratationsdruck in atm;
- n = Anzahl der Wassermole in der betreffenden Reaktion;
- R = universelle Gaskonstante ($82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
- T = Temperatur in Kelvin;
- V_h = Hydratsvolumen, cm^3/Mol des hydratisierten Salzes;
- V_a = das ursprüngliche Salzvolumen;
- PW = Wasserdampfdruck in der Atmosphäre bei der Temperatur T;
- P'W = Wasserdampfdruck des hydratisierten Salzes bei der Temperatur T.

Die Wasserdampfdrücke des hydratisierten Salzes lassen sich mit Hilfe von Gleichgewichtsdiagrammen der Zustände fest-dampfförmig errechnen. Die Tafeln I bis III zeigen die Ergebnisse der Kristallisationsdruckberechnungen von verschiedenen Salzen in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Diese Salze finden sich sehr häufig in den Baumaterialien.

R. L. (%)	Temperatur °C						
	[0]	[10]	[20]	[30]	[40]	50	60
100	2190	1965	1755	1595	1350	1160	929
95	2095	1882	1665	1512	1288	1062	834
90	2000	1790	1571	1417	1158	958	724
85	1911	1700	1474	1312	1052	851	631
80	1820	1603	1372	1207	941	738	511
75	1717	1493	1263	1090	826	617	387
70	1600	1380	1145	975	702	489	254
65	1485	1259	1021	842	568	349	111
60	1375	1128	884	696	422	199	0(61,3)
55	1220	983	735	542	259	0(54)	
50	1072	825	575	396	88		

Tafel I. Errechnete Hydratationsdrücke für $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$					$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$				
R. L. (%)	Temperatur °C				R. L. (%)	Temperatur °C			
	0	10	20	30		0	10	20	30
100	938	770	611	430	100	816	669	522	335
95	878	698	538	353	95	756	590	439	270
90	799	620	457	276	90	666	504	360	185
85	720	529	372	195	85	580	414	256	85
80	637	455	284	94	80	490	320	160	0(81)
75	549	362	190	0	75	393	220	55	
70	448	264	88		70	282	112	0	
65	350	160	0		65	174	0		
60	243	46			60	60			
55	120	0			58	0			
50	0								

Tafel II. Errechnete Hydratationsdrücke für hydratisiertes Na_2CO_3 .

Ende des 1. Teils

R. L. (%)	Temperatur °C			
	20	25	31	32,4
100	483	400	285	252
95	408	323	230	176
90	331	246	135	93
85	252	158	50	10
80	162	77	0(83)	0(84,5)
75	66	0(76)		
71,5	0			

Tafel III. Errechneter Hydratationsdruck für $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Die Originalfassung in französischer Sprache wurde in der Zeitschrift «chantiers» 3/83 publiziert; die Übersetzung erfolgte durch die Redaktion.