

Department Chemie der Technischen  
Universität München

**Neue Konservierungskonzepte für geschädigte Baukeramik durch  
alternative Verfahrenstechniken unter Berücksichtigung  
mineralspezifischer Verwitterungsmechanismen**

Ute Steinhäüßer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauf

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler  
2. apl. Prof. Dr. Rolf Snethlage,  
Ludwig-Maximilians-Universität München

Die Dissertation wurde am 26.10. 2006 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 28.11.2006 angenommen.

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU München angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Hiller für die Hilfe bei der Überwindung der bürokratischen Hürden bis zur Promotionszulassung sowie das unschätzbar hohe Maß an Freiheit bei der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Rolf Snethlage für sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit und seine fachlich exzellente Betreuung sowie für die Möglichkeit, Messungen am Zentrallabor durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Klaus Köhler für die unkomplizierte Übernahme der Betreuung nach dem Weggang von Prof. Dr. Wolfgang Hiller nach Reutlingen.

Frau Prof. Dr. Sevil Weinkauf und ihrer Arbeitsgruppe für die gute Arbeitsatmosphäre und so manche Hilfestellung während meiner vielen REM-Stunden.

Herrn Prof. Dr. Gernot Klein (FH Koblenz) für die große Unterstützung vor und während der Promotion sowie für die STA-Messungen, die von seinem Mitarbeiter Herrn Jürgen Müller durchgeführt wurden.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Hiller: Dr. Alexander Adleff, Stephan Forster, Dr. Cedric Kalinski, Klaus Rapp, Dr. Michael Umkehrer und Josef Mayer für die gute Atmosphäre im Arbeitskreis.

Herrn Holger König (Südbayerisches Portland-Zementwerk, Rohrdorf) für die anregenden Diskussionen und diverse Messungen.

Den Mitarbeitern am Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, im speziellen Herrn Dr. Matthias Kocher, für die Hilfestellung bei der E-Modulmessung und den Druckfestigkeitsmessungen, weiterhin für das angenehme Miteinander während meiner Meßzeit am Landesamt für Denkmalpflege.

Frau Dr. Sabine Freyburg (Bauhaus Universität Weimar) für das Interesse an meiner Arbeit und die anregenden Diskussionen sowie die hilfreichen verfahrenstechnischen Ratschläge.

Allen Mitarbeitern des Labors Dr. Wendler danke ich für die kollegiale Unterstützung und die gute Atmosphäre während meiner Messungen von Bohrwiderstand, Porosität und Isothermen, im besonderen hierbei Frau Susanne Rother.

Dem Labor Dr. Ettl/Dr. Schuh gilt mein Dank für die Möglichkeit, Ultraschalllaufzeit zu messen sowie für die schnelle Kationenanalyse in meiner Schlußphase.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Ludwig Sattler, der mich hierbei mit Rat und Tat unterstützte.

Allen Mitarbeitern des Anorganischen Instituts der TUM sei gedankt für ihre Unterstützung. Im besonderen möchte ich hier allen Kollegen des Mikroanalyse-Labors für die schnell und zuverlässig ausgeführten Messungen danken.

Herrn Prof. Dr. Peter Fischer (ehem. FH Koblenz) für seine interessierte Diskussionsbereitschaft und wertvolle Ratschläge.

Herrn Xaver Hecht (Institut für Technische Chemie, TUM) für die BET- und Hg-Porosimetrie-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Schieberle und seinem Mitarbeiter Herrn Dr. Michael Lindenmeier für die Möglichkeit, die Gefriertrocknungsanlagen am Institut für Lebensmittelchemie zu nutzen.

Herrn PD Dr. Hans Albert Gilg vom Institut für Ingenieurgeologie für die zeitweilige Überlassung der Becherzentrifuge.

Frau Manuela Donaubauer möchte ich für so manchen verwaltungstechnischen Rat danken.

Allen anderen namentlich nicht genannten, die ihren Teil zu meiner Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Meinem Freund Eberhard möchte für die stetige Diskussionsbereitschaft und die unendliche Geduld danken, die ihm gerade in der Endphase dieser Arbeit abverlangt wurde.

Meinen Eltern, meinem Bruder und allen Freunden sei gedankt für das tiefe Verständnis meines akuten Zeitmangels in den letzten Monaten.

## Abkürzungsverzeichnis:

DBTDL	Dibutylzinn-dilaurat
DTA	Differentialthermoanalyse
EtO	Ethoxid
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
IEP	Isoelektrischer Punkt
KSE	Kieselsäureester
RE	Rückstreuungselektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
MAS-NMR	„magic angle spinning“ Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie
STA	Simultane Thermoanalyse
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TEOS	Tetraethoxysilan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
TG	Thermogravimetrie
MTMOS	Methyltrimethoxysilan
XRD	Röntgendiffraktometrie

	Seite
<b>I Zusammenfassung - Summary</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>II Einleitung und Problemstellung</b>	<b>5</b>
<hr/>	
<b>III Literaturübersicht - Stand der Forschung</b>	<b>6</b>
<hr/>	
1. Herstellung von Terrakotten	6
1.1 Rohstoffe	6
1.2 Aufbereitung und Formgebung	7
1.3 Reaktionen beim Brennen von Grobkeramik	9
2. Verwitterung von Baukeramik	14
2.1 Materialbedingte Einflußfaktoren	15
2.1.1 Herstellungstechnisch eingebrachte Salze	16
2.1.2 Unzureichende Brenntemperatur	17
2.2 Umweltbedingte Einflüsse	18
2.2.1 Salzinduzierte physikalische Prozesse	19
2.2.2 Chemische Prozesse in Gegenwart von Salzen	21
3. Konservierung von Baukeramik	26
3.1 Strukturelle Festigung mit siliciumorganischen Verbindungen	27
3.2 Strukturelle Festigung mit wäßrigen Kieselsäuredispersionen	31
<b>IV Experimenteller Teil</b>	<b>34</b>
<hr/>	
4. Wechselwirkung von sauren und alkalischen Salzlösungen an baukeramischen Mineralgrenzflächen	34
4.1 Untersuchte Materialien	34
4.2 Versuchsdurchführung	34
4.2 1 Mobilisierung von Fe-Verbindungen	34
4.2 2 Dispergierung von Modellpräparaten mit Salzlösungen	36

	Seite
4.3 Analysemethoden zur Identifizierung von Wechselwirkungen	37
4.3.1 Sedimentationsanalyse	37
4.3.2 FTIR-Spektroskopie	37
4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie	38
4.3.4 Röntgendiffraktometrie	40
4.3.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)	40
4.3.6 Adsorptionsisotherme	41
4.3.7 Kationenaustauschkapazität	44
4.3.8 Simultane Thermoanalyse	45
5. Entwicklung eines neuen Verfahrens zur strukturellen Festigung von Baukeramik	 46
5.1 Versuchsdurchführung	46
5.1.1 Herstellung der Prüfkörper	46
5.1.2 Auswahl der Festiger	47
5.1.3 Auswahl der Additive	49
5.1.4 Vorversuche zur strukturellen Festigung	52
5.1.5 Alternatives Verfahren zur strukturellen Festigung	53
5.2 Analytische Methoden zur Charakterisierung der eingesetzten Prüfkörper	55
5.3 Formatierung keramischer Prüfkörper	55
5.4 Analytische Methoden zur Kontrolle des Konservierungserfolgs	56
5.4.1 Untersuchungen an den Schutzstoffen	56
5.4.2 Ultraschallverfahren	56
5.4.3 Ermittlung des dynamischen E-Moduls	57
5.4.4 Druckfestigkeitsmessungen	58
5.4.5 Messung der Bohrhärte	58
5.4.6 Messung der Porosität	59
5.4.7 Hygrische Dilatation	60
5.4.8 Adsorptionsisothermen	61
5.4.9 REM-Untersuchungen an gefestigten Gefügen	61

V Ergebnisse	Seite
6. Veränderungen der Eigenschaften von Tonpulverpräparaten und historischem baukeramischen Material in Abhängigkeit der Brenntemperatur	62
6.1 Veränderung der Partikelgrößen	62
6.2 Mobilisierbarkeit von Fe in Abhängigkeit der Brenntemperatur	63
6.3 Identifizierung von wasserhaltigen Meta-Phasen in gebrannten Tonen und historischem Ziegelmaterial	66
6.3.1 Röntgendiffraktometrie	66
6.3.2 FTIR-Spektroskopie	68
6.3.3 Simultane Thermoanalyse	70
6.3.4 Kationenaustauschverhalten von gebrannten Tonen	76
6.3.5 Vergleich der Meßmethoden	79
7. Wechselwirkungen von sauren und alkalischen Salzlösungen an Tonpulverpräparaten	79
7.1 Charakterisierung der Oberfläche von den Ausgangsmaterialien	80
7.2 Veränderungen der Sorptionsisotherme	81
7.2.1 Illitisch-serizitischer Ton	82
7.2.2 Kaolin	84
7.2.3 Muskovit	86
7.3 FTIR-Spektroskopie	88
7.4 Rasterelektronenmikroskopie	88
7.5 Analyse der ausgelaugten Kationen	93

	Seite
8. Ein alternatives Verfahren zur strukturellen Festigung von Baukeramik	95
8.1 Definierte Schädigung der Prüfkörper	95
8.2 Charakterisierung der Prüfkörper	97
8.3 Bewertung der Additive nach den Vorversuchen	101
8.3.1 Additive für das KSE-System	101
8.3.2 Additive für wäßrige Kieselsäuredispersionen	103
8.4 Veränderung der Gelstruktur durch Additivzugabe	103
8.4.1 Modifizierung von Funcosil 300	104
8.4.2 Modifizierung von Motema 29	106
8.4.3 Modifizierung von Kieselsäuredispersionen	108
8.4.4 Gelstruktur von Sebosil S	110
8.5 Adsorptionsisothermen der thermisch behandelten Gele	110
8.6 Schwindung der Prüfkörper nach Kaltaushärtung	112
8.7 Kontrolle des Konservierungserfolgs	116
8.7.1 Schutzstoffaufnahme der Prüfkörper	116
8.7.2 Veränderung der offenen Porosität	121
8.7.3 Druckfestigkeitsprüfung	124
8.7.4 Bestimmung des E-Moduls und der Ultraschalllaufzeit	129
8.7.5 Bestimmung der Bohrhärte	130
8.7.6 Adsorptionsisothermen an gefestigten Proben	134
8.7.7 Hygrische Dilatation	137
8.7.8 Gefügeanalytik durch Rasterelektronenmikroskopie	142
VI Diskussion der Ergebnisse	145
<hr/>	
VII Literaturverzeichnis	151
<hr/>	

## I Zusammenfassung

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, verwitterungsrelevante Phasen in baukeramischem Material zu identifizieren. Dabei wurde vor allem auf Rohstoffzusammensetzungen eingegangen, die bei der Terrakottenherstellung zum Einsatz kommen. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf unzureichend gebranntes Material gerichtet.

Das Porengefüge und die spezifische Oberfläche einer aus illitisch-serizitischem und kalkarmem Ton hergestellten Baukeramik ändert sich oberhalb einer Brenntemperatur von ca. 900 °C. Die Anzahl der Poren sinkt bei gleichzeitiger Vergrößerung ihres Durchmessers. Die spezifische Oberfläche wird durch die Verglasung des Gefüges drastisch herabgesenkt. Durchläuft die Baukeramik diese Brenntemperatur nicht, bleibt das Tonmineralgerüst noch weitgehend erhalten. Dies führt zu einer hohen spezifischen Oberfläche des überwiegend feinporigen keramischen Gefüges.

Eine Mobilisierung von  $\text{Fe}^{3+}$  aus niedrig gebrannter Keramik durch die Natriumdithionit-Methode konnte sowohl an Modellschubstanzen wie auch an historischem Material nachgewiesen werden. Bei baukeramischen Erzeugnissen auf der Rohstoffbasis von illitischen kalkarmen Tonen kann die Reduzierung von  $\text{Fe}^{3+}$  durch Natriumdithionit als Nachweis für einen Niedrigbrand angewendet werden. Das im Scherben vorliegende Eisenoxid/-hydroxid ist bei einem unzureichenden Brand noch nicht ausreichend im Gefüge fixiert oder umschlossen und kann somit leicht reduziert und entfernt werden.

Die Existenz von reaktiven und wasserhaltigen Phasen in niedrig gebrannten Modellschubstanzen und historischer Baukeramik konnte durch FTIR-Spektroskopie und Simultane Thermoanalyse qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden.

An getrocknetem und gebranntem illitisch-serizitischem Ton wurde das Kationenaustauschvermögen bestimmt. Solange das Tonmineralgerüst des Illits noch vorhanden ist, behält der gebrannte Ton ca. ein Drittel seiner ursprünglichen Kationenaustauschkapazität, die somit auch am Bauwerk Ionenaustauschprozesse ermöglichen wird und zur Bildung von bauschädlichen Salzen beiträgt.

Werden unterschiedlich hoch gebrannte, mineralische Pulverpräparate mit gesättigter Calciumhydroxidlösung behandelt, zeigen sich bei einem niedrig gebrannten illitisch-serizitischem Ton Adsorptionsprozesse von  $\text{Ca}^{2+}$  an Tonmineralrelikten. Dieser Vorgang ist offenbar pH-wertabhängig, da bei der Behandlung des gleichen Tones mit konzentrierter Calciumnitratlösungen dieser Effekt nicht auftritt. Bei hoch gebranntem illitisch-serizitischem Ton und Muskovit bewirkt Calciumhydroxidlösung dagegen einen Angriff auf die gebildete Glasmatrix.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, ein alternatives Verfahren zur Konsolidierung

geschädigter Baukeramik zu entwickeln. Nach erfolgter konventioneller Kaltaushärtung von unterschiedlichen KSE-Systemen wurden diese thermisch nachbehandelt, um so eine höhere Langzeitstabilität der Keramik zu erreichen. Dafür wurden ein monomeres und ein oligomeres Ethylsilikat ausgewählt, ferner wurden Kieselsäuredispersionen sowie kolloidal in Ethanol gelöste  $\text{SiO}_2$ -Partikel verwendet.

Zur Erhöhung der Flußmittelwirkung wurden den Produkten teilweise Bor- und Lithiumadditive zugegeben. Untersuchungen an modifizierten Gelen konnten nach der Trocknung eine deutliche Strukturänderung gegenüber den Ausgangskomponenten nachweisen. Eine partielle Schmelzphasenbildung innerhalb des Gels konnte nach erfolgtem Temperprozess ebenfalls detektiert werden.

Eine thermische Nachbehandlung von Proben, die jeweils mit nichtmodifizierten Festigern behandelt wurden, zeigten immer einen Anstieg der mechanischen Festigkeit gegenüber der kaltausgehärteten Parallelprobe. Die höchsten mechanischen Kennwerte konnten mit dem oligomeren KSE erzielt werden. Bei einer Modifizierung mit Bor-Tris-Trimethylsiloxid erhöhten sich die Druckfestigkeitswerte nochmals.

Eine Festigung mit dem monomeren KSE führte zu geringeren mechanischen Festigkeitswerten gegenüber dem Oligomer. Der Einsatz des monomeren Produkts führte zu einem sehr starken Anstieg der hygrischen Dilatation nach der Kaltaushärtung. Eine anschließende thermische Behandlung reduzierte das hygrische Dehnmaß zwar deutlich, erreichte aber nicht mehr die Werte der unbehandelten Keramik

Bei der Gelabscheidung im Porenraum entsteht bei KSE-Systemen, die überwiegend laminare Strukturen ausbilden, eine sekundäre Porosität im Nanometerbereich, die auch nach der thermischen Nachbehandlung erhalten bleibt. Die Folge ist eine erhöhte Adsorption im mittleren Luftfeuchtebereich. Dagegen zeigte mit dem oligomeren KSE-System behandeltes und nachgebranntes Material sogar eine Reduzierung der Adsorbataufnahme im Luftfeuchtebereich gegenüber dem unbehandelten Material.

Eine thermische Nachbehandlung verbessert den Festigungserfolg wesentlich. Das beste Gesamtergebnis wurde dabei mit einem oligomeren Ethylsilikat erzielt.

Die nachgewiesene Erhöhung der Schmelzphasenbildung im Gel während des Temperprozesses und die daraus resultierende Glasphasenbildung durch Zugabe von Lithium- und Borkomponenten ist als sehr aussichtsreich zu bewerten. Weitere Untersuchungen wären hier wünschenswert.

## I Summary

One of the main aims of this work was to identify the relevant phases in architectural ceramic material, responsible for weathering. The investigations were particularly focused on the raw material compositions used in the terracotta production. Special attention was directed towards insufficiently fired material.

The pore structure and the specific surface of architectural ceramic, manufactured out of illite-sericite and lime deficient clay, change above a firing temperature of approximately 900 °C. The number of pores decreases simultaneously with the enlargement of their diameter. The specific surface is drastically decreased by the vitrification of the structure. If the architectural ceramics fail to pass this firing temperature, the clay mineral structure widely remains. This leads to a high specific surface of the predominantly fine porous ceramic structure.

A mobilization of  $\text{Fe}^{3+}$  out of low temperature fired ceramic was verified with the help of the Sodium dithionite method, both on test model substances as with historic material. The reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  through sodium dithionite can be used as a test method for a low temperature fired architectural ceramic, made of illite and lime deficient clay. The ferric oxide and ferric hydroxide, in form of bodies, is by insufficient firing not yet fixed or enclosed in the structure and thus can be easily reduced and removed.

The existence of reactive and aqueous phases in the low temperature firing model substances and historic architectural ceramic could be qualitatively and quantitatively proven by FTIR Spectroscopy and Simultaneous Thermoanalysis.

On dried and fired illite-sericite clay the cations exchange capacity was determined. As long as the clay mineral structure of the illite still exists, the fired clay keeps approximately a third of its original cation exchange capacity. This also allows therefore ion-exchange processes on the building, that can cause the formation of soluble salts.

Sorption processes of  $\text{Ca}^{2+}$  on clay mineral relics appear at low fired illite-sericite clay, when fired mineral powder substances are treated with calcium hydroxide solution. This procedure depends obviously on the pH- value, since this effect does not occur by the treatment of the same clay with concentrated calcium nitrate solution. On highly fired illite-sericite clay and muscovite the treatment with calcium hydroxide solution causes an attack on the formed glass matrix.

A further aim of this work was to develop an alternative method for the consolidation of eroded architectural ceramic. After the conventional (cold) application of different ethyl silicate systems, the material was heat treated to increase the long-term stability of the ceramic. For these tests monomeric and

oligomeric ethyl silicate, silicate dispersions and SiO<sub>2</sub> particles, colloiddally dissolved in ethanol, were used.

To increase the fluxing agent effect, boron- and lithium additives were added to the products. Analyses on the modified gels after the drying process proved a clear structural change, compared to the starting substance. A partial formation of a melt phase inside the gel could be detected after a tempering process.

A thermal secondary treatment of the samples that had been treated with non modified consolidant always showed an increase of the mechanical strength, in comparison of the parallel test sample with cold application.

The highest increases in strength could be obtained using the oligomeric TEOS. The modification with boron tri-trimethyl siloxide further increases the compressive strength values.

Consolidation with the monomeric TEOS leads to lower mechanical strength properties in comparison to the oligomer. The use of the monomeric product causes a very strong increase of the hygric dilatation after cold application. A subsequent thermal treatment already reduces the hygric swelling, but the values of the untreated ceramic cannot be achieved.

During the gel deposition in the porespace with TEOS systems, that forms mostly laminar structures, a secondary porosity develops in the nano-range, which also remains after the subsequent thermal treatment.

In contrast, the secondary fired and with the oligomeric TEOS system treated material even shows a reduction of the adsorbat-absorption within the humid range, in comparison to the untreated material.

A subsequent thermal treatment improves the success rate of the consolidation significantly. The best overall result was thereby achieved with an oligomer ethyl silicate.

The analysed increase of the melt phase formation in the gel, during the tempering process and the subsequent glass phase formation, through the addition of lithium and boron components, has to be evaluated as very promising. Further analysis would be here eligible.

## II. Einleitung und Problemstellung

Baukeramik ist ein bedeutender historischer und moderner Baustoff. Insbesondere alte keramische Baukunst ist häufig neben umweltbedingten Belastungen auch als Folge mangelhafter Rohstoffauswahl und Verfahrenstechnik stark gefährdet. Die Lebensdauer eines Baustoffes wird hauptsächlich von Porosität, Porengeometrie, Mineralbestand und Gefügetextur beeinflusst. Neben dieser materialeigenen Kennwerten entscheiden die Intensität der äußeren Einflüsse wie Feuchte, Temperatur und vor allem die Anwesenheit von bauschädlichen Salzen über die Dauerhaftigkeit von keramischem Baumaterial am Bauwerk. Als Ursachen für eine Schädigung durch leichtlösliche Salze werden häufig physikalische Prozesse wie Hydratationsdruck und zyklische Kristallisation genannt. Diese Vorgänge spielen zweifellos eine tragende Rolle bei der Verwitterung, umfassen jedoch nicht den Beitrag chemischer Prozesse, die fallweise eine dominante Rolle im Schadensfortschritt spielen können.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll die chemische Wechselwirkung von Salzlösungen untersucht werden. Ausgehend von thermisch unterschiedlich behandelten Tonpulvern soll das chemische Verhalten der Salzlösungen besonders gegenüber niedrig gebrannten Tonmineralrelikten untersucht werden. Die Ergebnisse sollen Aufschluß darüber geben, inwieweit diese Mineralphasen verwitterungsrelevant sind und somit Zielpunkt eines neuen Konservierungsansatzes sein müssen.

Die bisher angewandten Konservierungskonzepte für Baukeramik leiten sich ausschließlich von der Steinrestaurierung ab. Die spezifischen Eigenschaften keramischer Gefüge bleiben bei den bereits bekannten Konzepten unberücksichtigt. Ein Indiz hierfür ist, daß vor allem bei niedrig gebranntem baukeramischem Material der Restaurierungserfolg oft nicht ausreichend ist, um eine Langzeitstabilität zu gewährleisten. Hauptziel des zweiten Teils ist es daher, ein neues Konservierungskonzept zu entwickeln, das eine höhere Langzeitstabilität erwarten läßt. Das Gefüge soll mit Tränkungsstoffen vorkonsolidiert und anschließend gezielt thermisch nachbehandelt werden. Die seit längerem in der Glas- und Keramikherstellung angewandte Sol-Gel-Technologie wird hier auf die Konsolidierung morbider Baukeramik übertragen.

### III Literaturübersicht-Stand der Forschung

#### 1. Herstellung von Terrakotten

##### 1.1 Rohstoffe

Für die Herstellung von historischen Terrakotten wurden vorwiegend glimmerhaltige und zugleich kalkarme Massen verwendet (FREYBURG 1995). Nach dem Nomenklatorsystem nach ERNST, FORKEL und VON GEHLEN (1959) gehören zu den Tonmineralen der Glimmergruppe Hydroglimmer und Illit. Ein Hydroglimmer entsteht, wenn ein Teil der Alkaliionen durch Verwitterung und Auslaugung mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  ersetzt wird. Dies erfolgt entweder nach:



Eintritt von Hydroxoniumionen in das Gitter oder



wird durch 2  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt (HINZ et al. 1985).

In Abbildung 1 ist der Einbau von Hydroxoniumionen in das dioktaetrische Schichtgitter schematisch dargestellt.

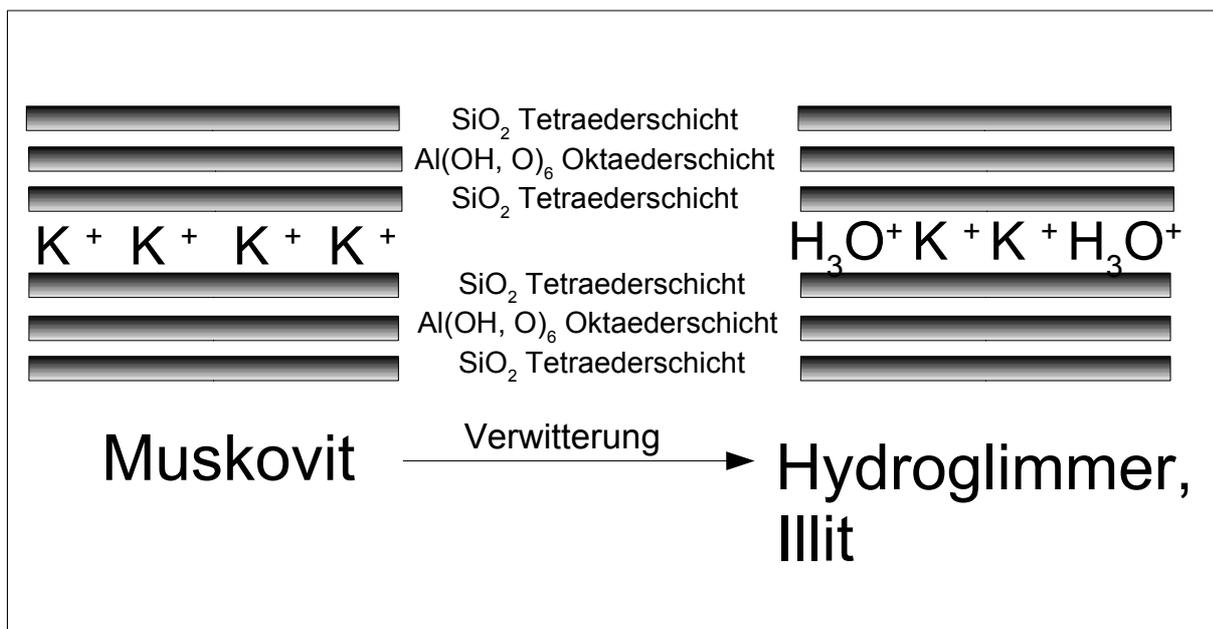


Abb. 1: Verwitterung von Muskovit zu Hydroglimmer und Illit.

Illite unterscheiden sich von Glimmern hauptsächlich durch eine variierende chemische Zusammensetzung. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist bei Illiten höher durch den teilweise isomorphen Ersatz von  $\text{Al}^{3+}$  in der Tetraederschicht. Weiterhin wird  $\text{Al}^{3+}$  in der dioktaedrischen Schicht durch  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  isomorph ersetzt. Als Illite können auch feinteilige trioktaedrische Hydroglimmer bezeichnet werden; diese kommen allerdings in der Natur eher selten vor (HINZ et al. 1985). Glimmerhaltige Tone enthalten neben Illit auch häufig Serizit und makroskopischen Glimmer wie Muskovit. Illite gehören mit einem mittleren Teilchendurchmesser von  $0,6 \mu\text{m}$  zu den feinteiligsten Tonmineralen der Glimmergruppe (KÖSTER 1993). Serizit ist ein sehr feinteiliger Muskovit. Glimmerhaltige Tonminerale sind in natürlichen Tonvorkommen meist mit anderen Tonmineralen wie beispielsweise Kaolin oder Fireclay vergesellschaftet.

Eine grobkeramische Arbeitsmasse beinhaltet neben den bildsamen Bestandteilen auch unbildsame Rohstoffe. Besonders bei der Herstellung von Terrakotten mit großen Abmessungen muß die Masse eine ausreichende Magerung erhalten, um eine zu große Trockenschwindung oder ein Verziehen des Rohlings zu vermeiden. Allgemein kann für die Magerung der Arbeitsmasse Schamotte, Quarzsand oder Gesteinssplitt (z. B. Feldspat) eingesetzt werden (HEUSCHKEL et al. 1990). Oft sind sie vor ihrer Zugabe gewaschen worden (KERL 1879). An historischen Terrakotten im norddeutschen Raum wurde meist Sand oder Schluff zugegeben (FREYBURG 1995).

## 1.2 Aufbereitung und Formgebung

(im wesentlichen nach KERL 1879)

Die Masseaufbereitung für die Terrakottenherstellung ist eng verknüpft mit der Ziegelmassenaufbereitung. Vorindustriell wurde der Ton nach Abbau als lockeres Haufwerk im Freien gelagert und der Witterung ausgesetzt. Durch die wechselnden äußeren Einflüsse wie Frost, Wasser oder Hitze wurde der Ton aufgeschlossen. Die Art des Aufschlusses bezeichnet man als „wintern“ bzw. „sommern“. Hernach wurde der gut ausgewinterte Ton in Gruben eingesumpft, daraufhin die Masse entsprechend gemagert und durch Treten homogenisiert. Im Anschluß daran erfolgte die plastische Formgebung im Handstrichverfahren. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts begann die Mechanisierung des grobkeramischen Produktionsprozesses. Zu dieser Zeit kamen erste Aufbereitungsmaschinen zum Einsatz, die das körperlich anstrengende Treten des Tones ersetzen. Die Aufbereitung erfolgte über Rad- oder Fahrbahnen mittels eines Lehmwagens. Die Fahr- oder Karrenmaschinen wurden später in der Literatur auch als Traden bezeichnet (BENDER 1996). Im 19. Jahrhundert wurde besonders in Großbetrieben versucht, das zeitraubende Aufschließen durch Bewitterung mittels maschineller Aufbereitung zu verkürzen. Ab etwa 1855 entwickelte sich die bis heute klassische Aufbereitungslinie in der Grobkeramik, bestehend aus Kollergang

und Walzwerk (BENDER 1996). Zur weiteren Homogenisierung der Masse wurde ein Tonschneider verwendet. Durch die beschleunigte Masseaufbereitung zeigte es sich, daß sich bestimmte Rohstoffvorkommen hierfür nicht eigneten. Besonders Gruben, die Tone mit grobstückigen Verunreinigungen wie z. B. Pyritknollen aufwiesen, waren betroffen. Die groben Bestandteile wurden durch die maschinelle Aufbereitung nur zerkleinert, jedoch nicht entfernt. Dies hatte zur Folge, daß die hergestellten Produkte qualitativ minderwertig waren. In der folgenden Abbildung ist eine Detailaufnahme einer Terrakottenbüste aus dem 19. Jahrhundert zu sehen, die eine mangelnde Rohstoffauswahl und Aufbereitung erfahren hat.



Abb. 2: Ettal, Schloß Linderhof, Terrakottenbüste Ludwig XIV, Detailaufnahme, dunkle Verfärbungen (WENDLER & STEINHÄUSSER 2003)

Im gekennzeichneten Bereich sind die dunklen Verfärbungen durch die Oxidation von Schwefelkies ( $\text{FeS}_2$ ) während des Brandes zu erkennen. In Teilbereichen führte dies zu einem Abplatzen der entstandenen  $\text{FeO}$ - bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kerne. Um derartige Fehlschläge zu vermeiden, gestaltete sich die Aufbereitung einer Terrakottenmasse im 19. Jahrhundert weitaus aufwendiger. Meist wurden unterschiedliche Tone separat geschlämmt. Die vorher gereinigten Magerungsmittel, wie Quarz oder Schamotte, wurden mit den ausgewählten Tonsorten vermengt. Im Anschluß daran wurde das angefeuchtete Gemisch in einem Desintegrator (Schlägermühle), Kollergang oder Walzwerk weiter verarbeitet. Die in dieser Art aufbereitete Masse wurde im Anschluß daran im Tonschneider weiter homogenisiert. War die Masse ausreichend homogen, wurde sie zu viereckigen Blöcken geformt und in einem Keller bis zu ihrer Weiterverarbeitung gelagert. Aufgrund des hohen Kostenaufwands für die Herstellung dieser Arbeitsmasse wurde vor allem bei großformatigen Terrakotten in

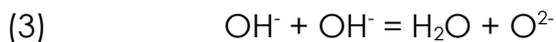
der Formgebung zweilagig gearbeitet. Mit einem Draht wurden von der hochwertigen Arbeitsmasse dünne Lappen abgeschnitten und in die Gips- oder Tonform plastisch eingeformt. Die erste Lage bildet somit die Oberflächenschicht der Terrakotte. Als zweite, innere Schicht wurde dann ein gewöhnlicher Ziegelton verwendet. Die Eigenschaften der beiden Massen mußten besonders in der Trocken- und Brennschwindung übereinstimmen (KERL 1879). Zu große Unterschiede führten zwangsläufig zu einem Abplatzen der oberflächenbildenden dünnen Schicht.

Eine andere Art der Formgebung war das plastische Ausformen einer Grundplatte, auf die nach kurzem Antrocknen Medaillon- und ornamentale Variationen aufgarniert wurden (FREYBURG 1995, D'AHM 2003).

### 1.3 Reaktionen beim Brennen von Grobkeramik

Im weiteren wird hier nur auf die thermische Reaktionskinetik einer vorwiegend kalkarmen und gleichzeitig glimmerhaltigen baukeramischen Arbeitsmasse näher eingegangen.

Wird eine getrocknete tonkeramische Masse gebrannt, so entweicht zwischen 100° C und 200° C physikalisch gebundenes Wasser. Zum Entfernen des chemisch gebundenen Wassers, welches in der Tonmineralstruktur als Hydroxylgruppen eingebaut ist, werden höhere Temperaturen (400 °C – 600°C) benötigt. Als Primärschritt des Entwässerungsmechanismus beschreiben FREUND & GENTSCH (1967) die Bildung von H<sub>2</sub>O-Molekülen aus OH-Gruppen. Erst nach Ablauf dieser Reaktion kann die eigentliche Entwässerung beginnen. Sie erfolgt zunächst durch die Umlagerung eines Protons wie folgt:



Ein so gebildetes H<sub>2</sub>O-Molekül, das sich im oberflächennahen Bereich befindet, kann in die Atmosphäre entweichen. An diesem Platz ist eine Leerstelle entstanden, die weiteren H<sub>2</sub>O-Molekülen Platz zum Entweichen bietet. Die Dehydroxylation erfolgt unter Bildung von zeitweilig beständigen Metaphasen. Die Ausgangsgitterstruktur wird durch den Austritt der Hydroxylgruppen gelockert und geschwächt (KRAUSE et. al. 1985). Die Anzahl der Leerstellen steigt an, bis das Restgitter sich soweit destabilisiert hat, daß es sich umlagert (SALMANG & SCHOLZE 1982). Bei ca. 600°C kann bei kalkarmen Tonen eine Frühverfestigung nachgewiesen werden, die wahrscheinlich auf eine Festkörperreaktion mit kleinen Mengen adsorbierten Calcium (ca. 0,5 M% durch Ionenaustausch) zurückzuführen ist (FISCHER 1988). Der Gitterzerfall bei illitischen Tonen liegt im Temperaturbereich zwischen 850 °C - 900 °C und hängt stark von ihrer Zusammensetzung ab. Illite treten meist in Vergesellschaftung mit anderen Tonmineralen auf. Diese Tatsache erschwert die genaue Vorhersage der thermischen Zersetzungskinetik dieses Minerals (SCHÜLLER, 1993). Nach dem Gitterzerfall können sich Spinellphasen

bilden; sie wurden in baukeramischen Massen dieses Rohstofftyps nachgewiesen (FREYBURG 2004). Die Voraussetzung hierfür ist gegeben, wenn bis zu 15 %  $\text{Al}^{3+}$  in der Tetraederschicht eingebaut sind und bis zu einem Drittel  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in der Oktaederschicht ersetzt sind (TABOADELA & FERRANDIS 1957). Bei eisenreichen illitischen Tonen kann sich ein Fe-Spinell bilden, der strukturell dem Al-Si Spinell-Typ zuzuordnen ist (BRINDLEY & UDAGAWA 1960).

Die eigentliche Scherbenbildung erfolgt nach dem Gitterzerfall durch Bildung eutektischer Schmelzen. Bei illitischen Tonen steuert vorrangig der Gehalt an Kalium den weiteren Reaktionsverlauf. Bei einer theoretisch angenommenen Zusammensetzung von 80%  $\text{SiO}_2$  / 10,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / 9,5%  $\text{K}_2\text{O}$  der gebildeten eutektischen Schmelze eines ternären Systems würde diese bei  $985^\circ\text{C}$  anfangen zu schmelzen. In der Praxis liegen im Scherben weitere Komponenten vor, die den Bildungsbeginn des eutektischen Schmelzens weiter herabsetzen können. Na und Fe besitzen beispielsweise ebenfalls eine ausgezeichnete Flußmittelwirkung und können eine weitere Senkung der Schmelztemperatur bewirken.

Der Beginn der partiellen Schmelzphasenbildung ist auch gleichzeitig der Startpunkt des Sinterns in der flüssigen Phase. Die treibende Kraft während des Sinterprozesses ist es, für das System den Zustand geringster freier Enthalpie zu erreichen.

Das Sintern kann in drei Stadien unterteilt werden:

1. Teilchenumlagerung erfolgt, wenn keine Löslichkeit der festen Phase in der Flüssigkeit besteht. Die Teilchenumlagerung ist gesteuert durch die Triebkraft, die Ober- und Grenzflächenenergien zu minimieren. Dies bedeutet, daß die Kräfte in diesem Stadium im wesentlichen an den Grenzflächen wirken.
2. Bei vorhandener Löslichkeit der festen Phasen in der Flüssigkeit folgen Lösungs- und Wiederausscheidungsprozesse.
3. Der dritte Schritt ist die Bildung fester Kontakte zwischen benachbarten Teilchen im Gefüge, das sog. Skelettsintern. Gegebenenfalls kann es hier parallel zu einem Kornwachstum führen (SALMANG & SCHOLZE 1982).

In Abbildung 3 sind Sinterkontakte eines monokristallinen körnigen Gefüges schematisch anhand eines Kugelmodells dargestellt:

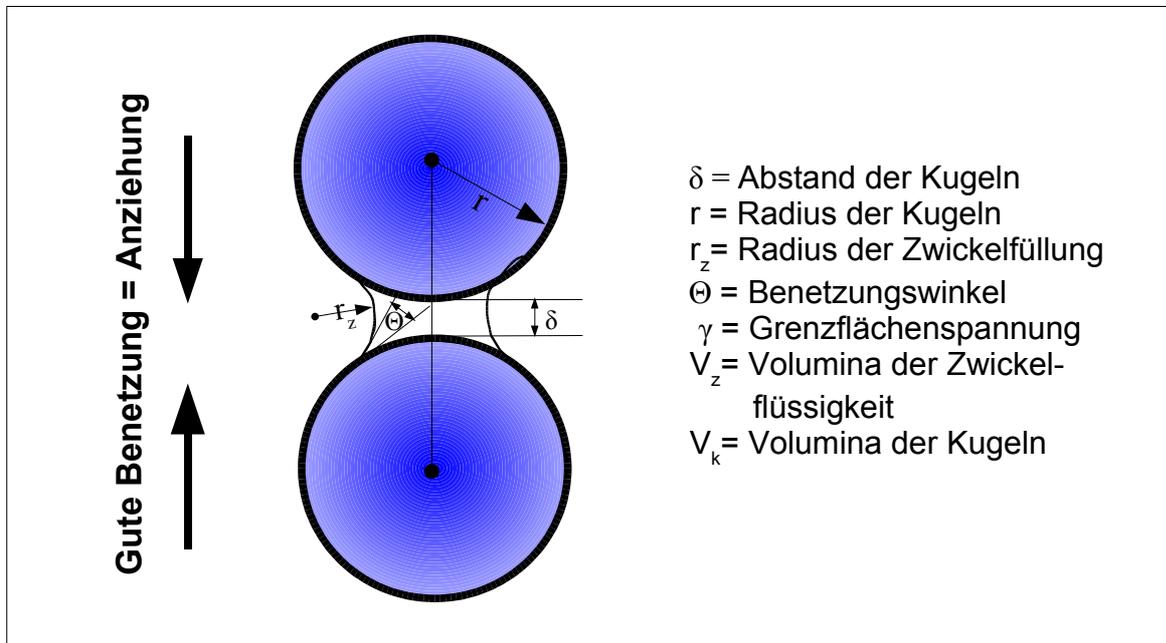


Abb. 3: Schematische Darstellung von Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei kugelförmigen Teilchen mit geringem Benetzungswinkel (nach CAHN & HEADY 1970)

Nach CAHN und HEADY läßt sich die Anziehungskraft beider Kugeln wie folgt näherungsweise berechnen:

$$(4) \quad F \approx \pi * r * \gamma [ 2 \cos \Theta - r_z/r ] \approx \pi * r * \gamma [ 2 \cos \Theta - (8V_z/3V_k)^{1/4} ]$$

Ist der Benetzungswinkel  $\Theta$  zwischen Kugeloberfläche und Zwickelflüssigkeit klein, so liegt zwischen beiden Phasen eine gute Benetzung vor. Dies bewirkt eine Anziehung zwischen beiden Kugeln, die in Gleichung (4) näherungsweise berechnet werden kann. Der Werkstoff beginnt zu schwinden.

Auch im baukeramischen Scherben kann durch die chemische Verwandtschaft der Gefügebestandteile davon ausgegangen werden, daß eine gute Benetzbarkeit zwischen Flüssigphase und Festkörper vorliegt, daher wird wie in Abb. 3 ein kleiner Benetzungswinkel vorliegen. Weiterhin ist durch die gute Benetzung eine hohe Löslichkeit des Festkörpers in der Flüssigphase gegeben. Es kommt bei ausreichender Bildung von Schmelzphase zu Lösung und Wiederausscheidungsreaktionen, wie Sekundärkristallisation von Mullit oder Hämatit aus der Glasphase bei steigender Brenntemperatur. Je höher allerdings der Alkaligehalt im Scherben ist, desto mehr wird die Mullitbildung unterdrückt

(FISCHER 1988). Für den Lösungs-Wiederauscheidungs-Mechanismus ist ausschlaggebend, daß gekrümmte Oberflächen eine höhere Löslichkeit zeigen als ebene Oberflächen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, daß die Gleichgewichtsdicken nicht erreicht werden und so an den Sinterkontaktstellen ein Restdruck noch vorhanden ist, der ebenfalls zu einer erhöhten Löslichkeit zwischen Fest- und Flüssigphase führt. Die Schwindung für monokristalline Körnungen kann wie folgt berechnet werden:

$$(5) \quad \left[ \frac{\Delta L}{L} \right] = K * \frac{\gamma_{lv} * \delta * D * C_o * V_o}{R * T} * r^{-4} * t$$

K = geometrische Konstante  $\approx 6$

$\gamma_{lv}$  = Grenzflächenspannung flüssig -gasförmig

$\delta$  = Dicke des Flüssigkeitsfilms zwischen den Körnern

D = Diffusionskoeffizient des gelösten Materials in der Flüssigkeit

$C_o$  = Löslichkeit des Festkörpers in der Flüssigkeit

$V_o$  = Molvolumen des gelösten Materials

t = Zeit

Haben sich während des Sintervorgangs zwischen den Gefügebestandteilen feste Brücken gebildet, dann setzt sich das Sintern wie beim reinen Festphasensintern fort. In diesem Stadium des Sinterns ähneln die verbrückten Gefügebestandteile einem Skelett, deshalb wird dieses Stadium auch als Skelettsintern bezeichnet und entspricht dem korngrenzendiffusionsgesteuerten Festphasensintern (SALMANG &SCHOLZE 1982).

Die Modellvorstellung zum Flüssigphasensintern kann auf den grobkeramischen Scherben nur bedingt angewendet werden, weil das Gefüge nicht aus einphasigen, gleich großen Kugeln besteht. Vielmehr handelt es sich um einen heterogenen Gefügebau.

Ein Korngrößenspektrum in der ungebrannten Masse von ca. 0,2  $\mu\text{m}$  bis ca.

2000  $\mu\text{m}$  ist keine Seltenheit. In der nächsten Bildfolge sind Detailaufnahmen eines glimmerhaltigen, kalkarmen, grobkeramischen Scherbens zu sehen. Die Abfolge beginnt mit dem getrockneten Rohling und zeigt die stufenweise (800°C, 900°C, 1000°C) Veränderung des Gefüges bei höherer Brenntemperatur.

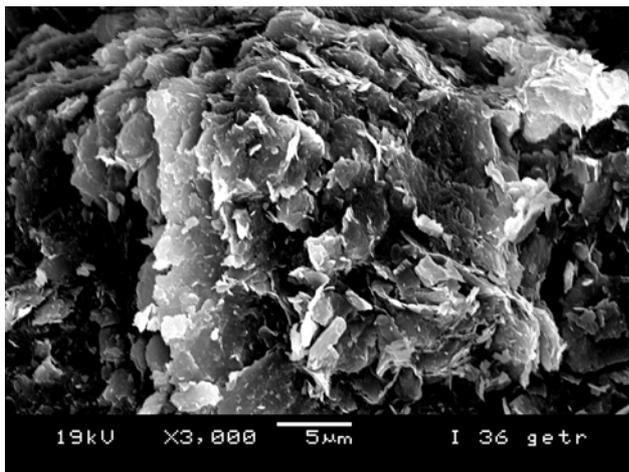


Abb. 4a: Glimmerhaltiger kalkarmer Ton. Querbruch eines getrockneten Rohlings

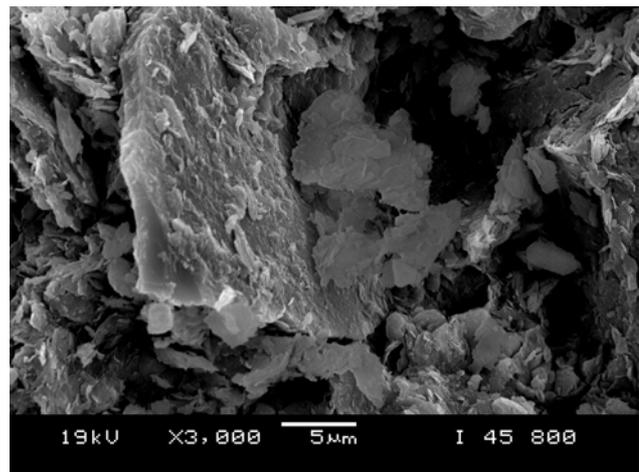


Abb. 4b: Glimmerhaltiger kalkarmer Ton. Querbruch eines bei 800°C gebrannten Scherbens.

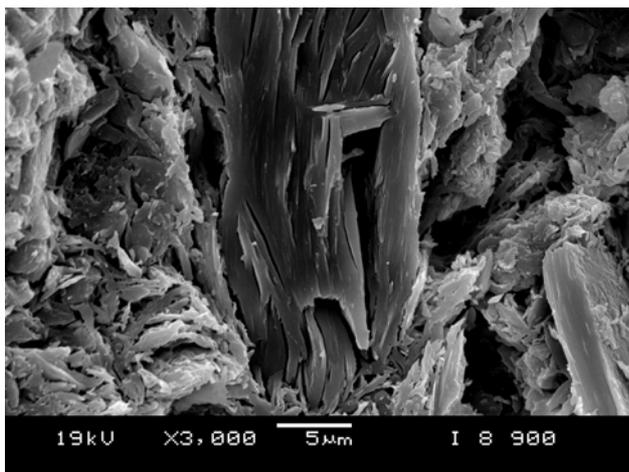


Abb. 4c: Glimmerhaltiger kalkarmer Ton. Querbruch eines bei 900°C gebrannten Scherbens.

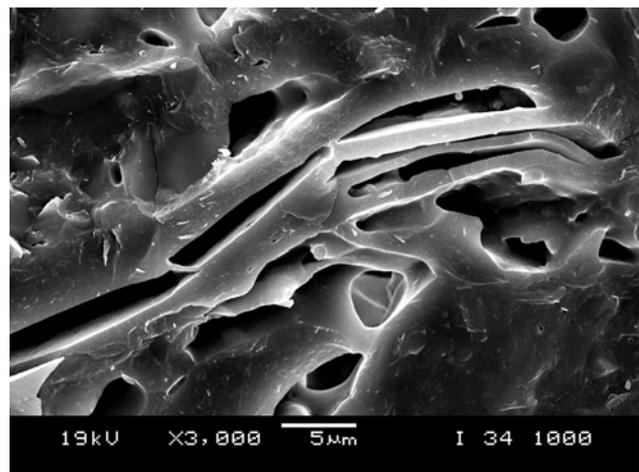


Abb. 4d: Glimmerhaltiger kalkarmer Ton. Querbruch eines bei 1000°C gebrannten Scherbens.

Zwischen dem getrockneten Rohling und der 800°C gebrannten Masse sind keine sichtbaren Unterschiede im Gefügebau zu erkennen. Die feinteilige Tonmineralplättchenstruktur ist gut zu erkennen, während beim Gefüge des 900°C gebrannten Scherbens (Abb. 4c) schon eine deutliche Brückenbildung zwischen den Teilchen sichtbar wird. Der makroskopisch vorliegende Glimmer ist bereits partiell angelöst. Dieses Gefüge zeigt eine sichtbare Verdichtung. Bei einer Brenntemperatur von 1000°C (Abb. 4d) zeigt sich eine starke Verglasung des Gefüges. Ebenfalls ist eine markante Vergrößerung der Porengrößen zu erkennen, einhergehend mit einer Reduzierung der spezifischen Oberfläche. Dieses Gefüge besitzt nur noch eine spezifische Oberfläche (nach BET) von 3,5 m<sup>2</sup>/g, wohingegen der Rohling 32 m<sup>2</sup>/g aufweist.

Hierbei wird deutlich, wie wichtig es für ein baukeramisches Erzeugnis ist, die optimale Brenntemperatur durchlaufen zu haben. Bei einem Niedrigbrand von 800°C (vgl. Abb. 4b) besitzt der Scherben noch eine spezifische Oberfläche von 16 m<sup>2</sup>/g. Bei dieser Brenntemperatur hat sich die spezifische Oberfläche im Vergleich zum Rohling lediglich halbiert. Baukeramische Niedrigbranderzeugnisse bieten schon allein diesbezüglich eine große Angriffsfläche für ihre Verwitterung am Bauwerk, wie bereits frühere Untersuchungen belegen (GRÄTZ 1979, SCHMIDT 1973, SCHUMANN 1997, CHAROLA et al. 2001).

## 2. Verwitterung von Baukeramik

Die Verwitterungsbeständigkeit von baukeramischem Material hängt im wesentlichen von Porosität, Porengeometrie, Mineralbestand und Gefügetextur ab. Diese Parameter werden durch die getroffene Rohstoffauswahl, Formgebungs- und Fertigungsverfahren sowie die angewandte Brenntechnologie bestimmt. Weiterhin ist grobkeramisches Material im Außenbereich unterschiedlichen Einflüssen ausgesetzt.

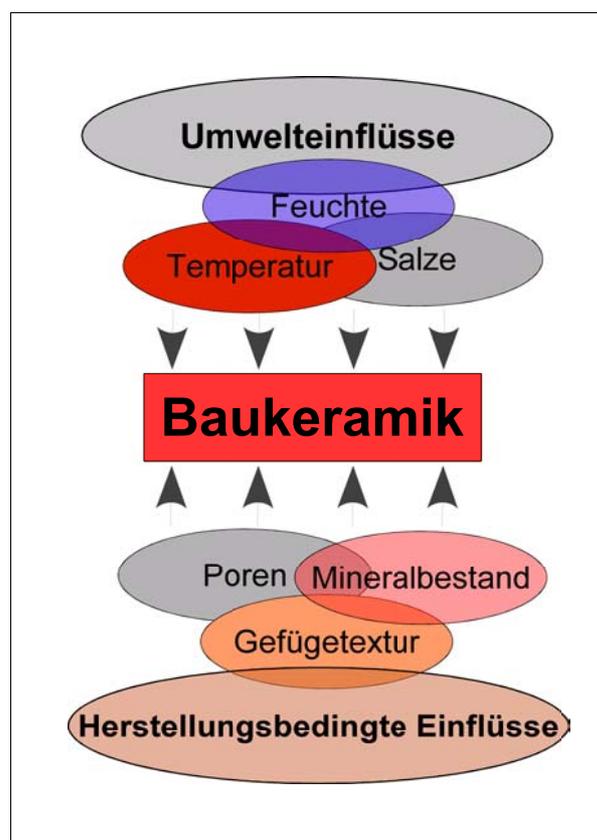


Abb. 5: Umweltbedingte und herstellungsbedingte Einflüsse auf die Verwitterung von Baukeramik.

Die Einflüsse stehen meist in Wechselwirkung miteinander und führen so zu komplexen Verwitterungsprozessen in mineralischen Baumaterialien. Der Schädigungsgrad mineralischer Baustoffe durch äußere Einflüsse richtet sich vor allem nach Art und Menge des Feuchte- und Salzeintrags. Wichtig hierfür ist die Charakteristik der Transportmechanismen von Feuchte und Salzlösungen in porösen Baustoffen (BUCHWALD 2000, GARRECHT et al. 1993, DREYER & ZACHARIAS 1993).

## 2.1 Materialbedingte Einflußfaktoren

Produktionsbedingte oder rohstoffseitige Mängel an Terrakotten können während des Herstellungsprozesses in unterschiedlichen Verfahrensstufen auftreten. Im folgenden werden an den einzelnen Verfahrensschritten beispielhaft mögliche Fehler benannt:

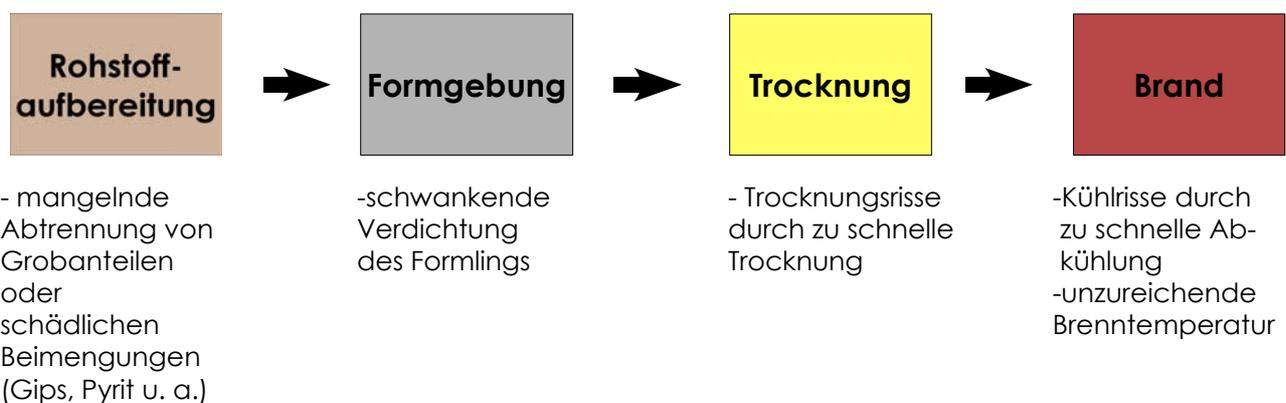


Abb. 6: Schematischer Verlauf der einzelnen Verfahrensstufen bei der grobkeramischen Fertigung

In der Praxis überlappen sich einzelne Mängel und führen zu einem schlechten Gesamtergebnis. Bereits die Rohstoffauswahl legt folgende Kennwerte für das weitere Verfahren fest: Wasserbedarf der Masse, Trocknungsempfindlichkeit des Formlings, optimale Garbrandtemperatur. Im weiteren wird hier auf rohstoffseitig eingebrachte Salze und unzureichende Brenntemperatur näher eingegangen.

### 2.1.1 Herstellungstechnisch eingebrachte Salze

Bauschädliche Salze können besonders bei keramischem Material bereits rohstoffseitig bzw. während des Herstellungsprozesses eingebracht worden sein. Bei den entstehenden Ausblühungen wird zwischen Trockenausblühung und Scherbenausblühung unterschieden. Bei den Trockenausblühungen handelt es sich hauptsächlich um auskristallisierten Gips an der Oberfläche des Formlings (SCHMIDT 1973, RATZENBERGER 1987a). Eine Verringerung der Trockenausblühung erfolgt über die Fällung gelöster Sulfationen durch Zugabe von Bariumchlorid, Bariumhydroxid oder Bariumcarbonat während des Aufbereitungsprozesses (SCHMIDT 1965, ROSENTHAL 1964).

Scherbenausblühungen hingegen treten erst nach dem keramischen Brennprozess auf. Hauptkomponente dieser Ausblühungen ist meist Magnesiumsulfat, als Nebenbestandteile können auch Alkalisulfate und Gips auftreten. Wesentlich für die Menge an ausblühfähigen Sulfaten ist die Verfügbarkeit löslicher Kationen im Scherben (RATZENBERGER 1987a, SCHMIDT 1967).

Als Ursachen solcher Ausblüherscheinungen werden in der Literatur (BUTTERWORTH, et al. 1965, PAULS 1986, HAAGE 1991) häufig vier Hauptquellen genannt:

Gips kann als nicht abtrennbarer Bestandteil (dünne Bänderung im Sediment) bereits primär im Tonrohstoff vorhanden sein

Befinden sich im Ton neben Gips auch magnesiumcarbonathaltige Phasen, so reagieren diese im Brand zu Magnesiumoxid. Bei längerer Bewitterung kann sich, durch die Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid, über eine Magnesiumcarbonatphase Magnesiumsulfat bilden (STEGMÜLLER et al. 1955). Im Gegensatz zum Calciumoxid reagiert das Magnesiumoxid sehr träge. Scherbenausblühungen von Magnesiumsulfat können daher erst nach Jahren auftreten und zur Schädigung führen (RUST 1966).

Die Anwesenheit von Pyrit und Markasit im Ton führt beim oxidierenden Brand zu einer Freisetzung von Schwefeldioxid, die zu einer Sulfatbildung führen kann. HAAGE (1991) führt als Kationenquelle für leichtlösliche Sulfate die häufig zum Einsatz kommenden alkalireichen illitischen Tone an. Sind im Rohstoff Pyrit und gleichzeitig Calciumcarbonat oder magnesiumhaltige Carbonate vorhanden, so kann sich während des Brennprozesses, durch die thermische Zersetzung von Pyrit, Gips und Magnesiumsulfat bilden. Die Bildung von Gips während des Brandes durch Oxidation von Pyrit beginnt bereits bei 400°C (TOURNERET 1999)

Die Verwendung von schwefelhaltigen Brennstoffen während des Brandes wird als vierte Quelle für leicht und mäßig lösliche Sulfate im keramischem Material betrachtet.

Die falsche Lagerung der Rohlinge (aschehaltiger bzw. salzhaltiger Boden) oder Zugabe von verunreinigtem Anmachwasser werden eher vereinzelt als Ursache des Schadsalzeintrags angesehen (BRÄCHER 1967), da sich die meisten im Rohmaterial befindlichen, leichtlöslichen Salze während des Brennprozesses ohnehin zersetzen (RATZENBERGER 1987b).

### 2.1.2 Unzureichende Brenntemperatur

Ist das keramische Gefüge durch zu niedrige „Garbrandtemperatur“ nicht ausreichend verfestigt, können die Witterungseinflüsse stärker auf das „unfertige“ keramische Gefüge wirken. In Abbildung 7a/b ist das Gefüge eines optimal gebrannten Ziegel einem „Niedrigbrand“-Ziegel gegenübergestellt.

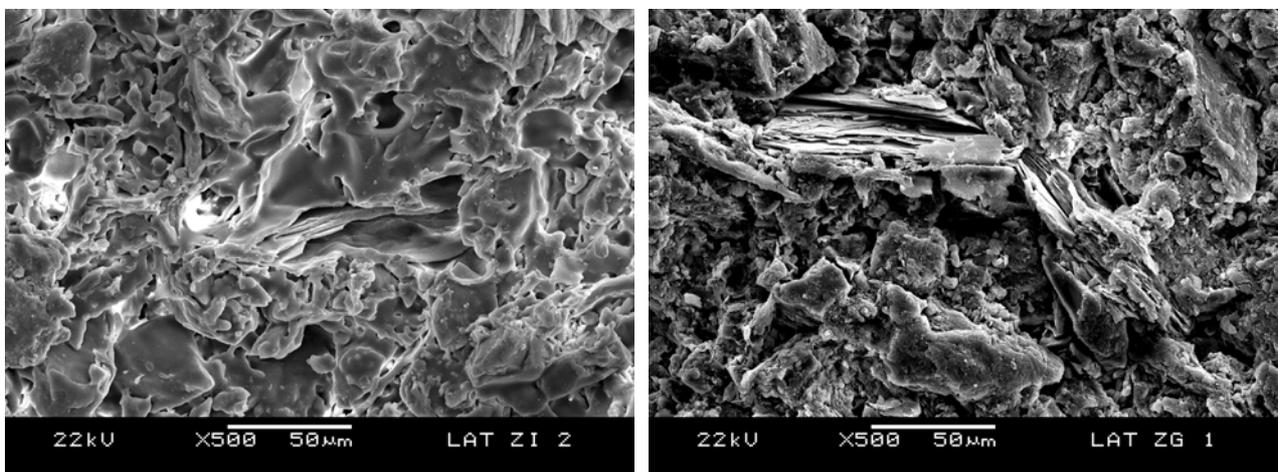


Abb. 7a: Landshut, Burg Trausnitz, Damenstock LAT ZI 2. Gefügemorphologie eines intakten historischen Ziegels. Die Verglasung des Gefüges ist deutlich zu erkennen.

Abb. 7b: Landshut, Burg Trausnitz, LAT ZG 1. Gefügemorphologie eines geschädigten historischen Ziegels. Die Glimmer liegen nahezu unverändert im Ziegelscherben vor.

Im Vergleich beider Gefügebilder zeigt sich, daß eine zunehmende Verglasung der Mikrostruktur bei optimalen Brennbedingungen zu einer deutlichen Vergrößerung der Poren führt (Abb. 7a). Grobzuschläge wie etwa Glimmer sind nur noch als angeschmolzene Relikte zu erkennen und gut im Gefügeverbund verfestigt. Die spezifische Oberfläche des verglasten Scherbens ist deutlich reduziert. In Abb. 7b fehlt die Glasmatrix dagegen völlig. Die Glimmer liegen ohne jegliche Fixierung lose im Gefüge. Der gesamte Kornverband wirkt eher nur trocken verdichtet. Spuren einer thermischen Beaufschlagung sind im Gefüge optisch nicht ablesbar. Ob die Brennbedingungen ausreichend für die jeweilige Baukeramik sind, ist stark von der Rohstoffzusammensetzung (FREYBURG 2004) und der Geometrie des Bauteils abhängig.

## 2.2 Umweltbedingte Einflüsse

Die Einwirkung von leicht- sowie mäßig löslichen Salzen sind neben der Frostschädigung eines der Hauptursachen für den Substanzverlust an baukeramischem Material. In Abbildung 8a ist das oberflächenparallele Abplatzen einer verdichteten schwarzen Kruste zu erkennen. Abbildung 8b zeigt ein Aufblättern des Terrakottengefüges durch anhaltende Einwirkung leichtlöslicher Salze (WENDLER & STEINHÄUSSER 2002).



Abb. 8a: Schloß Schwerin, Südfassade, Verlust der originalen Oberfläche durch Abplatzen von schwarzen Krusten.



Abb. 8b: Feldafing, Roseninsel, figurale Brüstungswangen aus Terrakotta, Südterrasse, Detailaufnahme. Aufblättern des Gefüges durch Einwirkung von leichtlöslichen Salzen (Alkali und Erdalkalinitrat).

Die Kationen (meist Na, K, Ca, Mg) bauschädlicher Salze stammen vorwiegend aus dem Baustoff selbst, wohingegen die Anionen durch unterschiedlichste äußere Faktoren in das Bauwerk eingetragen werden können. Die Einwirkung stickstoffhaltiger Verbindungen (z.B. Ammoniak, Harnstoff) kann zu einer Schädigung des Baustoffs durch Bildung hygroskopischer Alkali/Erdalkalinitrate führen (vgl. Abb. 8b). Chloride hingegen, vorrangig Natriumchlorid, gelangen hauptsächlich durch Streusalzeinwanderung in das Baumaterial. Der überwiegende Teil (ca. 80%) an bauschädlichen Salzen ist der Gruppe der Sulfate zuzuordnen (STÜRMER 1997). DANNECKER und STEIGER haben durch Ihre Untersuchungen festgestellt, daß die Deposition von  $\text{SO}_2$  als Hauptquelle für die hohe Salzbelastung vieler Natursteinfassaden zu betrachten ist. Die schädigende Wirkung von  $\text{SO}_2$  ist seit langen bekannt und beruht auf seiner Reaktivität und leichten Oxidierbarkeit, wobei irreversibel Sulfate gebildet werden (DANNECKER & STEIGER 1991), allerdings kann Gips im Bauwerk bereits als Baumaterial vorhanden sein (KIESLINGER 1962). Durch zyklische Feuchtigkeitseinwirkung und anschließende Abtrocknung kann sich Gips als mäßig lösliches Sulfat im Bauwerk umlagern.

Charakteristisch ist eine schnelle Übersättigung dieses Salzes in der Porenlösung. Durch Ausfällung aus der Porenlösung kommt es am Bauwerk zu einer Verdichtung der Oberfläche mit späterer Krustenbildung. Eines der Hauptschadensbilder ist deshalb die Vergipsung und Bildung von schwarzen Krusten an den Oberflächenzonen bei historischen Ziegeln und Terrakotten (FRANKE & SCHUMANN 1998, WALLASCH et al. 1998, WITTENBURG et al. 1996). Im Gegensatz zu leichtlöslichen Salzen kann Gips bei der Verwitterung als temporär Gefüge lockernd und stabilisierend wirken (NEUMANN 1994). Ausscheidungsreaktionen schmälern die oberflächennahe Porosität, ein sekundäres und weitaus dichteres Porengefüge entsteht. Stark vergipste Oberflächenzonen zeigen durch Abscheidung von feinkristallinem Gips eine Verengung der oberflächennahen Poren. Die sekundär gebildeten kleineren Poren wirken als Trocknungsblockade und verursachen gleichzeitig eine lokal verringerte Frostbeständigkeit (SCHLÜTTER 2002). Eine stark ausgebildete Gipskruste reagiert durch Dehnung und Schwindung in sehr kurzer Zeit auf klimatische Veränderungen. Dies führt zu Scherbelastungen zwischen reaktiver Kruste und unverwittertem Material und schließlich zum Substanzverlust (STEINHÄUSSER & WENDLER 2001).

### 2.2.1 Salzinduzierte physikalische Prozesse

Für die Schädigung von porösen Baustoffen durch Einwirkung von Salzen werden hauptsächlich physikalische Verwitterungsprozesse angeführt (ARNOLD 1981, CANER-SALTIK et al. 1998, CORRENS & STEINBORN 1939, STARK & STÜRMER 1996, STEIGER 2005). Vorwiegend aus der älteren Literatur haben sich drei theoretische Erklärungsmodelle herausgebildet. In welchem Maß das jeweilige Modell Praxisrelevanz besitzt, scheint noch nicht vollständig geklärt zu sein. Eine ausführliche Literaturübersicht der Entwicklung verschiedener Theorien zur Salzverwitterung sind von DUTTLINGER & KNÖFEL (1993), WEIß (1992) sowie von CHAROLA (2000) erarbeitet worden. Im folgenden soll hier nur auf das Wesentlichste eingegangen werden:

Hydrostatischer Kristallisationsdruck entsteht dann, wenn das Volumen einer übersättigten Salzlösung kleiner ist als die Summe der Volumina von auskristallisierter Phase und verbleibender Salzlösung. Ereignet sich diese Volumenexpansion in einem Porenraum mit wenig Ausweichmöglichkeiten, kann dadurch eine Schädigung hervorgerufen werden.

Linearer Wachstumsdruck entwickelt sich, wenn ein Kristall in seiner bevorzugten

Wachstumsrichtung beispielsweise durch eine Porenwandung behindert wird. Nach CORRENS & STEINBORN (1939) kann der entstehende Sprengdruck durch folgende Gleichung quantifiziert werden:

$$(6) \quad p_{\text{spr}} = \frac{R * T}{V_s} * \ln \frac{c}{c_0}$$

$p_{\text{spr}}$  = Sprengdruck [N/mm]  
 $R$  = Molare Gaskonstante [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]  
 $T$  = Absolute Temperatur [K]  
 $V_s$  = Molvolumen des Salzes [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $c_0$  = Salzkonzentration der ges. Lös. [g/l]  
 $c/c_0$  = Übersättigungsverhältnis

Hydratationsdruck erwächst aus der Volumenzunahme eines hydrationsfähigen Salzes beim Übergang in eine bzw. höhere Hydratstufe z. B. Thenardit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Mirabilit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \* 10 H<sub>2</sub>O. Innerhalb eines Porengefüges bedeutet dies, daß bei hinreichender Ausfüllung einer Pore mit Salz ein Druck auf die Porenwandung ausgeübt wird. MORTENSEN (1933) definierte als Erster diese Art des Sprengdrucks. Aus der von WINKLER & WILHELM (1970) leicht modifizierten Gleichung (7) kann der entstehende Hydratationsdruck berechnet werden:

$$(7) \quad p_{\text{spr}} = \frac{n * R * T}{(V_h - V_a)} * \ln \frac{p_w}{p_{\text{wt}}}$$

$p_{\text{spr}}$  = Sprengdruck [N/mm]  
 $R$  = Molare Gaskonstante [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]  
 $T$  = Absolute Temperatur [K]  
 $V_h$  = Molvolumen des hydratisierten Salzes  
       bzw. der höheren Hydratstufe [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $V_a$  = Molvolumen des hydratisierten Salzes  
       bzw. der niederen Hydratstufe [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $p_w$  = Wasserdampfpartiald. bei Temperatur T  
 $p_{\text{wr}}$  = Wasserdampfpartialdruck über der  
       gesättigten Lösung bei Temperatur T  
 $n$  = Anzahl der Mole Wasser, die für einen  
       Wechsel in die höher Hydratstufe  
       benötigt werden

Ein weiteres Modell zur Salzschädigung von porösen Baustoffen ist das Kapillardruckmodell. Ausgehend von den postulierten Vorstellungen für Frostsprengung von EVERETT (1961) haben FITZNER & SNETHLAGE (1982) ein Modell zur Salzsprengung abgeleitet. Es sieht vor, daß das chemische Potential eines kleinen Kristalls in einer Kapillare von dem eines Salzkristalls in einer großen Pore um den Betrag seiner spezifischen Oberflächenenergie übertroffen wird.

$$(8) \quad \mu_s(\text{cap}) = \mu_s(\text{bulk}) + v^s \sigma (dA/dV)$$

$\mu_s$  = chemisches Potential  
 $v^s$  = Molvolumen [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung [dyn/cm]  
 $dA/dV$  = Oberflächenenergie [N/m]

Ferner leiten sie her, daß das Salzkristallwachstum in porösen Stoffen in großen Poren beginnen muß und so lange fortgesetzt wird, bis die große Pore gefüllt ist. Sind die benachbarten kleinen Poren noch mit Salzlösung gefüllt, kann der Salzkristall in der großen Pore nur dann in die kleine wachsen, wenn sein chemisches Potential, infolge des Bestrebens weiterzuwachsen, durch Druckerhöhung das chemische Potential eines Salzkristalls der kleinen Pore erreicht hat. Liegt der Druckanstieg oberhalb der Zugfestigkeit des Kornverbandes, so kommt es zur Salzsprengung (FITZNER & SNETHLAGE 1982).

Eine stark abweichende Theorie zur Salzverwitterung von Baustoffen vertritt PÜHRINGER. Er geht davon aus, daß sich im Porenraum „reaktive“ Salzfilme bilden, die sich mit der Mineraloberfläche fest verzahnen. Kommt es zu einer Temperatur- oder Feuchteänderung im Baustoff, so ändert sich die Struktur des Salzfilmes. Die Formveränderung dieser Filme führt zu internen Spannungen, die zu einem Abscheren der anhaftenden Kornverbände der Gesteinsgrenzfläche führen. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Salzdrucktheorien geht Pühringer davon aus, daß die Ursache der Salzschädigung in den auftretenden Zugspannungen zwischen Mineralgrenzfläche und Salzfilm zu suchen ist (PÜHRINGER 1983, 2002).

## 2.2.2 Chemische Prozesse in Gegenwart von Salzen

Chemische Prozesse in der Bausteinverwitterung werden in der Literatur meist mit dem lösenden Angriff durch sauren Regen begründet (FRANKE & GRABAU 1992, GRASSEGGER 1998, HIRSCHWALD 1908, KNÖFEL 1980, SNETHLAGE 1983).

PERANDER (1983, 1989) hat als erste die chemische Verwitterung von Ziegelmaterial durch Einwirkung von reaktiven Salzlösungen näher beschrieben. Sie konnte den Nachweis erbringen, daß basische Salzlösungen die Glasmatrix eines keramischen Scherbens auflösen und dadurch nachhaltig schädigen. In der älteren Literatur wurde die Wechselbeziehung zwischen Mörtel und Ziegel im Hinblick auf Neubildungen von bauschädlichen Salzen untersucht (SCHMIDT 1965, 1968, KIESLINGER 1962). So konnte nachgewiesen werden, daß der Kontakt mit Calciumhydroxid eine höhere Alkalilöslichkeit im Scherben hervorruft. Allerdings wurde weder auf die Rohstoffzusammensetzung der getesteten Ziegel näher

eingegangen, noch auf ihr Herstellungsverfahren. Einige keramische Kennwerte ändern sich mit zunehmender Brenntemperatur und nehmen deshalb Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen der Salzlösung und dem baukeramischen Scherben. In Tabelle 1 folgt eine Auflistung der wichtigsten Parameter.

	Scherbengefüge „Niedrigbrand“ bis $\approx 800^\circ$	 Brenntemperatur steigt	Scherbengefüge „Hochbrand“ ab $\approx 1000^\circ$ C
<b>spezifische Oberfläche</b>	<b>hoch</b>	 spezifische Oberfläche sinkt	<b>niedrig</b>
<b>Wasseraufnahme</b>	<b>hoch</b>	 Wasseraufnahme sinkt	<b>niedrig</b>
<b>Porengröße</b>	<b>klein</b>	 Vergrößerung der Poren	<b>groß</b>
<b>Anteil der Tonmineralrelikte</b>	<b>hoch</b>	 Tonmineralrelikte zerfallen	<b>niedrig</b>
<b>Glasphasenanteil</b>	<b>niedrig</b>	 Glasphasenanteil steigt	<b>hoch</b>

Tab. 1: Veränderung der Eigenschaften eines baukeramischen Scherbens in Abhängigkeit zur Brenntemperatur.

Es ist daher eine grundsätzliche Fallunterscheidung zu treffen zwischen einem weitgehend verglasten Scherben und einem „Niedrigbrand-Gefüge“. Die Porenauskleidung eines optimal gebrannten, überwiegend illitischen Tons besteht weitgehend aus Glasphase.

Die Vorstellungen des strukturellen Aufbaus des Glases basieren hauptsächlich auf

die Netzwerkhypothese nach ZACHARIASEN (1933). Durch experimentellen Befund konnte er nachweisen, daß die Bindungszustände oder Strukturelemente zwischen einem Glas und Kristall der selben Zusammensetzung kaum differieren. Daraus folgerte er, daß auch im Quarzglas als Strukturelement der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder vorliegen muß. Im Kristall verfügen diese Baueinheiten über eine Fernordnung. Gläser bilden hingegen ein unregelmäßiges Netzwerk aus und besitzen lediglich eine Nahordnung. Abbildung 9 zeigt die atomare Anordnung eines Natriumsilikatglases nach den Vorstellungen von ZACHARIASEN und WARREN nach SCHOLZE(1977).

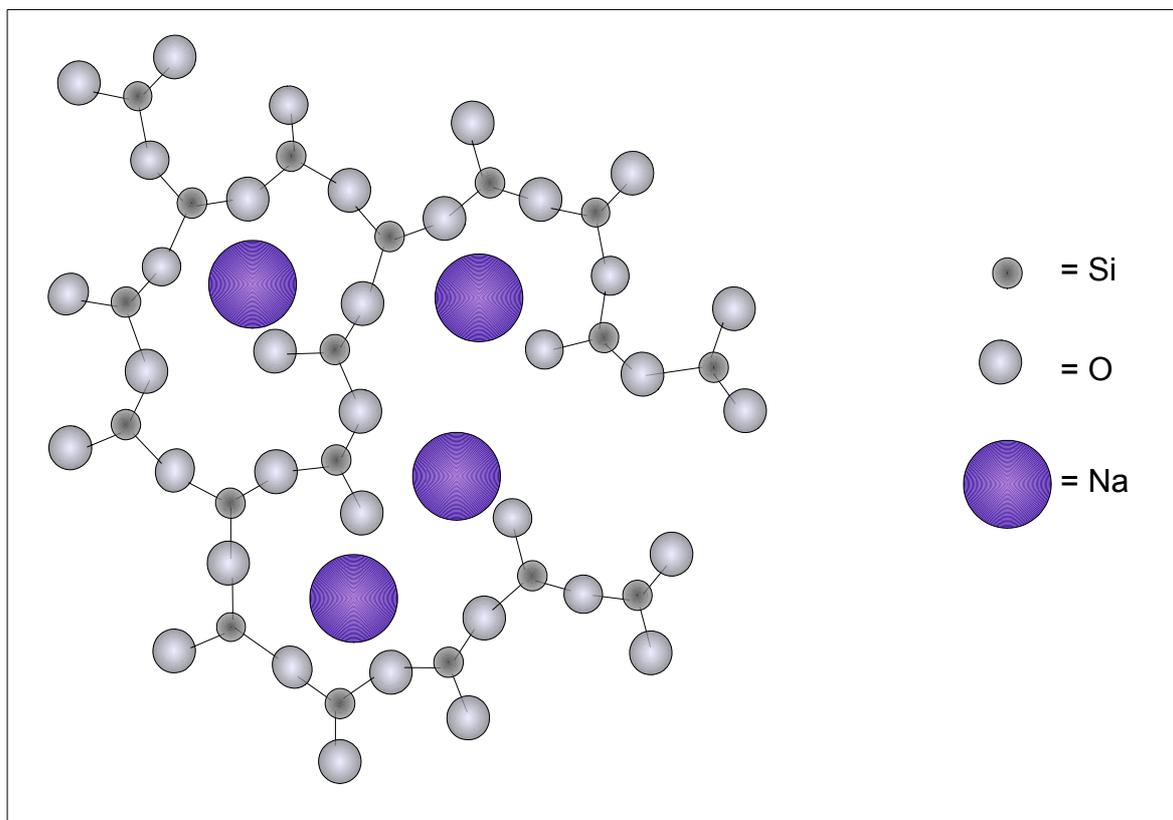


Abb. 9: Schematische Darstellung eines unregelmäßigen Netzwerkes von einem Natriumsilikatglas nach ZACHARIASEN und WARREN. Die vierten Valenzen der Si-Einheiten ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus.

Charakteristisch für ein Natriumsilikatglas ist die Bildung von Trennstellen im Netzwerk. Durch den Einbau des großen  $\text{Na}^+$ -Ions werden die Verbindungen der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zwischen dem  $\text{Si}^{4+}$ -Ion und  $\text{O}^{2-}$ -Ion (Brückensauerstoff) gelöst. Natrium fungiert als Netzwerkwandler und wirkt auf das Glasnetzwerk destabilisierend (SCHOLZE 1977).

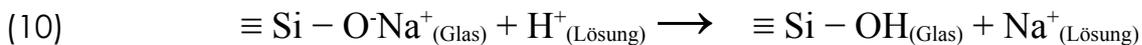
Bereits bei einer  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration  $d > 10^{-5} \text{ mol/l}$  ( $\text{pH} \approx 9$ ) kommt es zu einer Auflösung der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederbindung innerhalb des Glasnetzwerkes (WIHSMANN

et al. 1987):



Geschwindigkeitsbestimmend ist die Konzentration des korrosiven Mediums. Die Art und die Menge der herausgelösten Ionen hängt von der Zusammensetzung der Glasphase und der verwendeten Lauge ab (WOJNÁROVITS & FODOR 1991). Der alkalische Angriff führt meist zu einer Abscheidung von Fällungsprodukten, die sowohl aus der Glasphase wie auch aus dem alkalischen Medium stammen. Die teilweise kristalline Abscheidung erfolgt an der Oberfläche und kann die weitere Auflösung des Glases durch Einwirkung von Laugen deutlich verlangsamen (WILDE et al. 1987).

Bei einem **sauren Angriff** auf einen **glasphasenreichen Scherben** kommt es zuerst zu einer Ionenaustauschreaktion zwischen den im Glas vorhandenen Alkaliionen (Netzwerk wandler) und den durch die saure Lösung zugeführten Protonen ( $\text{H}^+$ ). Diese Reaktion folgt einer parabolischen Gesetzmäßigkeit. In der Literatur wurde die Auslaugung hauptsächlich an Mineralfasern (TIESLER 1981) oder Mehrkomponenten-Gläsern (MÜLLER & HÄHNERT 1981), vorrangig Kalk-Natron-Gläsern, untersucht (SCHOLZE et al. 1975). Deshalb soll im weiteren auf diese Untersuchungen Bezug genommen werden. Das Glasnetzwerk reagiert zuerst mit Protonen unter Bildung von Silanolgruppen:



Mit der Ionenaustauschreaktion erfolgt gleichzeitig ein Hineindiffundieren von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in das Glas. Dieser Prozess ist diffusionsgesteuert und folgt daher ebenfalls dem Wurzel-Zeit-Gesetz (SCHOLZE et al. 1975). Die Austauschaffinität der Netzwerk wandlerkationen richtet sich nach ihrer Feldstärke in der Reihenfolge abnehmender Bindefestigkeit  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  (SPAUSZUS 1974). Ein Vergleich unterschiedlicher Säurekonzentrationen (0,1 mol/0,001 mol) ergab keine Änderung des Auslaugverhaltens (SCHOLZE 1985).



Zwischen Glas und saurem Medium entsteht eine strukturell veränderte Gelschicht.  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Untersuchungen haben ergeben, daß die gebildeten Silanol-Gruppen (ca. 80%) zu Q4-Silizium-Baueinheiten kondensieren. Die Kondensationsreaktion beginnt unmittelbar nach Kontakt mit dem sauren Medium (BÖHM et al. 1995). Die Prozessgeschwindigkeit der Auslaugung verändert sich nicht im pH-Wert-Bereich von 1 bis 7 (SCHOLZE 1985).

Die Korrosion von Glas durch Auslaugung mit Neutralsalzlösungen hängt von der jeweiligen Glaszusammensetzung und der Zusammensetzung der Salzlösung ab. So konnte WIEGEL (1969) bei der Auslaugung mit 1 mol KCl-Lösung eine Vervierfachung der Auslaugmenge gegenüber einer 1 mol NaCl-Lösung

feststellen. Eine weitere Auswirkung ist die Auflösung des Glasnetzwerks. Zurückgeführt wird dies auf eine Begünstigung der Spaltung von Si – O – Si - Brücken durch Alkaliionen.

Untersuchungen an historischen Kirchenfenstern zeigen, daß die Auslaugung von Glas auch drastisch schädigende Wirkung besitzen kann (GILLIES & COX 1988, LEFÈVRE et al. 1998, MARSCHNER 1985). SCHREINER (1988b) konnte eine Verarmung von Netzwerkwandlern im Glas bis in eine Tiefe von ca. 1,3 µm nachweisen. Die ausgelaugten Kationen bilden an der Glasoberfläche meist leicht bis mäßig lösliche Sulfate. Einhergehend ist der Prozeß mit der Ausbildung einer hydratisierten Kieselgelschicht im oberflächennahen Bereich des Glases (SCHREINER 1988a). Inwieweit ein saurer oder basischer Angriff auf einen glasphasenreichen baukeramischen Scherben schädigend ist, soll untersucht werden.

Anders verhält sich der chemische Angriff bei einem niedrig gebrannten grobkeramischen Scherben. Der primäre Mineralbestand ist meist noch nachweisbar. Die durchlaufene Brenntemperatur konnte die Tonminerale größtenteils nur entwässern, eine Verdichtung des Gefüges durch Gitterzerfall der Tonminerale und partielle Glasphasenbildung blieb aus. Es liegt ein feinporöser niedrig verfestigter Festkörper vor, der entwässerte metastabile Tonmineralphasen enthält.

Bei einem **alkalischen Angriff** auf einen **niedrig gebrannten grobkeramischen Scherben** können die Tonmineralrelikte angelöst werden. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung von Schwachbrandziegeln zur Herstellung von alkaliaktivierten Aluminosilicat-Bindern (Geopolymere). Die Reaktion zwischen den aktivierten Tonmineral-Metaphasen und Alkalihydroxidlösungen bringt ein sukzessives Aufbrechen von Si – O und Al – O Bindungen der Tonmineralreststruktur mit sich (HOHMANN et al. 2001). Bei der Behandlung von Metakaolin mit KOH zeigte sich, daß beim Angriff auf die Al – O -Bindungen nicht ausschließlich ein Auflösen der Bindung erfolgt. Festkörper-NMR Untersuchungen an Metakaolin konnten eine Verschiebung des Koordinationverhältnisses von Al im Metakaolin nachweisen. Im unbehandelten Metakaolin ist das Verhältnis von sechsfach-, fünffach- und vierfachkoordinierten Al 0,6 : 1 : 1, nach der Behandlung mit KOH verschiebt sich das Verhältnis zu höheren Anteilen an vierfachkoordiniertem Al: 0,1 : 0,4 : 1 (ROCHA & KLINOWSKI 1990). Dreischichttonminerale zeigen bei zunehmender Entwässerung und Destabilisierung ihrer Gitterstruktur ebenfalls eine stärkere Löslichkeit in alkalischen Medien. Bei Brenntemperaturen zwischen 500°C und 850° C steigt die Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus dem Montmorillonit-Gitter stetig (HASCHIMOTO & JACKSON 1959). Denkbar wäre eine derartige Reaktion im baukeramischen Niedrigbrand-Gefüge an der Grenzfläche zwischen einem frisch eingebrachten zementhaltigen Ergänzungsmörtel und einer zu niedrig gebrannten Baukeramik.

In der Literatur bezieht sich der **Säureangriff** auf **Tonminerale** hauptsächlich auf ungebrannte Rohtone. So beschreibt BURCKHARDT (1988) die korrosive Wirkung von Säuren in zwei Schritten. Bei unmittelbarem Kontakt mit Säure erfolgt ein Ionenaustausch. Der zweite Schritt ist die Destabilisierung der Schichtsilicat-Strukturen. Deutlich meßbare Strukturänderungen treten erst bei einem pH-Wert < 4 auf. Bei einem pH-Wert von 1 - 2 geht ein illitisch/serizitischer Ton nahezu kongruent in Lösung, wobei Fe, Mg und K bevorzugt aus dem Tonmineralgerüst herausgelöst werden (SCHALBACH 2000). Durch die Bleicherdenherstellung ist bekannt, daß bei einem sauren Angriff von dioktaedrischen Tonmineralen, wie beispielsweise Montmorilloniten, vorwiegend die Zwischenschichtkationen durch Protonen ersetzt werden und Aluminium-, Magnesium-, und Eisenionen aus der Oktaederschicht herausgelöst werden (LAGALY 1993). Ungebrannte Zweischichttonminerale hingegen werden gegenüber Dreischichttonmineralen als säureresistenter eingeschätzt (SCHÜLLER 1993, BURCKHARDT 1988). Wird Kaolinit durch Brennen zu Metakaolinit umgewandelt, läßt sich der Aluminiumoxidanteil nahezu vollständig herauslösen. In der Bodenkunde wird diese Methode sogar zur Bestimmung bei der rationellen Analyse der sog. Tonsubstanz in Tonen und Kaolinen verwendet. Bei glimmerhaltigen Tonen löst sich bei dieser Prozedur zusätzlich  $K_2O$  aus der Zwischenschicht des Muskovitgitters (STEGER 1953). Bei einem **niedrig gebrannten glimmerhaltigen Scherben** ist deshalb bei einem **sauren Angriff** zu erwarten, daß durch die labile Tonmineralreststruktur höchstwahrscheinlich die Zwischenschichtkationen herausgelöst werden. Ein Angriff auf die Kationen der destabilisierten Oktaederschicht im Gitter ist nicht auszuschließen.

### 3. Konservierung von Baukeramik

Die bisher bekannten Konservierungskonzepte zur Erhaltung von historischer Baukeramik leiten sich ausschließlich von der Steinrestaurierung ab (AGNINI & ERB 1995, PIIRI et al. 1999, DIMMIG 1998, WENDLER 1995, LOTZMANN 1996, STÜRMER & SEEBACH 1998). Historisch wertvolle Bauzier, die sich ausbauen läßt, kann nach einer Vorfestigung, gereinigt und im Wasserbad (SEEBACH 1998) von Salzen befreit werden. Nach abgeschlossener Trocknung kann das geschädigte Gefüge gefestigt werden, wofür hauptsächlich Kieselsäureesterprodukte (PIIRI et al. 1999, WENDLER 1998a) oder Polyacrylate (AGNINI & ERB 1995, CROCE et al. 1995) verwendet werden. Bei der Riss- oder Hohlstellenhinterfüllung wird das Bindemittel (jeweils systemgleich mit der strukturellen Festigung) mit mineralischen Feinstzuschlägen abgemagert. Bei Kieselsolen (LEHMKUHL 1990) oder Kieselsäureestern (WENDLER 1998b) können durch Zusatz von pyrogener Kieselsäure (Aerosile) größere Rissweiten überbrückt werden. Eine weitere Variante für die Rissverfüllung von geschädigter Baukeramik sind kalkhydrathaltige bis hochhydraulische Bindemittelsysteme (BÖTTGER & KNÖFEL 1998). Schlämmen

(BÖTTGER et al. 1998, WENDLER 1998a) und Antragsmassen für Baukeramik werden üblicherweise ebenfalls in diesen fünf Bindemittelsystemen (Polyacrylat, Kieselsol, Kieselsäureester, Kalk, Zement) konzipiert. Zur Verringerung der kapillaren Wasseraufnahme kann als abschließende Maßnahme eine Hydrophobierung erfolgen; diese Behandlung ist allerdings nur fallweise von Nutzen (FRANKE & BENTRUP 1989, SNETHLAGE 1986, WENDLER & SATTLER 1987, GEICH 2001).

### 3.1 Strukturelle Festigung mit siliciumorganischen Verbindungen

Das erste Patent zur Steinfestigung mit Kieselsäureester (KSE) wurde von A. P. Laurie (U.S. Patent 1,607,762, 23. Nov. 1926) angemeldet (LEWIN 1966 in HERM et al. 1998). Hergestellt werden Tetraalkoxisilane hauptsächlich durch die Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Alkoholen bzw. Phenolen:



In Abbildung 10 ist der Reaktionsweg von der Herstellung von Tetraethoxisilan (TEOS) bis zum kondensierten  $\text{SiO}_2$ -Gel dargestellt.

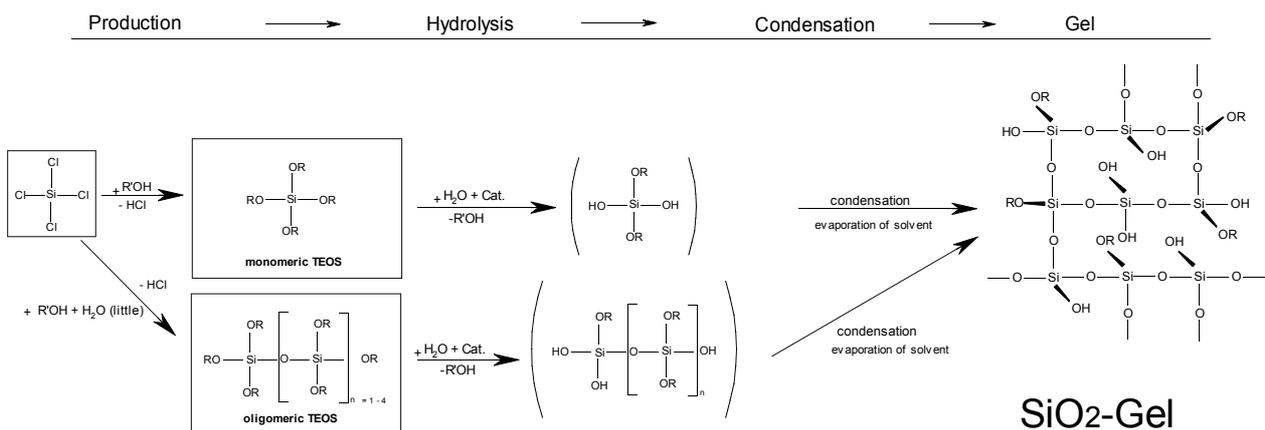
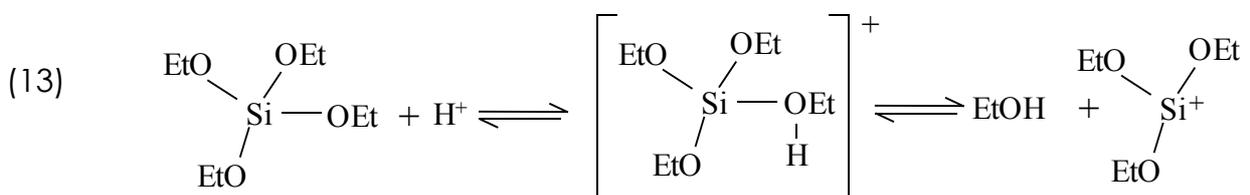


Abb. 10: Herstellung von TEOS durch Siliciumtetrachlorid. Weiterer chemischer Reaktionsverlauf von TEOS bis zum kondensierten Gel (SNETHLAGE & WENDLER 2001).

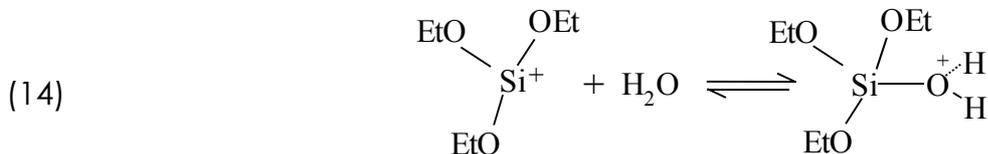
In der Natursteinfestigung werden Kieselsäureester sowohl in monomerer als auch in oligomerer Form eingesetzt. Die vorkondensierten Produkte können lineare

Baueinheiten besitzen  $(\text{EtO})_3\text{Si} - [\text{OSi}(\text{OEt})_2]_n \text{OEt}$  mit  $n = 1$ - etwa 8. Die Größe der verzweigten Kieselsäureester beginnt ab ca. 4 Si-Atomen je Molekül (GRAF 1983).

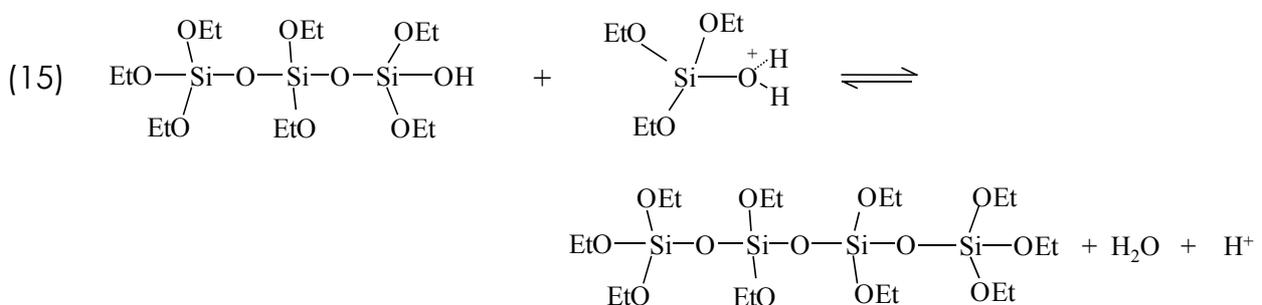
Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von TEOS hängt, neben der verfügbaren Menge an Wasser, stark von der Art des Katalysators ab. Die Hydrolyse und Kondensation sind Folgereaktionen, sie laufen jedoch während der Gelbildung parallel ab. Bei einsetzender Kondensation ist die Hydrolyse noch nicht abgeschlossen. Die saure Katalyse erfolgt durch den elektrophilen Angriff auf die Ethoxid-Sauerstoffatome (WHEELER 2005).



Es entsteht ein Triethoxisilylkation als Übergangsphase, diese reagiert mit Wasser unter Bildung einer Silanolbindung (Si-OH). Der Katalysator wird bei dieser Reaktion wieder freigesetzt .



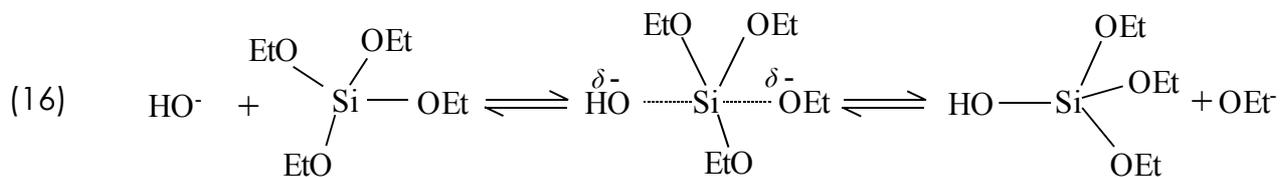
Die Sauerstoffatome der entstandenen Silanolgruppen bleiben zunächst protoniert. Durch elektrophilen Angriff des protonierten Monomers auf ein endständiges Si-Atom am Oligomer kondensieren die Silanolgruppen unter Bildung von stabilen Siloxanbindungen (Si-O-Si).



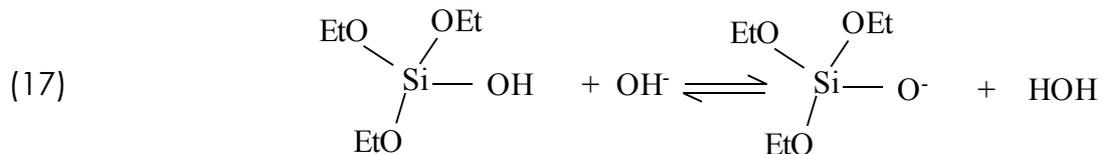
Ein Angriff auf Si-Atome in der Molekülmitte ist räumlich erschwert, deshalb bringt

die sauer katalysierte Kondensationsreaktion hauptsächlich unverzweigte lineare Ketten hervor. Eine andere Modellvorstellung der sauer katalysierten Hydrolyse und Kondensationsreaktion von Alkoxiden geht davon aus, daß sich durch den nukleophilen Angriff von H<sub>2</sub>O oder von Silanolgruppen intermediär fünfchkoordiniertes Si im Molekül über S<sub>N</sub>2-Reaktion bildet (BRINKER 1988)

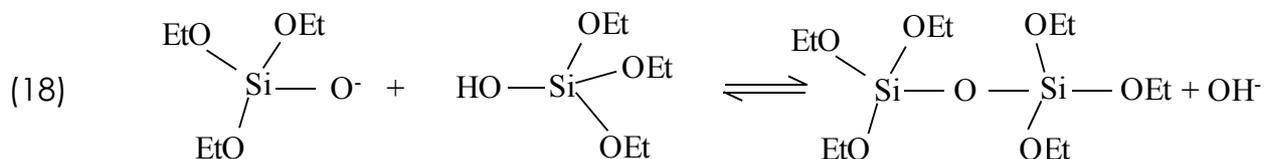
Bei der basisch katalysierten Hydrolyse von Tetraethoxisilan erfolgt eine nukleophile Substitutionsreaktion. EtO<sup>-</sup> wird dabei durch das angreifende Hydroxylion substituiert.



Nach Deprotonierung der Silanolgruppe

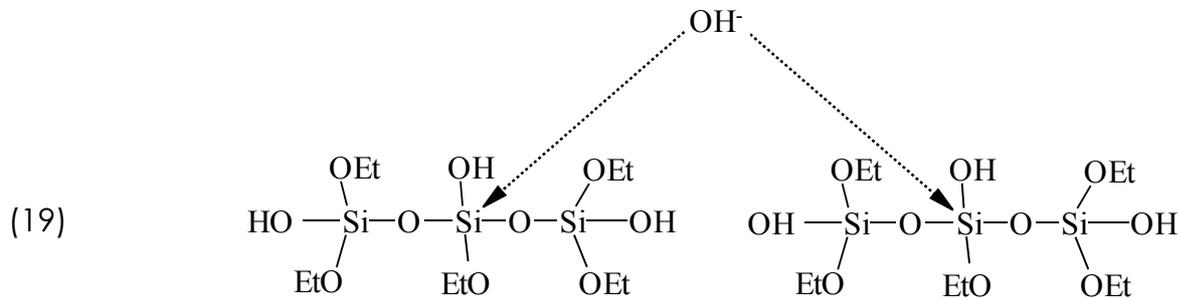


erfolgt die Kondensation durch nukleophilen Angriff unter Bildung von stabilen Siloxanbindungen. OH<sup>-</sup> wird dabei substituiert.



Der nukleophile Angriff erfolgt bei der basisch katalysierten Kondensationsreaktion aufgrund der geringeren Elektronendichte bevorzugt am mittelständigen Si-Atom. Daraus ergibt sich die Möglichkeit zur Vernetzung. Dies hat zur Folge, daß das basisch katalysierte Gel, im Gegensatz zum sauer katalysierten TEOS, eine

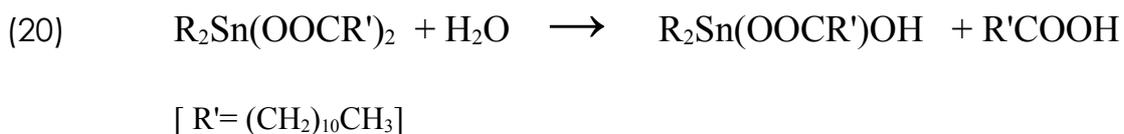
dreidimensionale Netzwerkstruktur ausbilden kann (BEIER et al. 1985, DURAN et al. 1986).



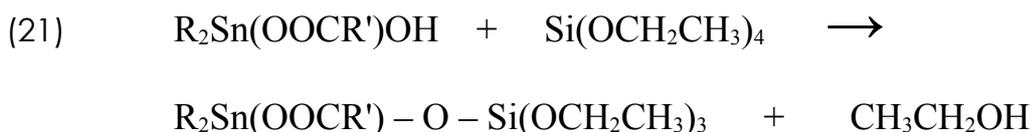
Bei kommerziell angebotenen Produkten für die Steinfestigung wird in manchen Fällen bereits werkseitig ein zinnorganischer Katalysator zugegeben (WHEELER 2005). Die Hydrolyse bei einem metallorganisch katalysierten KSE erfolgt langsamer als bei sauer oder basisch angewandter Katalyse, solche Produkte sind deshalb für den Einsatz im Bautenschutz besser geeignet (SNETHLAGE 1984).

Nach WEIJ (1980) reagiert Dibutylzinndilaurat (DBTDL) nach folgendem katalytischen Wirkmechanismus.

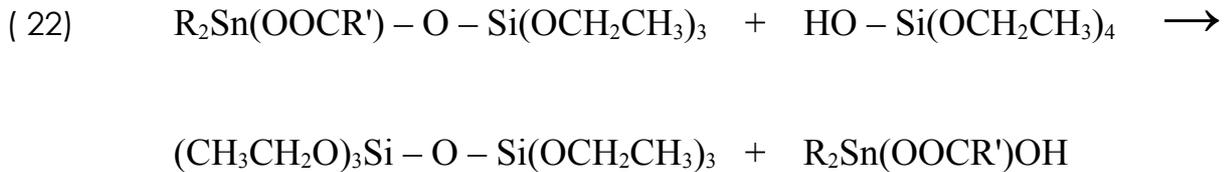
In Anwesenheit von Wasser hydrolysiert DBTDL zu Dibutylzinndihydroxid und Laurinsäure:



In der nächsten Stufe erfolgt die Kondensationsreaktion zwischen Dibutylzinndihydroxid und TEOS. Dabei entsteht eine Zinn-Siloxanbindung, Ethanol wird abgespalten.



Die Zinn-Siloxanbindung reagiert mit den verfügbaren Silanolgruppen und beschleunigt die Kondensationsreaktion zwischen der Siloxylverbindung und den freien Silanolgruppen weiter. Dibutylzinndihydroxid wird abgespalten und kann nach Gl. (22) reagieren.



Voraussetzung für den Beginn der katalytischen Reaktion ist die Anwesenheit geringer Mengen an Silanolgruppen. Die katalytische Wirkung von DBTDL ist eher in der Bildung von Dibutylzinnndihydroxid zu suchen als im DBTDL selbst (WEIJ 1980). Aufgrund der Molekülgröße des Dibutylzinnndihydroxid ist jedoch anzunehmen, daß der nukleophile Angriff aus sterischen Effekten heraus nicht, wie bei einer basischen Katalyse üblich, am mittelständigen Si-Atom stattfindet, sondern eher lineare Ketten ausgebildet werden.

### 3.2 Strukturelle Festigung mit wäßrigen Kieselsäuredispersionen

Das gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von Kieselsolen ist heute der Ionenaustausch, ausgehend von löslichen Silikaten. Allgemein wird handelsübliches Natronwasserglas verwendet, das zum Austausch von  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{H}^+$  mit einem Ionenaustauscherharz behandelt wird. Das entstandene Sol wird alkalisch stabilisiert und durch Eindampfen aufkonzentriert. Über die Konzentration der eingesetzten Natriumsilikat-Lösung, die Temperatur, den pH-Wert und die Art und Form des Kationenaustauschers können Teilchengröße und Konzentration des Sols variiert werden (FERCH & KREHER 1983).

Das Abbinden von wäßrigen Kieselsäuredispersionen ist gekennzeichnet durch den Übergang von einer wäßrigen, feindispersen Lösung (Sol) in ein starres Gel. Die Kondensationsreaktion hängt im wesentlichen von den o. a. Faktoren bei der Herstellung von Kieselsolen ab (pH-Wert,  $\text{SiO}_2$ -Konzentration, Temperatur, Verhältnis Kation/ $\text{SiO}_2$  und Anwesenheit von Fremdionen in der  $\text{SiO}_2$ -Lösung). Sie bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit der Polykondensation sowie die Struktur des  $\text{SiO}_2$ -Raumnetzwerks. Die Gelabscheidung erfolgt durch Abspaltung von Wasser und Ausbildung von Si - O - Si Bindungen, hervorgerufen durch die Annäherung und Vernetzung der Si - OH Gruppen unter Wasserabspaltung.



Innerhalb einer kolloidalen, wäßrigen Kieselsäuredispersion besteht ein labiles Gleichgewicht. Das Polymerisationsverhalten und damit Form und Größe der Agglomerate, sind daher stark vom eingestellten pH-Wert und der Anwesenheit von Elektrolyten (z.B. NaCl) abhängig (Abb. 11).

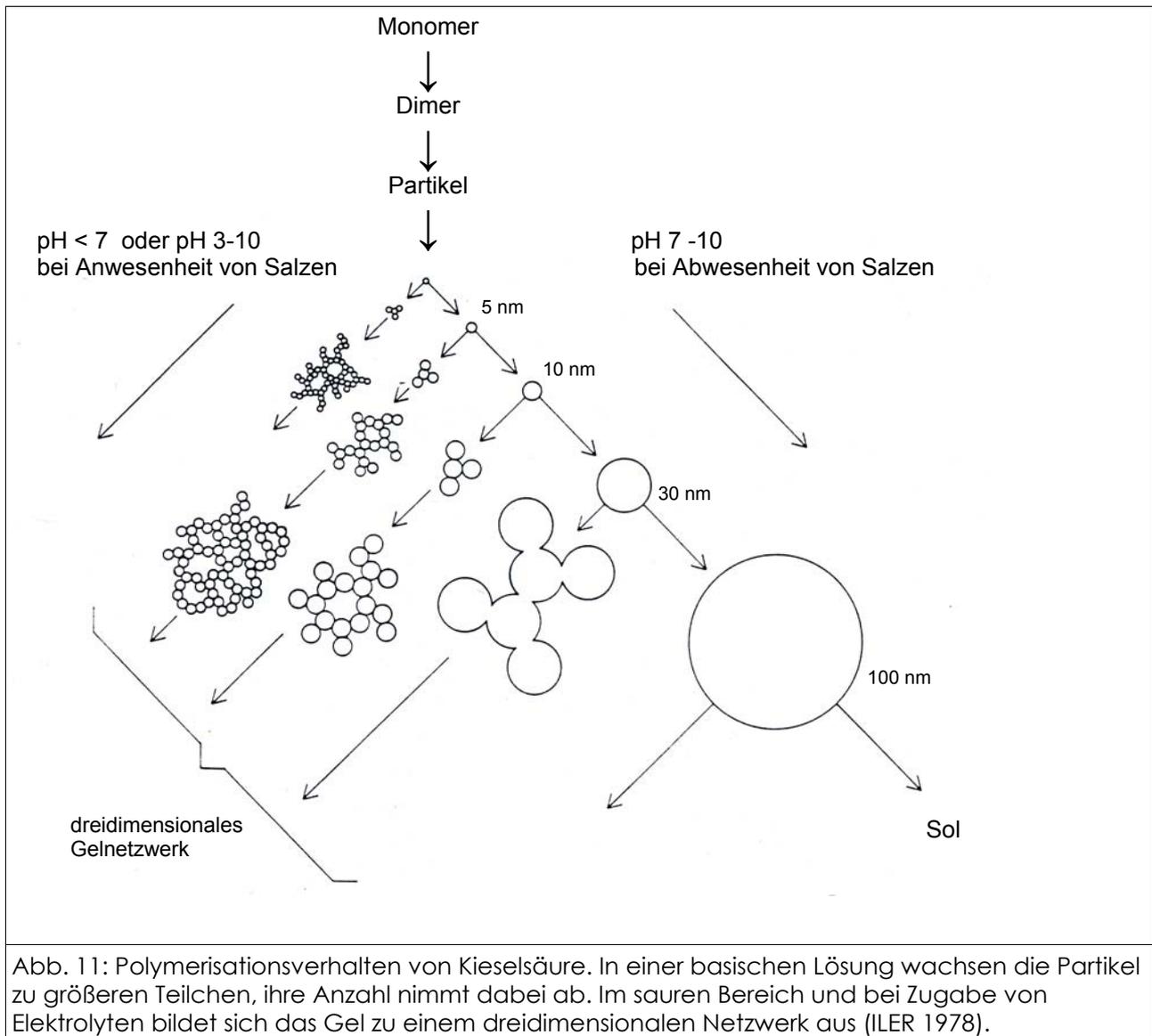


Abb. 11: Polymerisationsverhalten von Kieselsäure. In einer basischen Lösung wachsen die Partikel zu größeren Teilchen, ihre Anzahl nimmt dabei ab. Im sauren Bereich und bei Zugabe von Elektrolyten bildet sich das Gel zu einem dreidimensionalen Netzwerk aus (ILER 1978).

Die Vernetzungsgeschwindigkeit von Kieselsäuredispersionen in Abhängigkeit vom pH-Wert verläuft nicht linear (vgl. Abb. 12). Die Stabilität eines Sols ist unterhalb pH = 4 im wesentlichen durch die Abwesenheit von (OH)<sup>-</sup> bzw. (F)<sup>-</sup> gegeben, die eine Vereinigung zusammenstoßender Teilchen katalytisch begünstigen würden (Iler 1978). Vom isoelektrischen Punkt ab, d. h. oberhalb pH = 5,5 (bis etwa pH = 11), sind die kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Partikel befähigt, bei Zusatz von Alkali-Hydroxylionen zu adsorbieren. Auf diese Weise nehmen sie eine negative Ladung an und bewirken so eine Stabilisierung des Sols durch gegenseitige Abstoßung der Teilchen. Für den

Stabilitätsverlauf eines Sols ergibt sich ferner ein Maximum der Stabilität bei  $\text{pH} = 2$ , und ein Minimum liegt am IEP bei  $\text{pH} = 5,5$  (HINZ 1970). Ab ca.  $\text{pH} = 11$  geht ein Kieselzol in zunehmendem Maße in eine Lösung über. Die folgende Abbildung zeigt den Stabilitätsverlauf eines Sols in Abhängigkeit vom jeweiligen  $\text{pH}$ -Wert.

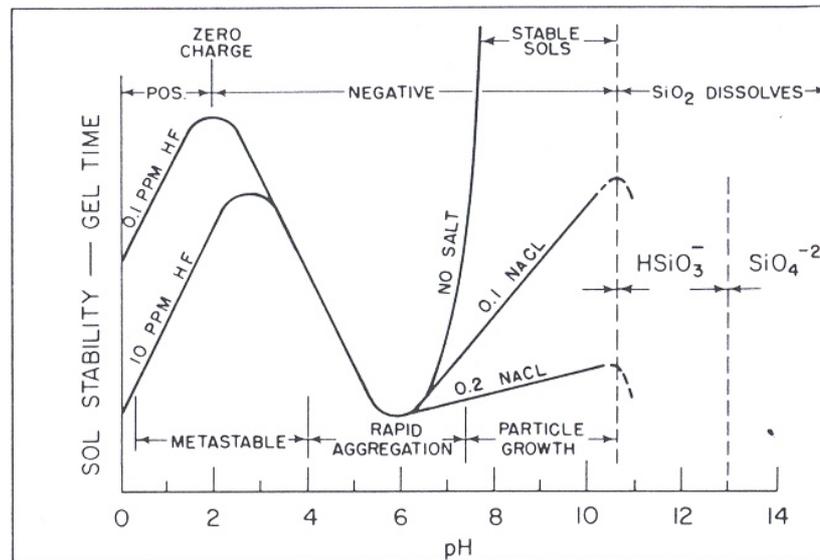


Abb. 12: Stabilität von Kieselzol in Abhängigkeit des  $\text{pH}$ -Wertes zwischen 0-14 (ILER 1978).

In der Restaurierung werden häufig Kieselsole verwendet, die mittels geringer Konzentration an Natriumionen stabilisiert sind. Der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  bewegt sich meist zwischen 0,3-0,5 %M. Der  $\text{pH}$ -Wert liegt oft bei ca. 10.

Beide Ausgangsprodukte (KSE und Kieselzol) führen letztlich zu einem erstarrten Kieselgel im Porenraum des gefestigten Materials. Allerdings befinden sich im Inneren der abgebundenen Gele häufig eingeschlossene reaktive Reste. Erstarrte KSE-Gele beinhalten innerhalb ihres Netzwerkes oft noch nicht abreagiertes Monomer sowie Wasser und Ethanol. Bei Kieselsoleen kann das als Lösemittel fungierende Wasser während der Gelbildung nicht vollständig entweichen. Bei der Ausbildung der Raumnetzstruktur von  $\text{Si-O-Si}$  Bindungen wird in deren Hohlräumen das Lösemittel Wasser eingeschlossen. Beim Trocknen der Gele tritt eine kontinuierliche Wasserabgabe ein. Ein festes, entwässertes Kieselgel kann 30 bis 40 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  je  $\text{SiO}_2$  einbauen. Bei weiterem Entzug von Wasser (6  $\text{H}_2\text{O}$  je  $\text{SiO}_2$  Molekül) liegt das Gel als Pulver vor (PETZHOLD & HINZ 1979). Das im Kieselgel enthaltene Wasser hat demnach auch strukturstabilisierende Funktion. Thermogravimetrische Untersuchungen an KSE-Gelelen aus unterschiedlichen Herstellungszeiträumen belegten eine stetige Abnahme des Restwassergehalts je weiter die Herstellung des Gels zurücklag. Die untersuchten Zeiträume lagen zwischen 6 Tagen und 4 Jahren (SATTLER 1992).

## IV Experimenteller Teil

### 4. Wechselwirkung von sauren und alkalischen Salzlösungen an baukeramischen Mineralgrenzflächen

#### 4.1 Untersuchte Materialien

Für die Untersuchung wurden folgende Minerale eingesetzt:

<b>Rohstoff</b>	<b>Lieferant</b>	<b>Hauptmineralbestand</b>	<b>Korngrößen</b>
Ton rf 84	Carl Jäger Tonindustriebedarf GmbH	illitischer, serizitischer Ton	< 2 µm (30%)
Kaolin FF 840	Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG	Kaolinit	< 2 µm (75%)
Muskovit -Glimmer GHL SU 325 naß vermahlen	Georg H. Luh GmbH	Muskovit	< 45µm (80 %)

Tab. 2: Eingesetzte Modellsubstanzen für die Kontamination in sauren und basischen Salzlösungen.

Die trockenen Pulverpräparate wurden jeweils bei Brenntemperaturen von 750 °C , 800 °C , 900 °C und 1000 °C (Aufheizrate: 50 K/h, Haltezeit: 2 h) im elektrischen Ofen gebrannt. Neben den so hergestellten Präparaten wurde auch Probenmaterial aus historischen Ziegeln von der Burg Trausnitz untersucht.

#### 4.2 Versuchsdurchführung

##### 4.2 1 Mobilisierung von Fe-Verbindungen

In der Boden- und Lagerstättenkunde gibt es seit längerem naßchemische Auftrennungsverfahren zur Texturpräparateherstellung für die Röntgendiffraktometrie (TRIBUTH & LAGALY 1986, SMITH & MITCHELL 1987). Sie dienen vorrangig dazu, die im Boden enthaltenen Tonminerale präzise zu identifizieren. Diese Verfahren sollen hier zur besseren Charakterisierung destabilisierender Mineralphasen am historischen Ziegelmaterial und an Modellsubstanzen eingesetzt werden.

Intaktes originales Ziegelmaterial wurde 4 h in einer Kugelmühle naß vermahlen. Geschädigte Ziegelproben wurden mit dem Mörser zerkleinert. Parallel dazu wurde ein kalkarmer illitisch-serizitischer Ton (Ton rf 84) jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen als Pulverpräparat gebrannt (s.o.).

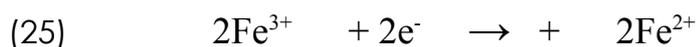
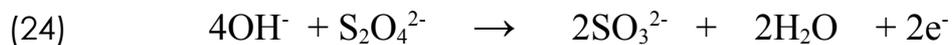
Das in der Bodenkunde angewendete naßchemische Trennungsverfahren unterteilt sich in drei Schritte:

Entfernung der Carbonate  
Zerstörung der Humussubstanz  
Entfernung der mobilisierbaren Oxide und Hydroxide

Die Carbonatentfernung wurde nur an den historischen Ziegelpulverpräparaten vorgenommen. Die Zerstörung der Carbonate (Acetat/Essigsäurepuffer, pH ~ 4,5) erfolgte nach TRIBUTH & LAGALY (1986). Eine wäßrige Lösung von 120 g Eisessig und 164 g Natriumacetat (wasserfrei) pro Liter wurde hergestellt. Von den Pulverpräparaten des historischen Ziegelmaterials wurde 15 g Substanz mit 350ml Acetat/Essigsäurepuffer vermischt und 3-4 Tage auf dem Rüttler belassen. Die Proben wurden nach der Reaktionszeit mit deionisiertem Wasser gespült und mehrmals abzentrifugiert.

Der Schritt der Humuszerstörung blieb bei diesem Probenmaterial unberücksichtigt.

Die Entfernung der Oxide und Hydroxide, vor allem Fe und Al (MEHRA & JACKSON 1960) wurde leicht abgeändert, auf eine Temperierung der Proben wurde verzichtet. Das Probenmaterial wurde mit einer Lösung aus 0,3 M Natriumcitrat und 1 M Natriumhydrogencarbonat vermischt, anschließend erfolgte eine Zugabe von festem Natriumdithionit. Die in der Literatur für eisenoxidreiche Böden angegebenen Mengen von Lösungsvolumen zu Probensubstanz mußten erhöht werden (TRIBUTH & LAGALY 1986). Für die Behandlung von 5g Substanz wurden 200 ml 0,3 M Natriumcitratlösung, 40 ml 1 M Natriumhydrogencarbonatlösung und 12 g Natriumdithionit benötigt. Die Reduktion der Oxide erfolgt dabei langsam über mehrere Stunden. Bei einem pH ≈ 7 verläuft die Reduktion des Eisens nach:



Die Suspensionen wurden über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurden die Proben unter Zugabe von NaCl zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und die eingeeengte Suspension durch Dialyse bis zu einer Leitfähigkeit < 40µS/cm entsalzt. Das restliche Wasser wurde den salzfreien Suspensionen durch Gefriertrocknung entzogen. Für einige Analysen wurde die < 2µm-Fraktion der Probensubstanz benötigt. Diese Kornfraktion wurde mittels Sedimentation der Substrate im Atterbergzylinder gewonnen. Das Wasser wurde abschließend wie zuvor durch Gefriertrocknung entfernt. Bei Anwesenheit von mobilisierbarem Fe<sup>3+</sup> kommt es nach (25) zu einer deutlichen Entfärbung des Tones.

## 4.2 2 Dispergierung von Modellpräparaten mit Salzlösungen

Zur Beobachtung der Wechselwirkungen von sauren und basischen Salzlösungen an baukeramischen Mineralgrenzflächen wurden folgende Lösungen ausgewählt:

2 N	NaNO <sub>3</sub> -Lsg. (pH ≈ 6)
2 N	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lsg. (pH ≈ 5)
2 N	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lsg. (Erhöhung der Löslichkeit durch Erwärmen, pH ≈ 12,5)
0,02 N	Ca(OH) <sub>2</sub> -Lsg. (pH ≈ 11,5)

Die bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannten Präparate (Brenntemperatur 750 °C–1000 °C, Aufheizrate: 50 K/h, Haltezeit: 2 h) wurden jeweils mit verschiedenen Salzlösungen versetzt (100 ml Salzlösung auf je 5 g Ton). Eine Homogenisierung der Suspensionen erfolgte durch fünfminütiges Rütteln. Anschließend wurden alle Proben 2h bei 80°C erhitzt, danach für 5 Minuten nochmals auf den Rüttler gestellt und lichtgeschützt gelagert. Nach vierwöchiger Standzeit (unterbrochen durch intervallweises fünfminütiges Rütteln im Abstand von jeweils 72 h) wurden die Proben abfiltriert und das Filtrat für weitere Untersuchungen im Kühlschrank aufbewahrt. Die Entsalzung des Rückstandes erfolgte mittels Dialyse bis zu einer Leitfähigkeit < 40 µS/cm. Den salzfreien Suspensionen wurde durch Gefriertrocknung das restliche Wasser entzogen. In der nachstehenden Tabelle ist die Nomenklatur für alle Varianten dieser Untersuchung wiedergegeben.

<b>Erste Ziffer der Probenbezeichnung</b>	<b>Zweite Ziffer der Probenbezeichnung</b>	<b>Dritte Ziffer der Probenbezeichnung</b>
<b>ROHSTOFF</b>	<b>THERMISCHE BEH.</b>	<b>SALZLÖSUNG</b>
I = Ton rf 84	0 = getrocknet	a = Referenz unbeh.
II = Kaolin FF 840	1 = 750 °C 50 K/h, 2 h HZ	b = H <sub>2</sub> O
III = Muskovit GHL	2 = 800 °C 50 K/h, 2 h HZ	c = 2 M NaNO <sub>3</sub> -Lsg.
	3 = 900 °C 50 K/h, 2 h HZ	d = 1 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lsg.
	4 = 1000 °C 50 K/h, 2 h HZ	e = 1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lsg.
		f = 0,02 M Ca(OH) <sub>2</sub> -Lsg.

Tab. 3: Nomenklatur der hergestellten Substrate

Die getrockneten Proben wurden mit unterschiedlichen Analysemethoden auf Veränderungen ihrer Zusammensetzung, ihrer Oberflächenmorphologie und ihrer Eigenschaften untersucht.

## 4.3 Analysemethoden zur Identifizierung von Wechselwirkungen

### 4.3.1 Sedimentationsanalyse

Mit der Sedimentationsanalyse können Korngrößen  $< 63 \mu\text{m}$  eines Pulvers fraktioniert werden. Für die Messung wurde ein Atterbergzylinder verwendet. Der Zylinder besitzt einen Innendurchmesser von mindestens 5 cm und eine Höhe von ca. 25–35 cm. In einer Höhe von ca. 3–4 cm über dem Boden besitzt er einen Siphon, der durch ein Stück Schlauch mit Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Verschluss wird der Zylinder durch einen eingeschliffenen Glasstopfen.

Es wurden jeweils 5 g des zu fraktionierenden Pulvers in Wasser dispergiert und in den Zylinder gegeben. Danach wurde der Atterbergzylinder mit Wasser aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt.

Mit dem Stokes' schen Fallgesetz kann die Standzeit für die abzutrennende Korngröße errechnet werden. Über die Fallgeschwindigkeit einer Kugel mit definiertem Durchmesser (Äquivalenzdurchmesser) kann auf die benötigte Standzeit geschlossen werden.

$$(26) \quad v = \frac{d^2 * (\zeta_s - \zeta_{fl}) * g}{18 \eta}$$

$v$  = Fallgeschwindigkeit [cm/s]  
 $d$  = Äquivalenzdurchmesser [cm]  
 $\zeta_s$  = Dichte des Feststoffes [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\zeta_{fl}$  = Dichte des Dispergiermittels [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\eta$  = Viskosität des Dispergiermittels [dPas ]  
 $g$  = Fallbeschleunigung [cm/s<sup>2</sup>]

Als Dispergiermittel wurde für diese Messungen nur Wasser verwendet. Auf dispergierende Zusätze wie Ammoniak oder Natriumpyrophosphat (MÜLLER et al. 1964), die im Normalfall bei einer Bodenprobe eingesetzt werden, konnte verzichtet werden. Vorversuche haben ergeben, daß sich keine Agglomerate bei der Dispergierung des Tones bilden. Eine Erhöhung der experimentell bestimmten Menge an der Tonfraktion  $< 2 \mu\text{m}$  konnte durch Zugabe von Dispergiermittel nicht erreicht werden.

Mit dieser Methode wurde die Korngrößenverteilung von thermisch unterschiedlich behandelten Tonpulverpräparaten untersucht, um die Reduzierung der Feinteiligkeit des Substrats durch die thermische Behandlung zu verfolgen. Weiterhin war diese Methode hilfreich für die Gewinnung der sog. Tonfraktion  $< 2 \mu\text{m}$ . Diese Korngrößenfraktion wurde im folgenden für die FTIR-Spektroskopie, Differentialthermoanalyse (DTA) und Röntgendiffraktometrie (XRD) benötigt.

### 4.3.2 FTIR-Spektroskopie

Die Methode der IR-Spektroskopie beruht auf der Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums, die zu einer Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen führt. Die Lage der Absorptionsbanden

kann als Wellenlänge ( $\lambda$ ) des absorbierten Lichts angegeben werden. Die heute übliche Angabe erfolgt meist im reziproken Wert der Wellenlänge als sog. Wellenzahl und wird in [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Die Fourier-Transform-Technik bei der FTIR-Spektroskopie basiert auf der simultanen Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor. Mittels eines Interferometers wird die polyfrequente infrarote Strahlung in ein sog. Interferogramm umgewandelt, welches eine Funktion der Zeit ist. Durch eine mathematische Rechenoperation, die sog. Fourier-Transformation, wird das Spektrum in eine Funktion der Frequenz transformiert (HESSE et al. 2002).

Der Vorteil der FTIR-Spektroskopie gegenüber z. B. der Röntgendiffraktometrie liegt vor allem darin, daß auch amorphe Festkörperstrukturen analysiert werden können. Dieses Analyseverfahren bietet die Möglichkeit zur Charakterisierung von Hydroxylgruppen, die besonders bei der Untersuchung von keramischen Metaphasen von großem Interesse sind.

Die FTIR-Spektroskopie kam vor allem bei der Untersuchung der behandelten Modellsubstanzen zum Einsatz. Weiterhin wurden Messungen an chemisch unterschiedlich aufbereitetem Ton rf 84 sowie an fraktioniertem, teilweise vorbehandeltem historischem Ziegelmaterial durchgeführt. Die Proben wurden hierfür bei  $105^\circ\text{C}$  24 Stunden getrocknet und anschließend über Phosphorpentoxid mindestens 24 Stunden ausgelagert. Die Aufnahmen wurden an KBr-Preßlingen durchgeführt. Die Einwaage betrug jeweils 200 mg KBr zu je 2 mg Analysesubstanz. Die Messungen wurden an einem FTIR-Spektrometer Perkin Elmer 1600 durchgeführt.

### 4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Das Prinzip der Rasterelektronenmikroskopie (REM) beruht auf einem zeilenweisen Abtasten einer Probe im Hochvakuum durch einen fokussierten Elektronenstrahl. Bei der Wechselwirkung der auftreffenden primären Elektronen mit dem Substrat, lassen sich folgende physikalische Prozesse unterscheiden:

Emission von Sekundärelektronen (SE): Diese werden erzeugt, wenn es zwischen einfallenden Elektronen und schwach gebundenen Leitungsbandelektronen der Atome des Probenmaterials zu einer unelastischen Wechselwirkung mit Elektronenaustritt kommt. Wegen der geringen Energie der emittierten Sekundärelektronen werden sie stark vom Substrat absorbiert. Nur ca. ein Prozent der erzeugten Sekundärelektronen trägt zur Bilderzeugung bei. Die berechnete maximale Austrittstiefe beläuft sich bei Metallen auf 5 nm und bei Isolatoren auf 50 nm (FLEGLER et al. 1995). Sekundärelektronenbilder eignen sich deshalb hervorragend, die Topographie einer Probe wiederzugeben.

Quasi-elastische Streuung (Rückstreuелеktronen, RE): Zurückgestreute Elektronen des Primärelektronenstrahls, welche durch elastische Streuung an den Atomkernen

in einem großen Winkel abgelenkt werden (REIMER & PFEFFERKORN 1977). Sie besitzen im Gegensatz zu den Sekundärelektronen eine hohe Energie, deshalb werden sie von der Probe nur wenig absorbiert. Für den Nachweis von Rückstreuielektronen ist ein separater Detektor notwendig. Beim Rückstreuielektronenbild handelt es sich um ein Tiefenbild. Rückstreuielektronen sind energiereicher und können deshalb den beprobten Festkörper aus größerer Tiefe verlassen als die Sekundärelektronen.

Rückstreuielektronenabbildungen können in einem heterogenen Festkörper Unterschiede der mittleren Ordnungszahl sichtbar machen. Je höher der Gehalt an Elementen höherer Ordnungszahl ist, desto heller erscheint das Rückstreuielektronenbild.

Emission von Röntgenquanten, Nutzung für die Energiedispersive Mikroanalyse (EDX): Neben der Erzeugung der o. g. Elektronen entsteht durch den Beschuß von Materie mit hochenergetischen Elektronen ebenfalls Röntgenstrahlung. Diese kann genutzt werden, um die Elementverteilung einer Probe zu bestimmen. Jedes Element besitzt spezifische Energieniveaus der elektrischen Anregung, entsprechend ist die Energie der beim Rücksprung emittierten Röntgenquanten elementcharakteristisch und kann daher hier zur Identifizierung dienen. Bei der energiedispersiven Mikroanalyse wird die Energie der emittierten Röntgenstrahlung in einem Vielkanalanalysator gemessen. Für die Detektion der unterschiedlichen Elektronen sowie der Röntgenstrahlung werden jeweils verschiedene Analysatorsysteme benötigt.

Die Rasterelektronenmikroskopie zeichnet sich gegenüber der Lichtmikroskopie durch eine größere Schärfentiefe und höherer Vergrößerung aus. Dies erklärt sich aus der im Vergleich zu sichtbarem Licht deutlich kürzeren De Broglie-Wellenlängen der auftreffenden Elektronen (Wellennatur des Elektrons) (LICKFELD, 1979).

Die Präparation der Proben für die Untersuchungen im REM wurde in folgende Schritte unterteilt:

Die Proben wurden zunächst durch Stereomikroskopie vorausgewählt. Vor der eigentlichen Präparation wurde das Probenmaterial getrocknet. Auch das Platzieren der Probe auf den Stiftprobenteller erfolgte am Stereomikroskop. Streupräparate wurden auf einer leitenden Kohlenstoffolie aufgebracht. Stückige Proben wurden zusätzlich mit kohlenstoffhaltiger Knetmasse (Leit-C-Plast) fixiert. Fallweise wurden die Proben mit einem Aluminiumklebeband randlich stabilisiert. Damit elektrische Aufladungen vermieden werden, mußte die nicht leitende Probe mittels Kathodenerstäubung mit Gold besputtert werden.

Die Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-5900LV durchgeführt. Das Gerät war mit einem SE-, einem RE- und einem EDX-Detektor ausgestattet.

#### 4.3.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie bezieht sich auf Beugungserscheinungen an einem Kristall oder kristallinen Pulver. Trifft ein Röntgenstrahl auf eine Gitterebene auf, so wird Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände gebeugt. Nach der Bragg'schen Gleichung [ $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ ] gilt, daß bei gegebener Wellenlänge ( $\lambda$ ) nur bei charakteristischen Einfall- und Reflexionswinkeln ( $\theta$ ) gebeugte Strahlung im Detektor erfasst werden kann, wenn Verstärkung durch dahinter liegenden Netzebenen erfolgt. Aus den gemessenen Winkeln kann der Netzebenenabstand  $d$  bestimmt werden. Da sich die Lage der Netzebene im Raum aus den Achsenabständen der Elementarzelle herleiten läßt und damit für jeden Kristall spezifisch ist, kann anhand der  $d$ -Werte die Kristallstruktur identifiziert werden. (MOORE & REYNOLDS 1997).

Klare Grenzen sind dieser Meßmethode jedoch bei minimalen Teilchengrößen ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sowie Kristallen mit extremen Gitterstörungen gesetzt. Teilweise liefern derartige Substrate meist sehr verbreiterte Röntgenreflexe oder diffuse Beugungsmuster. Sie werden deshalb als röntgenamorph bezeichnet (FALBE & REGITZ 1998). Für die Untersuchungen in dieser Arbeit war diese Methode deshalb nur begrenzt einsetzbar, da der größte Teil der untersuchten Substanzen durch thermische Behandlung eine Zerstörung des Tonmineralgitters erfahren hatte und somit ein großer Teil des Probenmaterial oft röntgenamorphe Eigenschaften besaß. Ebenso verhalten sich die zur Festigung verwendeten Gele mit ihrer nichtkristallinen Nahordnung. Sie konnten ebenso nicht mit XRD charakterisiert werden. Alle Referenzmaterialien wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie klassifiziert. An unterschiedlich hoch gebrannten Proben (Ton rf 84) wurden einerseits am unfraktionierten Material Pulverpräparate untersucht. Andererseits wurde die gleiche Probenserie mit der Natriumdithionit-Methode behandelt und die  $< 2 \mu\text{m}$  Fraktion zur Herstellung von Texturpräparaten anschließend abgetrennt. Als Grundplatte für die Präparation wurde eine Glasplättchen verwendet. Die Proben wurden langsam bei 50 r. h. 1 Woche getrocknet und danach am Gerät Phillips X'Pert Pro System (Cu  $K\alpha_1$  Strahlung, 40 kV, 40 mA) vermessen. Die Größe der Divergenzblende betrug 1 [°]. Die Spektren wurden in einem Winkelbereich zwischen 3° und 70° aufgenommen. Die Schrittweite betrug 0,017 [°2THETA].

#### 4.3.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Das Meßprinzip zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) beruht auf der Messung der Menge des Adsorbates oder des verbrauchten Adsorptivgases, das benötigt wird, um die äußere Oberfläche sowie die zugängliche innere Porenoberfläche eines Festkörpers mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken (DIN ISO 9277). Aus dem Volumen der angelagerten Monoschicht und Platzbedarf des Einzelmoleküls kann die

spezifische Oberfläche berechnet werden. Als spezifische Oberfläche wird die auf 1 g Substanz bezogene zugängliche Festkörperoberfläche bezeichnet. Die Messungen wurden an PMI Automated BET Sorptometer durchgeführt. Die Proben wurden vorher bei 105 °C 2h im Vakuum getrocknet.

### 4.3.6 Adsorptionsisotherme

Die Adsorptionsisotherme eines porösen Materials gibt den Zusammenhang zwischen der Materialfeuchte und der eingestellten relativen Feuchte der umgebenden Luft bei definierten, jeweils konstanten Temperaturen wieder. Nach der IUPAC-Klassifikation (DIN ISO 9277) wird zwischen sechs verschiedenen Arten der Adsorptionsisotherme unterschieden.

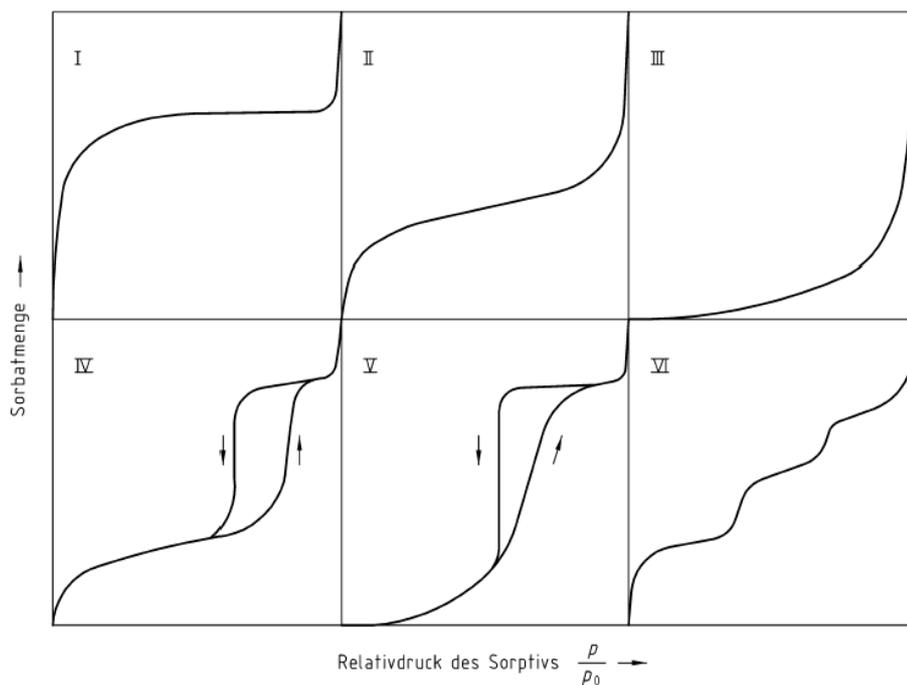


Abb. 13: Typen der Adsorptionsisotherme nach IUPAC-Klassifikation (DIN ISO 9277).

Die ersten fünf gelten hierbei als charakteristische Haupttypen und werden im folgenden kurz beschrieben.

Typ I kennzeichnet die Adsorption nach Langmuir. Nach dieser Modellvorstellung bildet sich sukzessiv eine monomolekulare Schicht auf dem Festkörper aus. Übertragen auf poröse Materialien tritt dieser Isothermentyp bei Körpern mit sehr

kleinen Poren auf, welche durch Kapillarkondensation sehr schnell gefüllt werden (MENG 1993).

Typ II stellt nach KIEBL & GERTIS (1980) das charakteristische Sorptionsverhalten von porösen Baustoffen dar. Durch eine höhere Wechselwirkung der Oberflächen mit der Luftfeuchte kann sich neben der anfangs schnell bildenden monomolekularen Schicht bei höheren relativen Luftfeuchten und durch Anwesenheit von größeren Poren eine multimolekulare Sorbatschicht ausbilden.

Typ III zeigt hingegen einen Kurvenverlauf, der häufig für hydrophobes Material charakteristisch ist. Die Sorption tritt erst bei höheren Wasserdampf-Partialdrücken auf.

Typ IV und V zeigen eine Hemmung der Sorption bei höheren relativen Luftfeuchten. Diese Diskontinuität tritt dann ein, wenn die Porosität eines Materials definiert auf kleine Porenradien begrenzt ist und größere Poren im Material nicht vorhanden sind. Dies führt ab einem Luftfeuchtebereich von ca. 80 % r. h. zu einer Hemmung der Sorption. IV und V sind im Grundsatz zwar ähnlich wie II und III, zeigen aber eine Hysterese bei der Desorption. Dies bedeutet, daß Materialien mit diesen Isothermenverläufen und auf Grund ihrer besonderen Porengeometrie eine verzögerte Trocknung zeigen.

Typ VI tritt nur sehr selten auf und beschreibt eine schrittweise verlaufende Mehrschichtadsorption an einer einheitlichen, nicht porösen Oberfläche.

Ein realer Baustoff wird selten nur einem dieser Haupttypen entsprechen. Durch die oft komplexe Porengeometrie kommt es häufig zu Mischformen mit sehr charakteristischen Sorptionsbereichen.

Die Untersuchung der Sorptionsisotherme in dieser Arbeit wurde durch Auslagerung der Proben bei unterschiedlichen relativen Feuchten erzielt. In einem abgeschlossenen Behälter bildet sich über unterschiedlichen wäßrigen Salzlösungen eine jeweils charakteristische relative Luftfeuchte aus. Diese ist abhängig vom Wasserdampfdruck der Lösung. Der klimatische Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn bei gleicher Temperatur oberhalb der wäßrigen Salzlösung der Teildruck des Wasserdampfes in der Luft gleich dem Wasserdampfdruck über der Lösung ist. Mit Hilfe solcher Salzlösungen wurden im Labor die unterschiedlichen Klimate für die Adsorptionsisothermen-Messung hergestellt.

Eine charakteristische Eigenschaft der Sorptionsisotherme für poröse und feuchteaufnahmefähige Stoffe liegt in der Möglichkeit zur Kapillarkondensation. Diese wird vor allem bei sehr feinporösen Materialien in Porengrößenbereich

$< 10^{-7}$  m beobachtet. In diesen Größenbereichen kommt es, bedingt durch die starke Krümmung der Porenwänden, über eine Erniedrigung des Sättigungsdampfdrucks zur Kapillarkondensation und damit zu einer progressiven Feuchtezunahme (GARRECHT 1992, BADMANN 1981).

In Abbildung 14 ist die mono- bis multimolekulare Sorbatbelegung der Festkörperoberfläche mit zunehmender Luftfeuchte dargestellt.

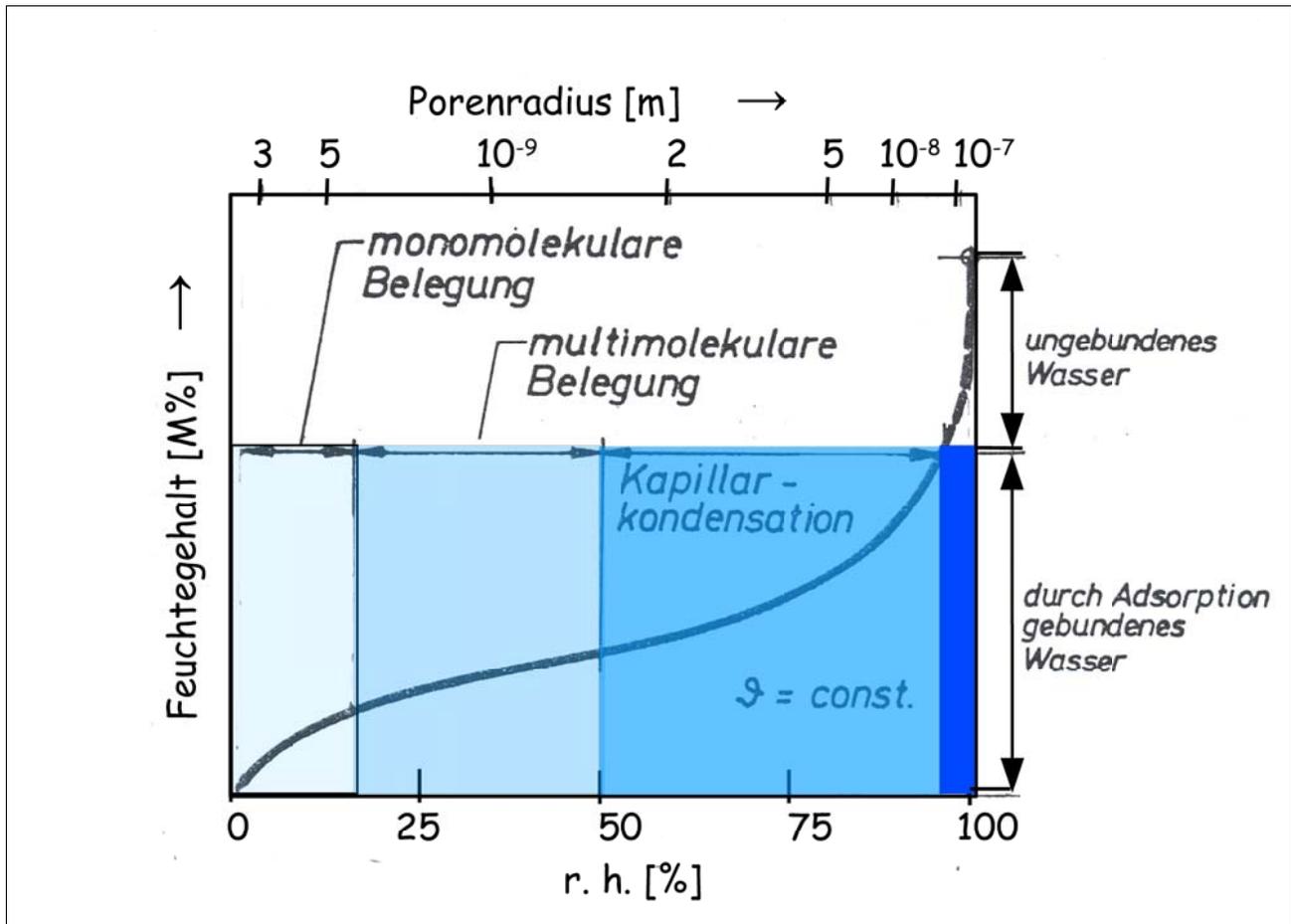


Abb. 14: Charakteristische Eigenschaften einer Sorptionsisotherme für feuchteaufnahme-fähige und poröse Materialien (nach KIEBL & GERTIS 1980)

Keine andere Untersuchungsmethode kann diese kleinen Porengrößen zufriedenstellend auflösen. Selbst die Quecksilberdruckporosimetrie kann nur Porengrößen bis ca.  $10^{-8}$  sicher erfassen (MENG & SCHIEBL 1990). Die Porengrößen von  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  m lassen sich aus der Sorptionsisotherme anhand der Kelvin-Formel bestimmen; sie beschreibt den Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchte und der Größe gefüllter Poren. Unter Anwendung dieser Formel kann jeder Relativfeuchte eine maximale, gerade noch mit Wasser gefüllte Pore zugeordnet

werden (vgl. Abb. 14, obere x-Abszisse).

$$(27) \quad \varphi = \exp \left[ \frac{2\sigma * \cos \theta}{r * \rho_w * R * T} \right]$$

$\varphi$  = relative Luftfeuchte  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung des Wassers [N/m]  
 $\theta$  = Randwinkel [°]  
 $r$  = Kapillarradius (Porengröße) [m]  
 $R$  = Gaskonstante für Wasserdampf [J/kgK]  
 $T$  = absolute Temperatur [K]  
 $\rho_w$  = Dichte des Wassers [g/cm<sup>3</sup>]

Die Sorptionsisotherme ist deshalb eine geeignete Meßmethode, um Veränderungen der Oberflächenmorphologie in feinporösen Festkörpern zu beobachten. Die Prüfkörper wurden hierfür zunächst (isotherm bei 20 °C) bis zur Gewichtskonstanz bei 12% r. h. ausgelagert. Anschließend erfolgte jeweils eine Lagerung bis zur Gewichtskonstanz bei unterschiedlichen Luftfeuchten in aufsteigender Reihenfolge: 58%, 85% und 96 % r. h.

Die prozentualen Massezuwächse, bezogen auf die bei 12% r. h. ausgelagerte Probe als Nullniveau, wurden gegen die Relativfeuchte selbst aufgetragen. Die Adsorptionsisotherme stellt also den Zusammenhang zwischen Relativfeuchte (aufsteigend) und sich im jeweiligen Gleichgewicht einstellender Stofffeuchte dar.

Untersucht wurden alle behandelten Pulverpräparate sowie historisches baukeramisches Material von der Burg Trausnitz.

#### 4.3.7 Kationenaustauschkapazität

Die Fähigkeit zum Kationenaustausch ist eine wichtige Eigenschaft der Tonminerale. In Bodenkunde und Geotechnik findet die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität breite Anwendung. Deshalb wird fortwährend an der Verbesserung der Analyseverfahren gearbeitet (DOHRMANN 1997). Allerdings beziehen sich die Literaturangaben ausschließlich auf ungebrannte Rohtone (LAGALY 1993). Deshalb wurden an der unterschiedlich thermisch vorbehandelten Modellsubstanz Ton rf 84 (< 2 µm) Versuche zum Kationenaustauschvermögen durchgeführt. Das fraktionierte Material wurde hierzu nicht chemisch vorbehandelt. Es wurden jeweils 0,5 g der gefriergetrockneten Proben eingewogen und mit 10 ml einer 3 M Ammoniumacetatlösung in einen Dialyseschlauch gegeben. Die Kontaktzeit betrug jeweils 24 Stunden. Nach einmaliger Kontaktzeit mit der Salzlösung wurden die Proben jeweils mit 200 ml

destilliertem Wasser entsalzt. Das Wasser wurde je Probe viermal erneuert. Die Auslaugung wurde mittels Leitfähigkeitsmessung kontrolliert. Für die AAS-Analyse wurden die Entsalzungslösungen der jeweiligen Proben vereint. Untersucht wurden folgende Kationen: Na, K, Mg und Ca. Zusätzlich wurde nach AMMANN (2003) der Stickstoffgehalt der entsalzten Pulverpräparate durch Elementaranalyse bestimmt.

#### 4.3.8 Simultane Thermoanalyse

Die Simultane Thermoanalyse (STA) ist eine parallele Messung von Differential - Thermo-Analyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG). Sie besteht aus zwei unterschiedlich arbeitenden Meßprinzipien: während die Thermogravimetrie den Gewichtsverlust einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit registriert, so werden bei der DTA Temperaturdifferenzen zwischen einer neutralen Inertsubstanz (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und der zu untersuchenden Probe gemessen. Die aufgezeichneten Temperaturen von Probe und Referenzmaterial werden solange keine Unterschiede zeigen, bis in der Probe thermodynamisch relevante Prozesse stattfinden. Bei endothermer Reaktion der Probe, z. B. Entwässerung von Tonmineralien, oder bei exothermem Reaktionsverlauf verändert sich die Temperaturdifferenz zwischen Inertsubstanz und Probe (WEST 1992).

Die STA diente der Untersuchung von Entwässerungsreaktionen an chemisch und thermisch vorbehandeltem sowie unbehandeltem Ton rf 84. Verwittertes historisches Ziegelmaterial wurde dem gegenübergestellt. Die Aufbereitung und Trocknung erfolgte wie zuvor bei der FTIR-Spektroskopie. Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Bähr durchgeführt, die Maximaltemperatur betrug  $1100^\circ\text{C}$  bei einer Aufheizrate von  $10\text{ K/min}$ . Meßatmosphäre war Luft.

## 5. Entwicklung eines neuen Verfahrens zur strukturellen Festigung von Baukeramik

### 5.1 Versuchsdurchführung

#### 5.1.1 Herstellung der Prüfkörper

Zielsetzung hierfür war es, einen niedrig gebrannten Prüfkörper zu erhalten, der das charakteristische Bild eines geschädigten, historischen Terrakotten-Gefüges aufweist. Als Ausgangsmaterial wurde der illitisch-serizitische Ton rf 84 verwendet (Angaben vgl. 4.1). Allerdings mußte dem Rohstoff noch ein glimmerhaltiger Sand zur Magerung zugegeben werden. Der Masseversatz orientiert sich an Rezepturen für Dachziegelmassen, diese ähneln im Aufbau stark den Terrakottenmassen. Der zugesetzte Sand hatte ein Größtkorn  $< 1$  mm. In Tabelle 4 sind die Korngrößenverteilung der hergestellten Rezeptur und die von WINKLER (1954) empfohlenen Toleranzgrenzen für Dachziegeltone gegenübergestellt.

<b>Korngrößenbereiche</b>	<b>Toleranzgrenzen für Dachziegeltone [M%]</b>	<b>Eigene Rezeptur [M%]</b>
$< 2 \mu\text{m}$	23 - 51	29
2 – 20 $\mu\text{m}$	10 - 47	31
$> 20 \mu\text{m}$	8 -48	40

Tab. 4: Gegenüberstellung der empfohlenen Korngrößenverteilung für Dachziegeltone und der eigenen Rezeptur.

Bezogen auf die Trockenmasse wurde den homogenisierten Gemengen 20 M% Wasser zugegeben. Die Masse wurde ausschließlich manuell aufbereitet. Eine maschinell aufbereitete grobkeramische Masse weist veränderte Porositätskenndaten gegenüber einer manuell aufbereiteten Masse auf (FREYBURG 2001) und würde deshalb von einem historischen Gefügeaufbau zu stark abweichen.

Nach vierwöchiger Lagerung des Tones in abgeschlossenen Behältern wurden die Prüfkörper (Abmessungen 14 x 7 x 3,5 cm) plastisch im Handstrichverfahren ausgeformt. Die Proben wurden 1 Woche bei Raumtemperatur im Labor zur langsamen Vortrocknung gelagert und danach bei 105 °C für 5 Tage getrocknet. Nach ausreichender Trocknung wurden sie mit einer Aufheizrate 5 K/h bis 800°C im Elektroofen gebrannt (Serie 1).

Nach dem Brand wurden die Prüfkörper mit 5 M Natriumnitratlösung getränkt. Nicht kontaminierte Referenzproben wurden zurück behalten. Die vollgetränkten

Proben wurden zunächst 6 Wochen getrocknet. Die Schädigung sollte durch eine mehrwöchige isotherme Klimawechselbelastung (20 °C) zwischen 35 r.h. und 96 r. h. in fünftägigen Wechsel erfolgen. Das Natriumnitrat wurde dem Prüfkörper anschließend durch Wannentersalzung entzogen. Das Wasser wurde hierbei jeden zweiten Tag gewechselt. Die Entsalzung wurde bis zu einer Leitfähigkeit < 40 µS/cm fortgesetzt. Da wegen der großen Probenstückzahl mehrere unterschiedliche Wannen zum Einsatz kamen, differierte die Dauer der Entsalzung zwischen 4-6 Wochen, bis der angestrebte Wert von < 40 µS/cm erreicht wurde.

Darüber hinaus wurden auch Prüfkörper (Serie 2) mit kleineren Abmessungen von 3 x 6 x 1 cm hergestellt. Aufgrund der kleineren Geometrie wurde bei dieser Rezeptur das Größtkorn auf 0,5 mm reduziert. Die prozentualen Mengenverhältnisse zwischen den jeweiligen Kornfraktionen blieben unverändert. Die Herstellung ist mit der o. a. identisch. Die Brenntemperatur wurde jedoch bei diesen Prüfkörpern variiert. Es wurden die Proben bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C gebrannt. Die Aufheizrate von 5 K/h und die Haltezeit von 2 h blieben unverändert.

### 5.1.2 Auswahl der Festiger

Bei der Entscheidung, welche Schutzstoffe für eine Modifizierung geeignet sein können, wurde gezielt variiert. So wurde im KSE-System ein metallorganisch katalysierter, überwiegend als monomeres Tetraethylsilikat vorliegender KSE (Funcosil 300) mit einem vorkondensierten, basisch katalysierten KSE (Motema 29) gegenübergestellt.

Ein drittes KSE-Produkt, Sebosil S, nimmt eine Sonderstellung ein. Ausgangspunkt bei dessen Herstellung ist Tetraethylsilikat, welches sauer mit HCl katalysiert wird. Bei einer Partikelgröße von 2-5 nm wird die Reaktion durch Zugabe von Ethanol gestoppt. Die hergestellten Partikel sind in Ethanol gelöst und bleiben ca. vier Wochen lagerstabil. Im Gegensatz zu herkömmlichen KSE-Systemen findet nach der Applikation am Bauwerk keine Hydrolysereaktion mehr statt, da die Partikel bereits kolloidal vorliegen. Nach Verdunstung des Lösemittels liegen, ähnlich wie im Falle der wässrigen Kieselsole, zunächst kolloidale Partikel vor, die sich durch Kondensationsreaktion miteinander verbrücken.

Bei den wässrigen Kieselsäuredispersionen wurden solche Produkte ausgewählt, die eine Variation in ihren Teilchengrößen aufwiesen. Weiterhin wurden Kieselsäuredispersionen verwendet, die jeweils andere Kationen zu ihrer Stabilisierung beinhalteten.

	<b>Schutzstoff</b>		<b>Gelabsch.</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Molekül- bzw. Partikelgröße</b>
<b>KSE</b>	<b>Funcosil 300</b> Remmers	zinnorganisch katalysiert, $\leq 0,5$ Di-n-butylzinn-dicarboxylat	$\approx 30\%$	$\approx 3$	Tetraethylsilikat (Monomer)
	<b>Motema 29</b> Interacryl	basisch katalysiert, mit einem Amin	$\approx 30\%$	$\approx 5$	Oligomer
	<b>Sebosil S</b> Kallies Feinchemie AG	in Ethanol gelöstes Siliciumdioxid, bei der Herstellung wurde es mit HCl sauer katalysiert	$\approx 20\%$	$\approx 5$	2-5nm (bei d. Herstellung)
<b>Kiesel- sol</b>	<b>Syton X 30</b> Kremer	kolleoidale Kieselsäure-dispersion, mit NaOH stabilisiert 0,3 %M Na <sub>2</sub> O-Gehalt	$\approx 30\%$	$\approx 10$	25- 30 nm
	<b>Levasil 200N/30%</b> H. C. Stark	kolleoidale Kieselsäure-dispersion, mit Ammoniak stabilisiert 0,2 %M NH <sub>3</sub> -Gehalt	$\approx 30\%$	$\approx 9$	15 nm
	<b>Levasil 500/15</b> H. C Stark	kolleoidale Kieselsäure-dispersion, mit NaOH stabilisiert 0,2 %M Na <sub>2</sub> O-Gehalt	$\approx 15\%$	$\approx 9$	6 nm
	<b>Betol Li 22</b> Woellner Silikat GmbH	Lithiumsilikat, SiO <sub>2</sub> ca. 23 M%, 4,5 M% Li <sub>2</sub> O-Gehalt	$\approx 23\%$	$\approx 11$	< 25 nm

Tab. 5: Ausgewählte Festiger und ihre Eigenschaften (pH-Wert-Messung bei KSE-Systemen 10 ml Schutzstoff + 0,1 ml deionisiertes Wasser).

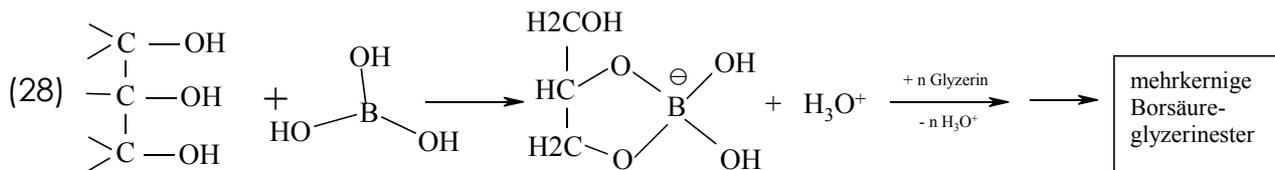
### 5.1.3 Auswahl der Additive

Ziel des alternativen Verfahrens zur Konsolidierung von Baukeramik war es, durch Additivzusatz und thermische Behandlung einen weitgehend unreaktiven, glasähnlichen Film im Porenraum zu erzeugen, der eine feste Verbindung mit der Substratoberfläche eingeht. Bei der Vorauswahl gab es deshalb drei wesentliche Kriterien, die das Additiv erfüllen mußte:

- Systemkompatibilität mit dem jeweiligen Festigersystem  
z. B. Mischbarkeit, ohne die Ausgangskomponenten zu destabilisieren
- Flußmittelwirkung zur Herabsetzung der Schmelztemperatur des SiO<sub>2</sub>-Films
- Erhöhung der Polarität des Gels zur Verbesserung elektrostatischer Wechselwirkungen mit den keramischen Oberflächen

<b>Komponente</b>	<b>Verbindung</b>	<b>Lösemittel</b>	<b>Konzentration</b>
<b>Li</b>	H <sub>3</sub> C-COOLi Lithiumacetat	Ethanol	0,5 M
<b>Na</b>	H <sub>3</sub> C-COONa Natriumacetat	Methanol	0,2 M
	NaOH	Ethanol	2 M
<b>K</b>	H <sub>3</sub> C-COOK Kaliumacetat	Ethanol	0,1 M
	KOH	Ethanol	2 M
<b>Mg</b>	(H <sub>3</sub> C-COO) <sub>2</sub> Mg Magnesiumacetat	Methanol	1 M
<b>B</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Borsäure	Glyzerin	1 M
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> *10 H <sub>2</sub> O Borax	Glyzerin	0,75 M
	B [O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> Bor-Tris-Trimethyl-siloxid	-	3,02 M
<b>Al</b>	(H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Al Al-Acetylacetonat	Ethanol	0,066 M
<b>Fe</b>	(H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Fe Fe-Acetylacetonat	Ethanol	0,056 M
<b>N</b>	H <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(OEt) <sub>3</sub> 3-Aminopropyl-triethoxysilan	-	4,15 M

Tab. 6: Ausgewählte Verbindungen zur Modifizierung von Festigern auf der Basis von KSE  
 Die Verwendung von Glycerin als Lösemittel hatte neben der guten Löslichkeit der Bor-Additive und Mischbarkeit in Ethanol, zudem noch die Eigenschaft, sich positiv bei der Trocknung von Alkoxid-Gelen auszuwirken. In der Sol-Gel-Technologie wird Glycerin für die Glasherstellung seit längerem als Trocknungshilfsmittel eingesetzt (BEIER et al. 1990). Die ursprünglich trigonal-planare Borsäure ( $H_3BO_3$ ) bildet in Gegenwart von Glycerin oder anderen mehrwertigen Alkoholen tetraedrisch koordinierte Borsäureester bzw. Halbestere als Vorstufen aus.



Zur Modifizierung der wäßrigen Kieselsäuredispersionen wurden folgende Additive ausgewählt:

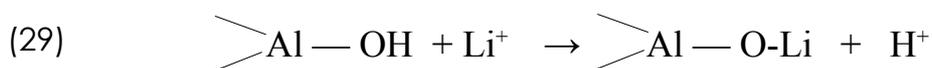
Komponente	Verbindung	Lösemittel	Konzentration
<b>Li</b>	LiOH	Wasser	2 M
<b>Na</b>	NaOH	Wasser	5 M
<b>K</b>	KOH	Wasser	5M
<b>Bi</b>	Wismut-(III)-citrat [(O <sub>2</sub> C)CH <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> )(OH)CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> )Bi]	Ammoniak (25%)	0,5 M
<b>B</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Borsäure	Glycerin	1 M
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> *10 H <sub>2</sub> O Borax	Glycerin	0,75 M
<b>NH<sub>3</sub></b>	NH <sub>3</sub> Ammoniak	Wasser	1,34 M
	(CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> Tetraethylammoniumhydroxid	Wasser	1,35 M
	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> Tetrapropylammoniumhydroxid	Wasser	1,23 M
	N <sup>+</sup> [CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH)	Wasser	1,54 M

Tab. 7: Ausgewählte Verbindungen zur Modifizierung von wäßrigen Kieselsäuredispersionen

Wismut-(III)-citrat wurde ausgewählt, weil es sehr ähnliche Flußmitteleigenschaften wie Blei-Komponenten im Glas besitzt. Der Vorteil von Wismut-Verbindungen ist ihre geringe Toxizität gegenüber bleihaltigen Substanzen. Wismut-(III)-citrat kann im Gegensatz zu anderen Wismut-Verbindungen gut in Ammoniak komplexiert werden und so ohne Probleme als basisches Additiv in die wäßrige Kieselsäuredispersion gegeben werden.

Alkylierte-Ammoniumhydroxide gehören ähnlich wie Alkalihydroxide zu den starken Basen und wirken sehr polarisierend auf die negativ geladenen Silikatbaugruppen im Kieselgel. Durch die Erhöhung der positiven Ladung in der Kieselsäuredispersion verkleinern sich die Teilchengrößen und zeigen dann ein besseres Penetrationsverhalten für die strukturelle Festigung von feinporösen baukeramischen Material. Der große Vorteil von Alkyl-Ammoniumhydroxiden gegenüber den Alkalihydroxiden liegt in ihrem thermischen Abbau. Hohe Alkaligehalte im ausgehärteten Kieselgel können bei späterer Bewitterung am Bauwerk mobilisiert und umverfrachtet werden. Die ausgelaugten Alkaliionen können unter Bildung von bauschädlichen Alkalisulfaten oder -carbonaten zu erneuter Schädigung des historischen Bestands führen.

Besonders vielversprechend wurde die Zugabe von Li- und B- Komponenten bei der Modifizierung der Festiger eingeschätzt. Beide besitzen hervorragende Eigenschaften als Flußmittel zum Herabsetzen der Schmelztemperatur eines Glases. Ferner wurde von beiden Komponenten durch Polarisierung des entstehenden Gels eine intensivere Wechselwirkung mit dem keramischen Scherben erwartet. ECKSTEIN et al. (1970) konnten darüber hinaus belegen, daß bei der Bestimmung der Kationenaustauschkapazität an verschiedenen Tonen mit LiCl/Lithiumacetatlösungen mehr Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> ausgetauscht wird als mit einer vergleichbaren Ammoniumacetatlösung. Sie stellten weiterhin fest, daß die selektive Sorption von Li<sup>+</sup> vorrangig an amorphen Silikaten und Randbereichen von aufgebrochenen Bindungen stattfindet. Sie gehen ferner davon aus, daß an den Randbereichen des Tonminerals die am Al-Atom gebundenen Hydroxylgruppen durch eine nukleophile Substitution durch Li<sup>+</sup> ersetzt werden, d. h.; es bilden sich kovalente Al-O-Li-Bindungen:



Aufgrund dieser Resultate wurde die Zugabe von Lithiumadditiven als besonders geeignet zur Festigung von niedriggebranntem und gleichzeitig von tonmineral(relikt)haltigem baukeramischen Gefüge eingeschätzt.

Für Bor werden in der Literatur ähnliche Phänomene beschrieben. Die Fixierung von Bor, besonders an illitischen Tonen, ist seit langem bekannt. COUCH & GRIM (1968) untersuchten den Mechanismus der Borfixierung an verschiedenen illitischen Tonen näher. Sie folgerten aus ihren Ergebnissen, daß es sich um eine zweistufige

Reaktion des Bors mit dem Tonmineral handelt:

Eine schnelle chemische Adsorption von tetraedrischem  $B(OH)_4^-$  an den faserigen Rändern der Illitplättchen folgt eine langsame Diffusion des Bors in das Tetraedergerüst des Illits.

Vor allem die Eigenschaft der schnellen Adsorption des Bors an den Rändern des Illits könnte sich sehr positiv bei der Anbindung eines borhaltigen Gels im Gefüge auswirken.

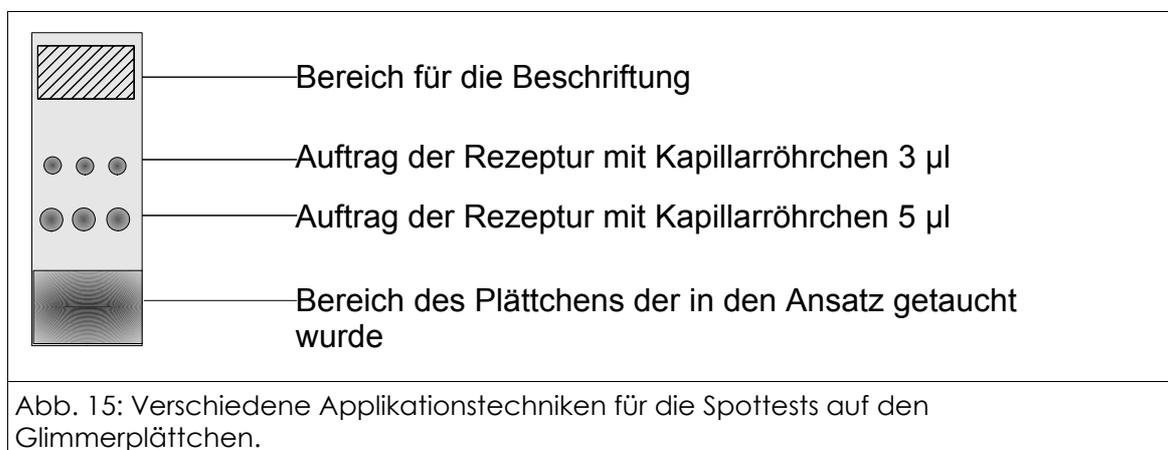
Sebosil S ist ein labiles kolloidales System. Eine Zugabe von Additiven schied bei diesem Festiger daher aus.

### 5.1.4 Vorversuche zur strukturellen Festigung

Ziel der Vorversuche war es, aus einer breiten Auswahl von Additiven durch „Spotttests“ Favoritenrezepturen für die später vorgesehene strukturelle Festigung an den geschädigten Prüfkörpern zu ermitteln. Hierbei wurden die Rezepturen überprüft auf:

- Filmbildungseigenschaften der modifizierten Festiger
- Eindringverhalten in das poröse, baukeramische Material
- Stabilität der Mischung nach mehrtägiger Standzeit

Zur Überprüfung dieser Eigenschaften wurden Ansätze von jeweils 10 ml auf dem Magnetrührer hergestellt. Die Gelabscheiderate variierte dabei zwischen 10-30 %. Zur Überprüfung der filmbildenden Eigenschaften wurden die Mischungen auf (1 x 3 cm) Glimmerplättchen mit unterschiedlichen Methoden aufgebracht. In Abbildung 14 ist die Art dieser Applikation beschrieben.



Von jeder Rezeptur wurden zwei Plättchen auf diese Weise präpariert. Nach dreitägiger Trocknung bei 75 % r. h. und Raumtemperatur wurde jeweils ein Plättchen der jeweiligen Mischung thermisch behandelt. Nach vorheriger Auslotung verschiedener Prozesstemperaturen wurden die behandelten Glimmerplättchen bei 500°C thermisch nachbehandelt (Aufheizrate von 150 K/h, Haltezeit 8 h).

Zur Beurteilung des Penetrationsverhaltens der unterschiedlichen Rezepturen wurde ein vorgeschädigter baukeramischer Prüfkörper (vgl. 5.1.2) mit jeweils 0,1 ml des betreffenden Ansatzes benetzt. So konnte Eindringverhalten, Glanzbildung oder Farbveränderung beobachtet und bewertet werden.

Die Stabilität bei längerer Standzeit (im verschlossenen Gefäß) erfolgte durch optische Kontrolle. Als ungünstig wurden Entmischungserscheinungen sowie nach wenigen Tagen bereits erstarrtes Gel beurteilt.

An den vorausgewählten Rezepturen wurde über Gel-Aushärtungsversuche in Petrischalen der Einfluß des Additivs auf den Reaktionsverlauf beobachtet. Dafür wurden je 10 ml des modifizierten Schutzstoffes in eine Petrischale mit 8 cm Durchmesser gefüllt.

### 5.1.5 Alternatives Verfahren zur strukturellen Festigung

Die aussichtsreichsten Rezepturen wurden für die strukturelle Festigung an den vorgeschädigten Niedrigbrand-Prüfkörpern erprobt. Im Gegensatz zu den bisher verfolgten Ansätzen wurde in dieser Versuchsreihe ein zweistufiger Konsolidierungsprozeß durchgeführt: Nach 24-stündiger kapillarer Absorption des Festigungsmittels wurden die Prüfkörper 4 Wochen bei 75% r. h. und Raumtemperatur ausgelagert. Danach wurde ein Teil bei einer Brenntemperatur von 500°C thermisch nachbehandelt. Die Aufheizrate betrug 100K/h, die Temperatur von 500° wurde 12 h gehalten. Ziel war es, im Gegensatz zur Kaltherärtung, das Gel in einen wasserfreien, weitgehend unreaktiven und glasähnlichen Film umzusetzen. Von der thermischen Nachbehandlung wurde daher eine höhere Langzeitstabilität erwartet. Kalt aushärtende Systeme vom Typ Kieselsäureestergel o. ä. unterliegen nämlich auch noch Jahre nach der Behandlung strukturellen Änderungen wie Schrumpfung durch Wasserabgabe (SATTLER 1992).

Folgende Rezepturen kamen zu Einsatz:

<b>Funcosil 300</b>	<b>Gelabscheiderate</b>	<b>Additiv</b>
<b>Func</b>	10%, 20%, 30%	-
<b>F P 1</b>	20%	1,25 Mol% 3- Aminopropylsilan
<b>F P 2</b>	20%	2,5 Mol% 3-Aminopropylsilan
<b>F 11</b>	20 %	0,5 Mol% Lithiumacetat/Ethanol
<b>F M 6</b>	20%	3 Mol% Bor-Tris-Trimethylsiloxid
<b>Motema 29</b>		
<b>Mot</b>	10%, 20%, 30%	-
<b>M P 1</b>	20%	1,25 Mol% 3-Aminopropylethoxysilan
<b>M P 2</b>	20%	2,5 Mol% 3-Aminopropylethoxysilan
<b>M 6</b>	20%	3 Mol% Bor-Tris-Trimethylsiloxid
<b>M 36</b>	20%	2 Mol% Natriumacetat/Methanol 2 Mol% Borsäure/Glyzerin
<b>M 38</b>	20%	3 Mol% Borsäure/Glyzerin
<b>M 39</b>	20%	2 Mol Natriumtetraborat/Glyzerin

Tab. 8: Ausgewählte Rezepturen modifizierter KSE-Schutzstoffe

Zur Herabsetzung der Gelabscheiderate wurden die Ausgangsprodukte mit Ethanol gemischt.

Bei den wäßrigen Kieselsäuredispersionen mußte die Gelabscheiderate durch Verdünnung auf 10% reduziert werden, da sie in den Vorversuchen bei gleicher Gelabscheiderate ein schlechteres Penetrationsverhalten zeigten. Folgende Rezepturen wurden für die strukturelle Festigung ausgewählt:

Kieselzol	Produkt	Gelabscheide- rate	Additiv	Lösemittel
<b>S 30</b>	Syton X 30	10%	3 Mol% TBAH 1 Mol% Borsäure/ Glyzerin	Wasser/Ethanol (1:1)
<b>S 17</b>	Syton X 30/ Betol Li 22 (2:1)	10%	-	Wasser
<b>L 18</b>	Levasil 500/15	10%	3 Mol% TBAH	Wasser/Ethanol (1:1)

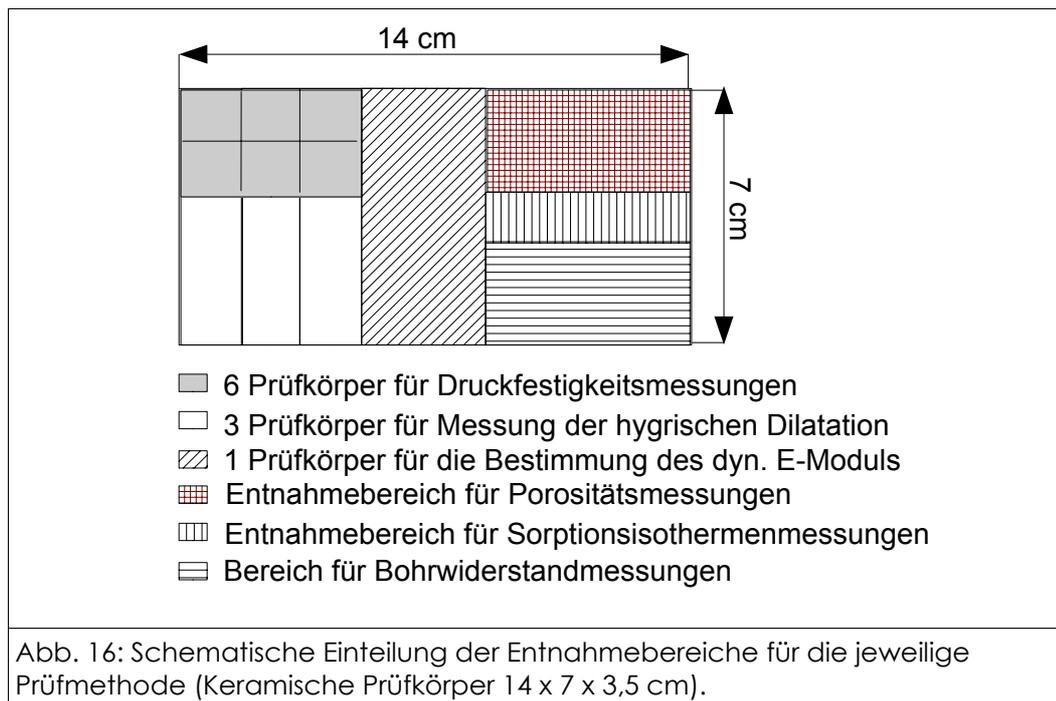
Tab. 9: Ausgewählte Rezepturen modifizierter wäßriger Kieselsäuredispersionen

## 5.2 Analytische Methoden zur Charakterisierung der eingesetzten Prüfkörper

Zur Charakterisierung der unbehandelten sowie geschädigten Prüfkörper (Serie 1) wurden folgende Untersuchungsmethoden eingesetzt: Quecksilberdruckporosimetrie, Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten, REM Untersuchungen sowie BET-Messungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. An den unbehandelten Prüfkörpern mit den kleineren Abmessungen (Serie 2) wurde zusätzlich die hygrische Dilatation gemessen.

## 5.3 Formatierung keramischer Prüfkörper

Da an den Proben (Serie 1) zur Beurteilung des Konservierungserfolgs verschiedene physikalische Prüfmethode zum Einsatz kamen, mußten die Proben geteilt werden. Nach abgeschlossener Konsolidierung und Aushärtung wurden die Prüfkörper mit einer dafür ausgelegten Steinsäge formatiert. Abbildung 15 zeigt die Prüfkörperentnahmestellen für die jeweilige Prüfmethode.



## 5.4 Analytische Methoden zur Kontrolle des Konservierungserfolgs

### 5.4.1 Untersuchungen an den Schutzstoffen

Die modifizierten Festiger wurden FTIR-spektroskopisch untersucht. Die frischen nichtwäßrigen Lösungen wurden zwischen zwei NaCl-Platten dünn aufgebracht und mittels Filmtechnik vermessen.

Die erstarrten Gele wurden als KBr Preßlinge (vgl. Abschnitt 4.2.3) analysiert. Die ausgehärteten und teilweise thermisch nachbehandelten Gele wurden im REM untersucht. Ferner wurden Adsorptionsisothermen gemessen.

### 5.4.2 Ultraschall-Verfahren

Ein klassisches Verfahren der zerstörungsfreien Prüfmethode in den Werkstoffwissenschaften ist die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit durch die Messung der Ultraschalllaufzeit durch einen Festkörper. Das Impuls-Laufzeit- oder auch Durchschallungsverfahren beruht auf einem einfachen Meßprinzip, die Auswertung erfolgt auf der Grundlage des linearen Zusammenhangs zwischen Entfernung  $s$ , Zeit  $t$  und Geschwindigkeit.

$$(30) \quad v = s/t$$

Ein Ultraschallimpuls wird in das Bauteil gesendet und auf der gegenüberliegenden Seite der ankommende Impuls registriert. Für die Ultraschalllaufzeitmessung wird häufig die Geschwindigkeit der Longitudinalwelle bestimmt, da diese die höchste Ausbreitungsgeschwindigkeit der elastischen Wellen besitzt und damit einen gut auszumessenden Schwingungseinsatz liefert (RENTSCH & KROMPHOLZ 1963).

Schallwellen durchlaufen die Materie mit jeweils unterschiedlicher Geschwindigkeit. Diese ist um so höher, je dichter das Material ist. Die Schallgeschwindigkeit in Luft beträgt ca. 0,3 km/s, diejenige von einem hochgebrannten Ziegel 2,3–3,5 km/s. Ein kompaktes Gefüge leitet den Schall rascher als ein poröses oder durch Verwitterungsprozesse aufgelockerter Materialverbund (Umwegfaktor). Bei Feststoffen besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zu deren Druckfestigkeit, ebenso wie zur Biegezugfestigkeit und zum E-Modul. Änderungen der Festigkeit innerhalb eines Materials äußern sich auch in Änderungen der Ultraschallgeschwindigkeit.

Die Ultraschalllaufzeitmessung erfolgte an Referenzmaterialien, behandelten, kaltausgehärteten und thermisch nachbehandelten Prüfkörpern. Die Proben wurden an drei Punkten der Länge nach vermessen. Für das Durchschallungsverfahren wurde ohne Kopplungsmittel gearbeitet. Gemessen wurde mit einem Fluke 99B Scopemeter Series II 100MHz der Firma Geotron. Die Messungen wurden mit 46 kHz Messköpfen durchgeführt.

### 5.4.3 Ermittlung des dynamischen E-Moduls

Für die Bestimmung des dynamischen E-Moduls kann das gleiche Ultraschallgerät verwendet werden, allerdings werden andere Meßköpfe für dieses Verfahren benötigt (Dehnwellenprüfköpfe 2-100 kHz). Das Dehnwellen-Meßverfahren nutzt die Dehnwelleneigenschwingung in Verbindung mit einer Impulsdurchschallung zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften von mineralischen Werkstoffen. Das Meßprinzip ist die frequenzseitig breitbandige Impulserregung des Prüfkörpers. In dieser Untersuchung wurde ein Gerät benutzt, das den dynamischen E-Modul durch der Messung der Resonanzfrequenz  $f_D$  bestimmt (KROMPHOLZ 1999). Der dynamische E-Modul kann nach der Gleichung (31) berechnet werden:

$$(31) \quad E = 4 \cdot l_z^2 \cdot f_D^2 \cdot \rho \quad [\text{kN/mm}^2 = \text{Gpa}]$$

E = dynamischer E-Modul

$l_z$  = Länge der Meßstrecke

$f_D$  = Resonanzfrequenz

$\rho$  = Dichte des Festkörpers

Da ohne Kopplungsmittel gearbeitet wird, sollte die Probe für diese Messung in einer Vorrichtung mit definiertem Andruck eingespannt werden. Weiterhin ist die Prüfkörpergeometrie für diese Untersuchung sehr wesentlich. Die Proben müssen eine kreisförmige oder quadratische Grundfläche besitzen. Die Länge des

Prüfkörpers sollte zur Kantenlänge ein Verhältnis von mindestens 2:1 bis 4:1 besitzen. Die E-Modulmessungen wurden an wenigen Favoritensystemen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden an dem Gerät Fluke 99B Scopemeter Series II 100MHz der Firma Geotron vorgenommen. Das Gerät wurde für die Messung mit Dehnwellenprüfköpfen 2-100 kHz ausgestattet.

#### 5.4.4 Druckfestigkeitsmessungen

Die Druckfestigkeit gehört neben der Rohdichtebestimmung nach DIN/EN 105 zu den beiden üblicherweise geforderten bauphysikalischen Meßgrößen zur Güteüberwachung bei der Ziegelherstellung. Der Meßaufbau beruht auf zwei Druckplatten, die den planparallelen Prüfkörper auf Druck belasten. Die Druckfestigkeit errechnet sich aus der Grundfläche des Körpers und der benötigten Kraft, die zum Bruch des Prüfkörpers führt.

$$(32) \quad \sigma = F/A \quad [\text{N/mm}^2 = \text{MPa}]$$

$\sigma$  = Druckfestigkeit  
 $F$  = Kraft  
 $A$  = Grundfläche des Prüfkörpers

Hat die Querverformung die für diesen Stoff kritische Dehnung erreicht oder die Querspannung überschritten, tritt der Bruch des Gefüges ein. Deshalb ist die vorrangige Ursache für das Versagen eines Festkörpers auf Druck das Überschreiten seiner Zugfestigkeit quer zur Belastungsrichtung (KOCHER 2004). Die Messung wurde an einer Druckfestigkeitsprüfmaschine der Firma Brüstle durchgeführt. Die Abmessungen der Prüfkörper waren 1,3 x 1,3 x 3,5 cm. Die dabei erzielten Werte können nicht unmittelbar mit Standardwerten verglichen werden, da eine abweichende Prüfkörpergeometrie (übliche Maße in der Baudenkmalpflege sind Würfel mit einer Kantenlänge von 5 cm oder Zylinder) verwendet wurde. Nach WESCHE (1981) führen Würfel (5 x 5 x 5 cm) zu ca. 40 % höheren Festigkeitswerten gegenüber Prismen ( 5 x 5 x 15 cm). Ein weiterer Einflußfaktor ist die Kantenlänge des Würfels: ab einer Kantenlänge von 25 cm variieren die Druckfestigkeitswerte zwischen einem Würfel und einem Prisma bzw. Zylinder (Verhältnis Höhe zu Durchmesser ~ 2) kaum mehr (KOCHER 2004). Es ist deshalb zu erwarten, daß die Druckfestigkeitswerte gegenüber Kennwerten in anderen Arbeiten mit Standardprüfkörperabmessungen (5 x 5 x 5 cm) niedriger sind.

#### 5.4.5 Messung der Bohrhärte

Die zerstörungsarme Prüfmethode der Bohrwiderstandsmessung (LEONHARDT et. al. 1991) basiert auf der Messung des gesteinestiefenabhängigen Widerstandes beim Bohren eines 3 mm-Bohrloches mit konstanter Andrucklast und konstanter

Leistung. Es ist dadurch möglich, Informationen über den Grad der Entfestigung in verschiedenen Tiefenbereichen des Gesteins zu erhalten. Ebenso läßt sich der Erfolg einer Konsolidierungsmaßnahme im Vergleich mit dem unbehandelten Material feststellen. Die proportionale Meßgröße zum Widerstand ist die reziproke Bohrfortschrittsgeschwindigkeit [s/mm]. Die Zeit, die zum Bohren einer bestimmten Tiefe benötigt wird, entspricht der Steigung im Aufzeichnungsdiagramm (Weg-Zeit-Funktion). Das Auftragen der reziproken Bohrfortschrittsgeschwindigkeit gegen die Gesteinstiefe ergibt dann das Bohrwiderstandstiefenprofil (WENDLER & SATTLER 1996).

Für die Untersuchung stand ein Gerät (Durabo), das am Fraunhofer-Institut für Bauphysik entwickelt wurde, zur Verfügung. Der Andruck wurde zwischen 2 kg und 3 kg variiert. Die Messungen erfolgten an unbehandelten, kaltausgehärteten Proben sowie an thermisch nachbehandelten Proben.

#### 5.4.6 Bestimmung der Porosität

Die Porosität gibt das prozentuale Verhältnis der offenen Poren eines Festkörpers wieder. Nach der Bestimmung des Trockengewichts werden die Prüfkörper 24 h unter Wasser im Vakuum gelagert. Danach wird ihr Gewicht naß an Luft und unter Wasser bestimmt (Auftriebsmethode). Dadurch kann die offene Porosität und Rohdichte der Probe bestimmt werden (DIN EN 993-1).

Rohdichte:

$$(33) \quad \rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} * \rho_{liq}$$

$m_1$  = Masse des getrockneten Prüfkörpers[g]  
 $m_2$  = scheinbare Masse des Probekörpers unter Wasser [g]  
 $m_3$  = Masse des getränkten Prüfkörpers [g]  
 $\rho_b$  = Rohdichte [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\rho_{liq}$  = Dichte der Tränkflüssigkeit [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\pi_a$  = Offene Porosität [%]

Offene Porosität:

$$(34) \quad \pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} * 100$$

### 5.4.7 Hygrische Dilatation

Ein Material wird als quellfähig bezeichnet, wenn der Prüfkörper sich bei steigendem Stoffeuchtegehalt ausdehnt. Zieht sich der Werkstoff durch eine Abnahme der Umgebungsfeuchte zusammen, wird dies als Schwinden bezeichnet. Diese Prozesse, auch als hygrische Dilatation bezeichnet, können an mineralischen Baustoffen schadensauslösend sein. Die Feuchte-Dehnfunktion beschreibt die Längenänderung eines Werkstoffes in Abhängigkeit von seiner Stoffeuchte. Bei der Verwitterung von tonigen Sandsteinen führt eine zyklische Wechselbelastung von Trocken- und Feuchteperioden zu einer Zerstörung des Gefüges (SNETHLAGE & WENDLER 1997). Deshalb wurde diese Meßmethode auch hier als wichtiger Kennwert zur Beurteilung des Konservierungserfolgs eingestuft. Eine Reduzierung der hygrischen Dilatation würde eine geringere mechanische Belastung des Gefüges bedeuten und somit zu einer längeren Langzeitstabilität führen. In Abbildung 16 ist die Meßvorrichtung für die Bestimmung der hygrischen Längenänderung dargestellt.

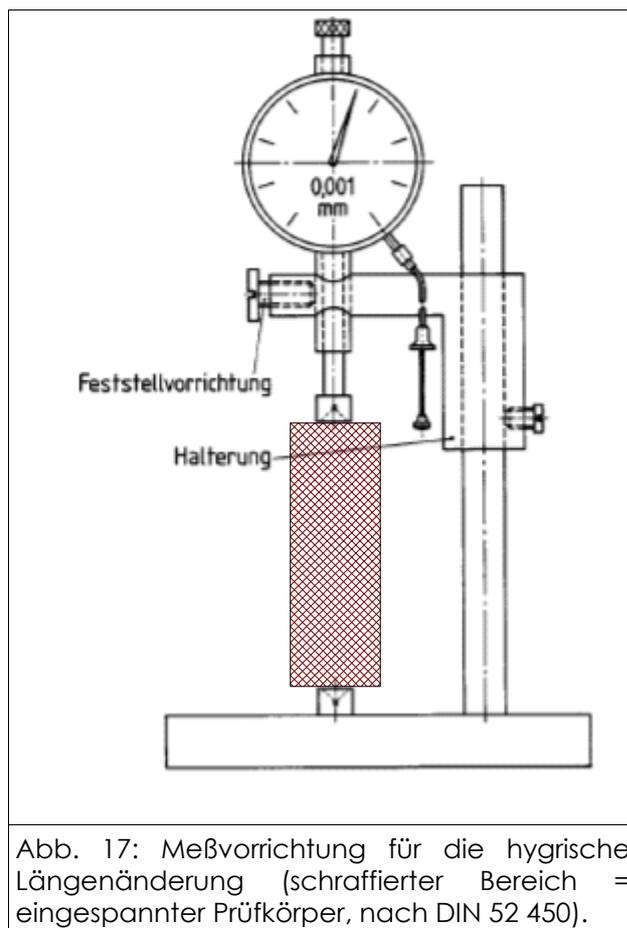


Abb. 17: Meßvorrichtung für die hygrische Längenänderung (schraffierter Bereich = eingespannter Prüfkörper, nach DIN 52 450).

Für diese Untersuchungen wurden die Proben 48 Stunden unter Wasser gelagert.

#### 5.4.8 Adsorptionsisothermen

Die Prüfkörper wurden bei 50°C nach dem Formatieren für 4 h ausgeheizt. Im Anschluß daran wurden sie hierfür zunächst bis zur Gewichtskonstanz unter Trockengel ausgelagert. Daraufhin erfolgte jeweils eine Lagerung bis zur Gewichtskonstanz bei unterschiedlichen Luftfeuchten in aufsteigender Reihenfolge: 12%, 35%, 58%, 85% und 96 % r. h. (vgl. Abschnitt 4.3.5).

#### 5.4.9 REM-Untersuchungen an gefestigten Gefügen

An behandelten und unbehandelten Proben wurden REM-Untersuchungen durchgeführt (Probenpräparation wie in 4.3.3 beschrieben).

## V Ergebnisse

### 6. Veränderungen der Eigenschaften von Tonpulverpräparaten und historischem baukeramischen Material in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

#### 6.1 Veränderung der Partikelgrößen

Unterschiedlich hoch gebrannter Ton rf 84 wurde durch Sedimentationsanalyse untersucht. Die Tone wurden nach dem Brennprozess in Wasser dispergiert und durch Sedimentation im Atterbergzylinder die  $< 2 \mu\text{m}$  Fraktion abgetrennt. Ziel dieser Untersuchung war es, das Kornwachstum eines illitisch-serizitischen Tones bei steigender Brenntemperatur zu quantifizieren. Die Tonpulverpräparate blieben bis zu einer Brenntemperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pulverförmig. Bei Überschreitung dieser Temperatur verfestigte sich das Tonpulver im Tiegel. Es konnte ohne mechanische Einwirkung nicht aus dem Behälter entfernt werden, deshalb wurde die Fraktionierung der Präparate nur bis zu einer Brenntemperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

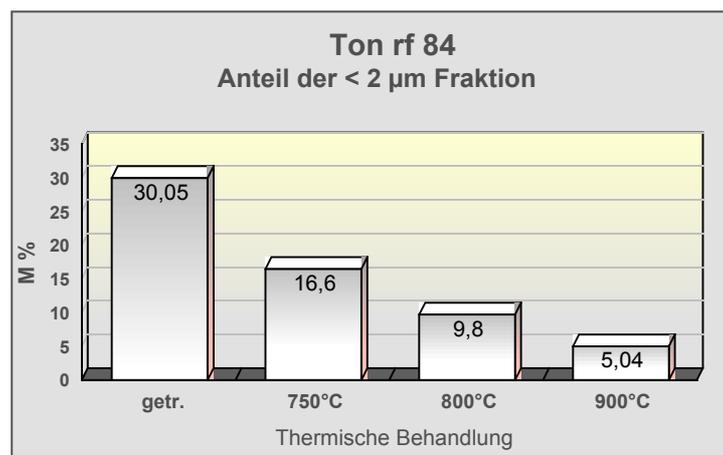


Abb. 18: Anteil der „Tonfraktion“  $< 2 \mu\text{m}$  bei thermisch unterschiedlich behandeltem Ton rf 84.

Erwartungsgemäß nimmt die Fraktion  $< 2 \mu\text{m}$  bei höher gebrannten Tönen ab. Bis  $900^\circ\text{C}$  reduziert sich diese von 30% (getrockneter Ton rf 84) auf 5%. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Absenkung der  $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion einer Reduzierung der angreifbaren Mineralgrenzflächen gleichkommt und daher eine höhere Langzeitstabilität bei höherer Brenntemperatur erreicht wird.

Die quantitative Fraktionierung der historischen Ziegel zeigte dagegen kein eindeutiges Ergebnis. Eine Beziehung zwischen der gefundenen Menge an „Tonfraktion“  $< 2 \mu\text{m}$  und der Stabilität des Ziegels konnte nicht getroffen werden.

## 6.2 Mobilisierbarkeit von Fe in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

Bei der Bildung des grobkeramischen Scherbens während des Brandes ist bei kalkarmen, illitisch-serizitischen Tonen die Glasphasenbildung nach dem Gitterzerfall der wesentliche Einflußfaktor zur Verfestigung des Scherbens. Mit der Glasphasenbildung werden auch Begleitminerale wie Eisenoxide im keramischen Gefüge fixiert. Im folgenden wurde die Mobilisierbarkeit von Eisenoxiden aus getrocknetem und unterschiedlich hoch gebranntem Ton rf 84 mit der Natriumdithionit-Methode überprüft.



Abb. 19: Gegenüberstellung unterschiedlich thermisch behandelter Tonpulverpräparate, Ton rf 84, < 2 µm fraktioniert.

Deutlich ist erkennbar, daß bei zunehmender Brenntemperatur weniger Eisenoxid aus dem Ton entfernt wird. Bei einer Brenntemperatur von 1000 °C (nicht dargestellt) zeigte das gebrannte und anschließend mit der Natriumdithionit-Methode behandelte Tonpulverpräparat keinerlei Farbunterschied zum unbehandelten Ausgangsmaterial. Selbst bei Variation der Reaktionsparameter, z.B. durch Erhöhung von Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Konzentration, konnte kein Farbumschlag erzielt werden.

Mit der Natriumdithionit-Methode können grundsätzlich aus folgenden Eisenverbindungen die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen herausgelöst und reduziert werden: Eisen in Silikaten, Ilmenit, Magnetit und gut kristallisierter Hämatit (LAGALY und KÖSTER 1996, BORGGÅRD 1988).

Beim oxidierenden Brennen von eisenhaltigen und gleichzeitig kalkarmen Tonen bildet sich während des Brandes Hämatit (VOSKULI et al. 1959, LETSCH & NOLL

1983, MAGGETTI & RADCZEWSKI (1975). Bei höheren Temperaturen werden durch Rekristallisationsvorgänge während des Abkühlens Hämatitkristallite in der Glasphase ausgeschieden (FISCHER, 1983). Wird dies auf die Probenserie der gebrannten Tone (rf 84) übertragen, so wird die Eisenoxidentfernung bei steigender Brenntemperatur gehemmt durch die gleichzeitige Zunahme von Glasphase. Vermutlich entsteht durch eutektische Prozesse nach dem Gitterzerfall des Illits ab ca. 900°C vermehrt Glasphase. Die Hämatitkristalle sind in der Glasmatrix völlig eingeschlossen und können daher nicht durch die Natriumdithionit-Methode angegriffen werden.

Bei allen optisch intakten Ziegeln konnte durch die naßchemische Vorbehandlung das Eisenoxid nicht reduziert werden. Bei allen geschädigten Ziegelproben wurde dagegen schon nach kurzer Zeit (einige Stunden) eine eindeutige „Entfärbung“ der Substanz beobachtet. Abbildung 20 stellt eine chemisch behandelte einer unbehandelten, unzerkleinerten Ziegelprobe gegenüber:



Abb. 20: Gegenüberstellung einer unbehandelten und einer chemisch behandelten Probe aus historischem Ziegelmaterial (Probe LAT ZG 1, Landshut, Burg Trausnitz).

Selbst an unzerkleinerten, geschädigten Proben konnte ein deutlicher Farbumschlag erzielt werden (siehe. Abb. 20). Die Gefügestruktur wirkt nach der Behandlung offen- und großporiger. Der Farbumschlag bei verwittertem historischem Material erfolgte wesentlich schneller als an den unverwitterten Tonpulverpräparaten, welche bei 800 °C gebrannt waren.

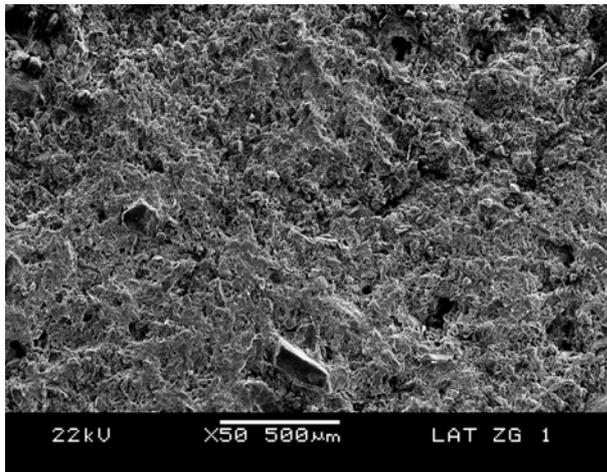


Abb. 21a: Gefügemorphologie eines geschädigten historischen Ziegels (LAT ZG 1). Die Probe ist unbehandelt.

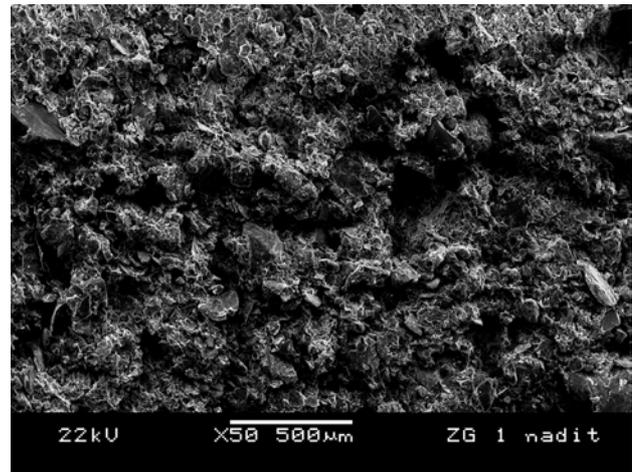


Abb. 21b: Gefügemorphologie eines geschädigten historischen Ziegels (LAT ZG 1). Die Probe wurde mit der Natriumdithionit-Methode naßchemisch behandelt

Ein Vergleich des behandelten mit dem unbehandelten (Abb. 21) baukeramischen Gefüge durch Rasterelektronenmikroskopie zeigt eine deutliche höhere Offenporigkeit nach der Behandlung. Nach der Entfernung des Eisenoxids wirkt die Ziegelmatrix des geschädigten Ziegels (LAT ZG 1) stark gelockert und aufgeraut. Die Detailaufnahme in Abbildung 22a/b bestätigt, daß der Scherben kaum Glasphase enthält und somit Fe-Verbindungen gut mobilisierbar sind.

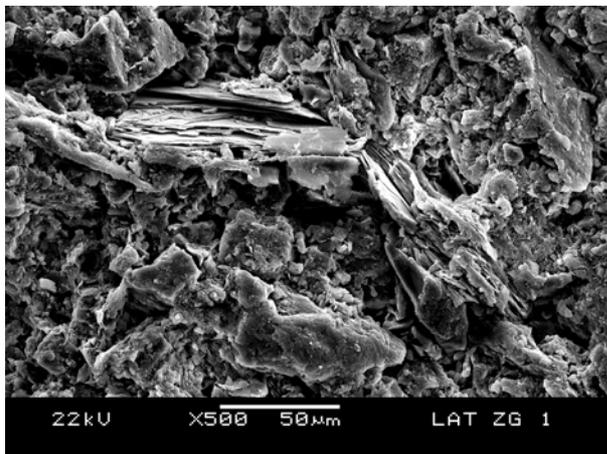


Abb. 22a: Gefügemorphologie eines geschädigten historischen Ziegels (LAT ZG 1), Detailaufnahme. Die Probe ist unbehandelt.

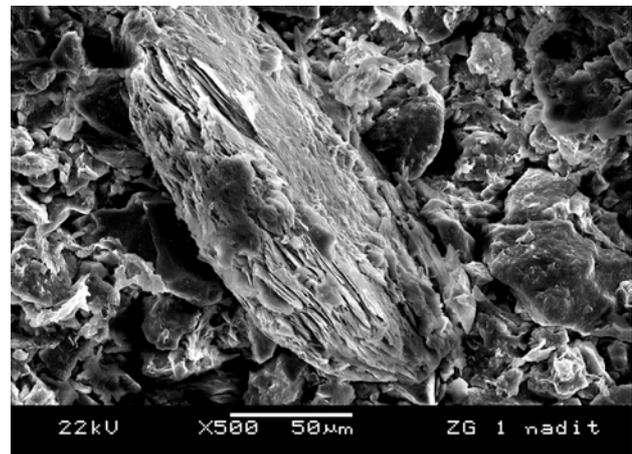


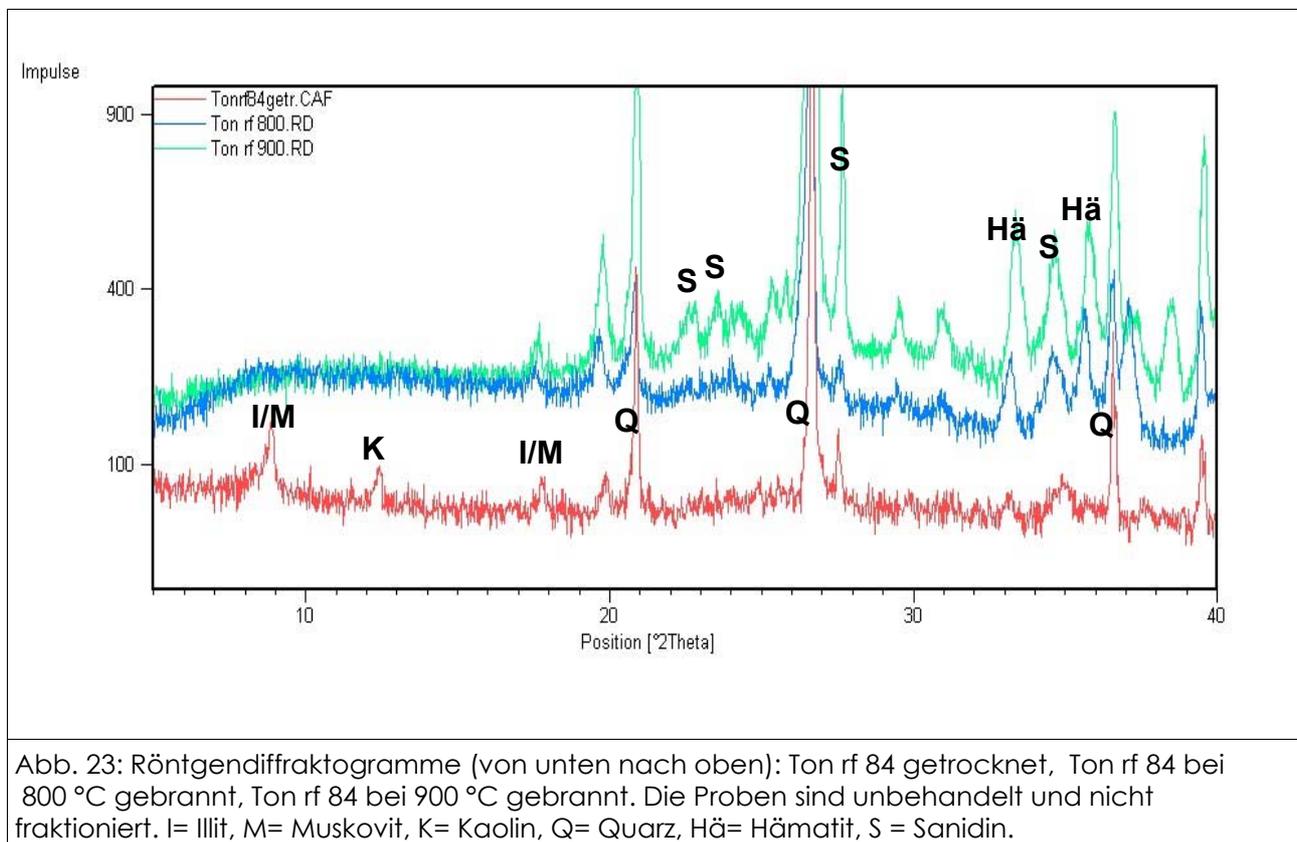
Abb. 22b: Gefügemorphologie eines geschädigten historischen Ziegels (LAT ZG 1), Detailaufnahme. Die Probe wurde mit der Natriumdithionit-Methode naßchemisch behandelt

Die freiliegenden Glimmerpakete des Gefüges sind ein klares Indiz für eine unzureichende Brenntemperatur bei der Herstellung des Ziegels.

## 6.3 Identifizierung von wasserhaltigen Meta-Phasen in gebrannten Tonen und historischem Ziegelmaterial

### 6.3.1 Röntgendiffraktometrie

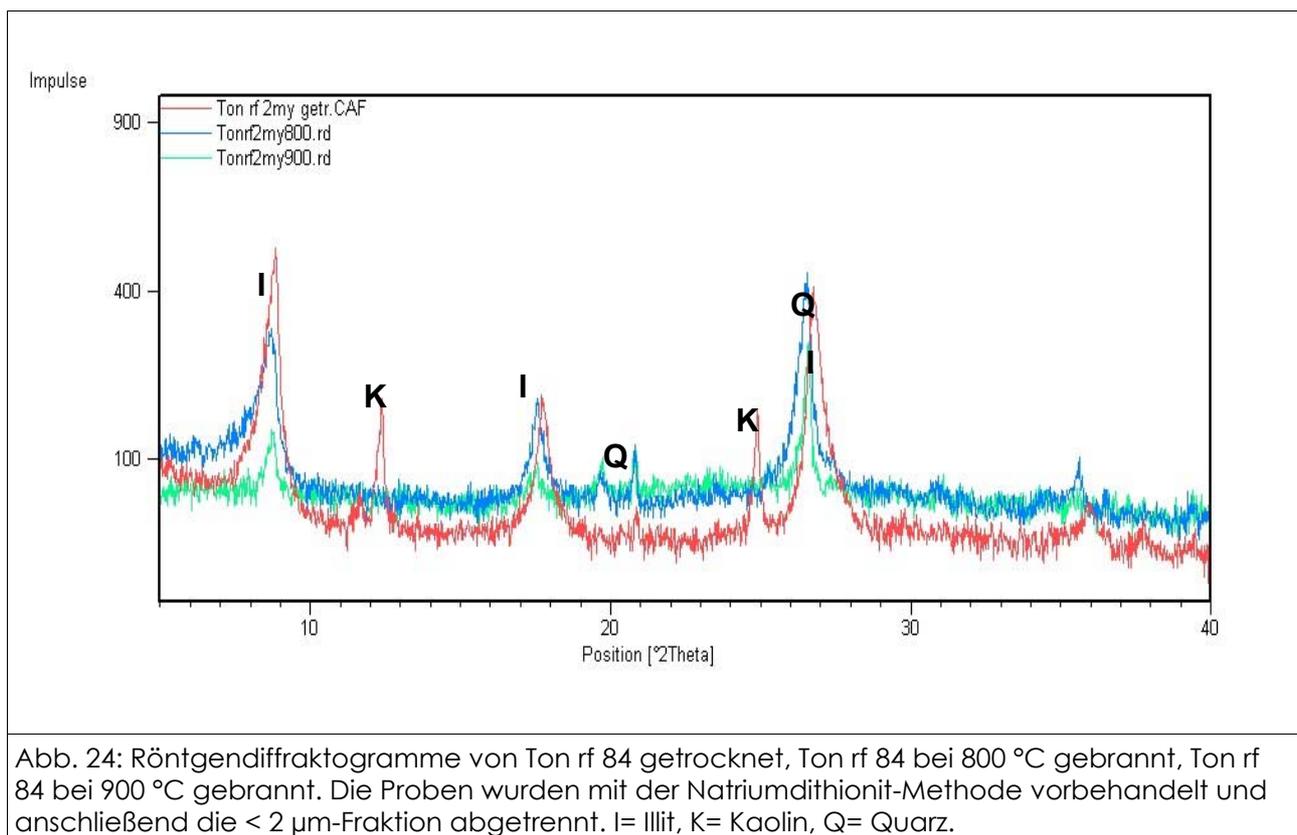
Die Identifizierung der Mineralphasen an historischem baukeramischen Material wird häufig mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Diese Methode ist besonders für die Charakterisierung von Mineralneubildungen, die während des keramischen Brandes gebildet wurden, wichtig. Die Messung wird meist an einer zerkleinerten Probe vorgenommen. Das Pulverpräparat wird hierbei zur Messung in einer flachen zylindrischen Form verdichtet. Eine Fraktionierung bzw. chemische Aufbereitung unterbleibt in diesem Falle. In Abbildung 23 sind Messungen an unterschiedlich hoch gebranntem Ton rf 84 dargestellt.



Die Tonminerale sind im getrockneten Präparat zwar detektierbar, können jedoch nicht genau zugeordnet werden. Die Illit- und Muskovit-Reflexe lassen sich nur trennen, wenn zuvor eine Fraktionierung der Probe durchgeführt wurde. Glimmerabkömmlinge werden, gemäß der international festgelegten Obergrenze der Tonfraktion ( $< 2 \mu\text{m}$ ) als Illit bezeichnet (TRIBUTH 1991). Je kleiner die Teilchengröße eines Glimmers ist, desto höher ist seine Reaktivität. Die Reaktivität eines Glimmers steigt mit abnehmender Teilchengröße. Randliche Hydratisierung

und gleichzeitige Kaliumverarmung im Zwischenschichtgitter führt zu einer höheren Verwitterungsanfälligkeit des Minerals; daher ist die Kenntnis des Tonmineral(rest)bestands sehr wichtig für die Einschätzung des historischen Materials. Die Röntgendiagramme der gebrannten Puderpräparate (Abb. 23) zeigen kaum Intensitäten, die einem Tonmineral eindeutig zuzuordnen wären. Bei diesen Proben ist die Analyse von reaktiven Tonmineralrelikten zudem durch die weitgehende Übereinstimmung der Reflexe von Illit und Muskovit erschwert. Wenn vorher keine Fraktionierung durchgeführt wurde, kann Muskovit von Illit kaum unterschieden werden. Die Mineralneubildungen von Sanidin und Hämatit sind bei dem bei 900 °C gebrannten Pulverpräparat gut erkennbar.

Aufgrund der schlechten Identifizierbarkeit der Tonmineralrelikte an den gebrannten Substanzen wurden die Proben naßchemisch mit der Natriumdithionit-Methode behandelt und anschließend durch Sedimentation im Atterbergzylinder fraktioniert. Die gewonnene < 2 µm-Fraktion wurde als Texturpräparat untersucht. In Abbildung 24 sind die Röntgendiagramme von Ton rf 84 (< 2 µm) nach jeweils unterschiedlicher thermischer Behandlung einander gegenübergestellt.

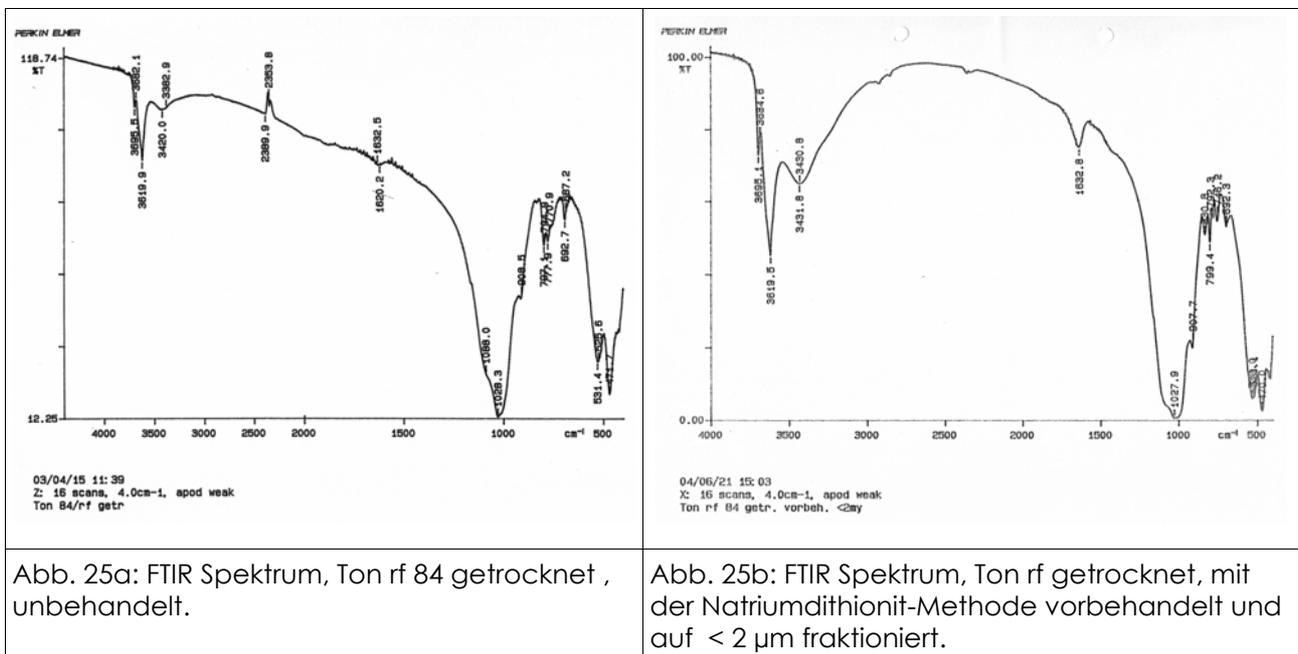


Die chemisch vorbehandelten und fraktionierten Texturpräparate liefern ein völlig verändertes Spektrum der unterschiedlich hoch gebrannten Tone. Die Kaolinitreflexe verschwinden nach thermischer Behandlung. Die Reflexintensitäten für Illit sind erwartungsgemäß wesentlich höher als bei der Pulverpräparation und können auch in den gebrannten Tönen gut nachgewiesen werden. Aufgrund der

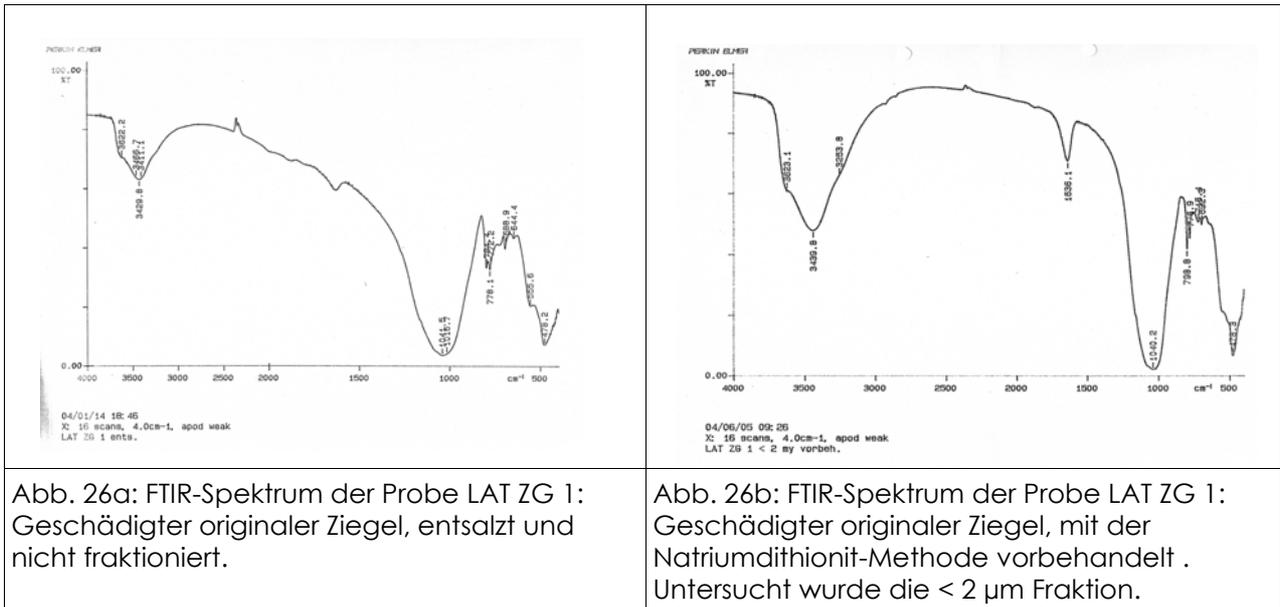
chemischen Abtrennung der Fe-Verbindungen fehlen in diesem Spektrum die Hämatit-Reflexe. Allerdings sind in dieser Korngrößenfraktion auch keine Mineralneubildungen wie Feldspäte erkennbar. Die Bildung der Sekundärmineralphasen muß offensichtlich bevorzugt an größeren Partikeln der Tonpräparate stattfinden, sie sind somit in dieser Korngrößenfraktion nicht enthalten. Im Vergleich der beiden Präparationsmethoden zeigt sich, daß durch den Brand sekundär gebildete Minerale zwar gut mit unfraktionierten Pulverpräparaten identifiziert werden können, diese Methode aber den Nachweis von verwitterungsanfälligen und reaktiven Mineralphasen nicht erbringen kann. Die Untersuchung der fraktionierten Texturpräparate liefert dagegen nähere Informationen zum Tonmineralphasenbestand der Substanzen, allerdings kann auch hier der Wassergehalt der Substrate und damit die Verwitterungsanfälligkeit nicht genau beurteilt werden.

### 6.3.2 FTIR-Spektroskopie

Für die FTIR-Messungen wurden analog zur Röntgendiffraktometrie unbehandelte, naßchemisch vorbehandelte, fraktionierte sowie nicht fraktionierte Tone (Ton rf 84) und originales Ziegelmaterial untersucht. In der nächsten Abbildung sind die FTIR-Spektren von unbehandeltem (Abb. 25a) und fraktioniertem (> 2 µm), naßchemisch vorbehandeltem Ton rf 84 (Abb. 25b) gegenübergestellt.



In Abbildung 26 werden Spektren von originalem Ziegelmaterial in gleicher Weise gegenübergestellt.



Ein Vergleich zwischen fraktioniertem (Abb. 25b/26b) und nicht fraktioniertem Probenmaterial (Abb. 25a/26a) zeigt deutlich, daß hier bereits das Spektrum der unbehandelten Probensubstanz differenzierte Aussagen über die dominanten Schichtsilikatphasen sowie über die Anordnung der Hydroxylgruppen zuläßt.

Die FTIR-Spektroskopie ist daher eine rationelle Meßmethode, um schlecht kristalline Tonminerale bzw. deren röntgenamorphe Relikte (vgl. Abb. 26a/b) nachzuweisen. Die Röntgendiffraktogramme eines unbehandelten und nicht fraktionierten Pulverpräparates können diese Informationen nicht liefern. Weiterhin ist der Fortschritt der Dehydroxylierung bei gebrannten Tonen mit XRD nicht auflösbar. So konnten auch andere Autoren keine Veränderung der Röntgenreflexe beim Erhitzen eines eisenreichen Illits bis 800 °C detektieren (MURAD & WAGNER 1996). In Abbildung 27 werden FTIR-Spektren von unterschiedlich temperaturbehandelten Tonmehlen (Ton rf 84) miteinander verglichen.

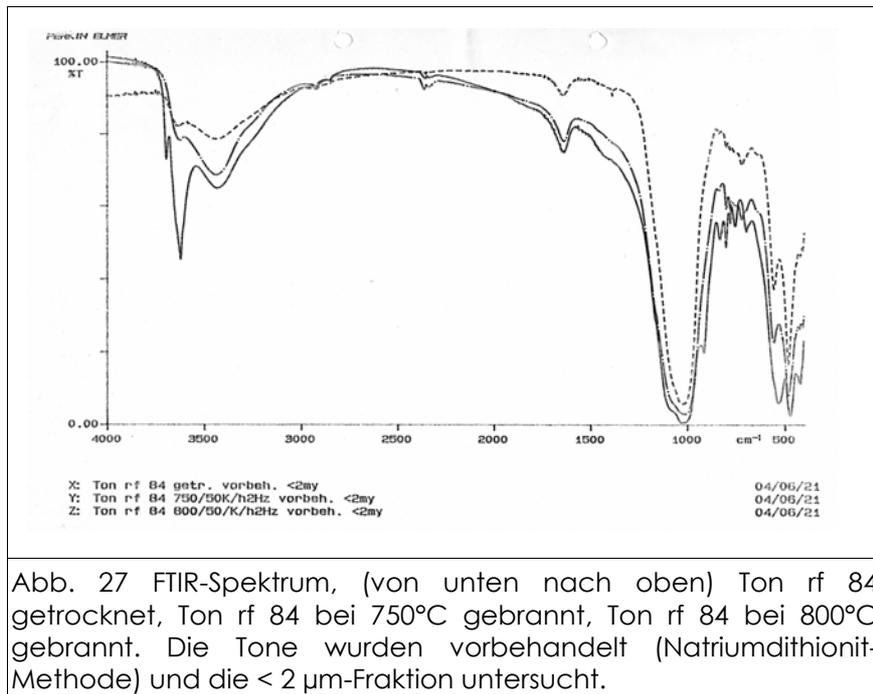


Abb. 27 FTIR-Spektrum, (von unten nach oben) Ton rf 84 getrocknet, Ton rf 84 bei 750°C gebrannt, Ton rf 84 bei 800°C gebrannt. Die Tone wurden vorbehandelt (Natriumdithionit-Methode) und die < 2 µm-Fraktion untersucht.

Eine deutliche Abnahme der Hydroxylgruppen mit steigender Brenntemperatur ist erkennbar. Allerdings lassen sie sich selbst an der bei 800°C gebrannten Probe noch klar nachweisen. Wird der Ton dagegen über 900°C gebrannt, so verschwinden die charakteristischen Banden der OH-Gruppen im Bereich zwischen 3600 und 3400  $\text{cm}^{-1}$  beinahe vollständig (Gitterzerfall des Illits bei ca. 900°C).

### 6.3.3 Simultane Thermoanalyse

Die simultane Thermoanalyse eignet sich hervorragend zur Quantifizierung von unterschiedlich gebundenem Wasser an Mineralphasen. Durch thermische Analysen wurde bereits mehrmals (DIETZEL & SAALFELD 1959, BALDUIN 1978) der Beweis erbracht, daß an historischer Baukeramik hydratisierte Phasen vorhanden sind. Die Abspaltung von OH-Gruppen zwischen 200 °C und 300 °C wird als ein Indiz dafür gewertet.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden an geschädigtem originalem Ziegel sowie unterschiedlich gebrannten Tonpulvern (Ton rf 84 bei 750°C, 800°C, 1000°C, 50 K/h Aufheizrate, 2 h Haltezeit) TG/DTA-Messungen durchgeführt. Die Proben wurden teilweise mit der Natriumdithionit-Methode vorbehandelt. Alle Proben wurden für diese Untersuchung auf < 2 µm fraktioniert. Die Pulver wurden bei 100°C mehrere Stunden getrocknet und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid

mindestens 24h gelagert. Abbildung 28 gibt die TG/DTA-Kurve vom getrockneten Ton rf 84 wieder.

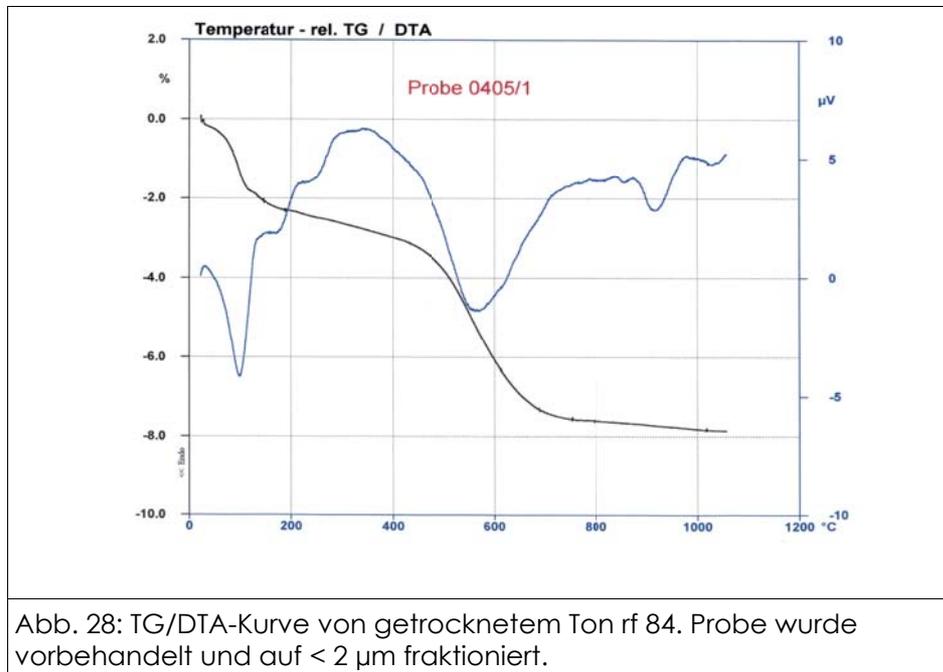


Abb. 28: TG/DTA-Kurve von getrocknetem Ton rf 84. Probe wurde vorbehandelt und auf < 2 µm fraktioniert.

Die DTA-Kurve zeigt zwischen 100°C und 300°C eine mehrstufige endotherme Reaktion. Dieses Entwässerungsverhalten zeigt u. a. Fireclay (ein auf sekundärer Lagerstätte abgelagerter Kaolinit, der eine ungeordnete Verschiebung des Gitters in Richtung  $b_0$  aufweist) (BEUTELSBACHER & VAN DER MARCEL 1961). Die zweite endotherme Reaktion liegt im Intervall von 450°C-600°C, was ebenfalls auf Fireclay hindeutet (bei Kaolinit läge die Onset-Temperatur bei ca. 500°C). Mit diesem Ergebnis ist die Thermoanalyse auch eine wertvolle Ergänzung für die Unterscheidung von Kaolinit und Fireclay.

Die Haupttonmineralkomponente in diesem Ton ist Illit. Die erste endotherme Reaktion beginnt beim Illit bei ca. 100°C. Die zweite Stufe der Entwässerung bei Illit liegt zwischen 500°C und 600°C. Die dritte endotherme Reaktion wird durch den Gitterzerfall bei ca. 900°C hervorgerufen. Der gesamte Masseverlust beträgt beim getrockneten Ton rf 84 ca. 7,8%.

In Abbildung 29a und 29b werden die TG/DTA-Kurven des jeweils unterschiedlich hoch gebrannten Ton rf 84) wiedergegeben.

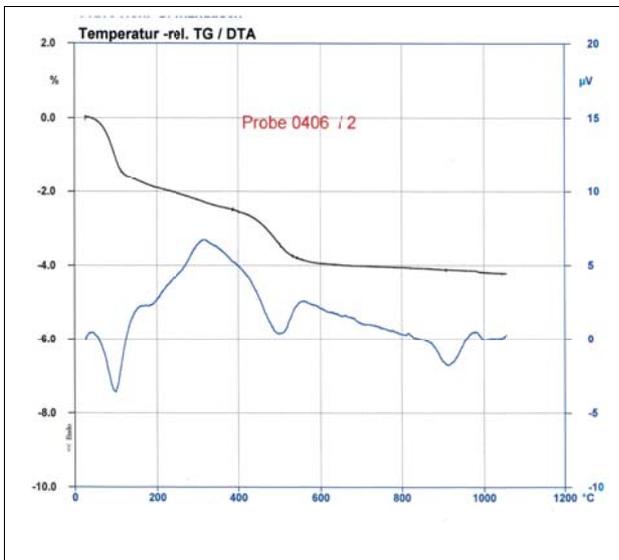


Abb. 29a: TG/DTA-Kurve von gebranntem Ton rf 84 (750°C, 50 K/h, 2 h Haltezeit). Die Probe wurde vorbehandelt und auf  $< 2 \mu\text{m}$  fraktioniert.

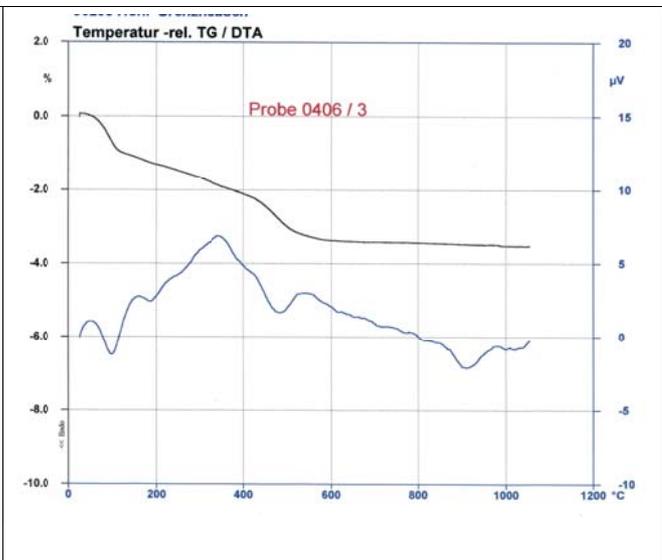


Abb. 29b: TG/DTA-Kurve von gebranntem Ton rf 84 (800°C, 50 K/h, 2 h Haltezeit). Die Probe wurde vorbehandelt und auf  $< 2 \mu\text{m}$  fraktioniert.

Die DTA-Kurve des bei 800°C gebrannten Tones (Abb. 29b) zeigt zwischen 400°C und 600°C eine zweistufige endotherme Reaktion. Das Entwässerungsverhalten unterscheidet sich hier kaum zu dem niedriger gebrannten Ton (Abb. 29a) sowie dem getrockneten Ton (Abb. 28), allerdings ist der Masseverlust geringer. In Abbildung 29a und 29b ist noch deutlich die Kurvencharakteristik der endothermen Reaktionen der ursprünglich vorhandenen Tonminerale ablesbar. Die Massenabnahme reduziert sich bei den gebrannten Tonen vor allem im zweiten Temperaturbereich der endothermen Reaktion (400°C-600°C).

In Abbildung 30 wird ein bei 1000 °C gebrannter Ton rf 84 charakterisiert.

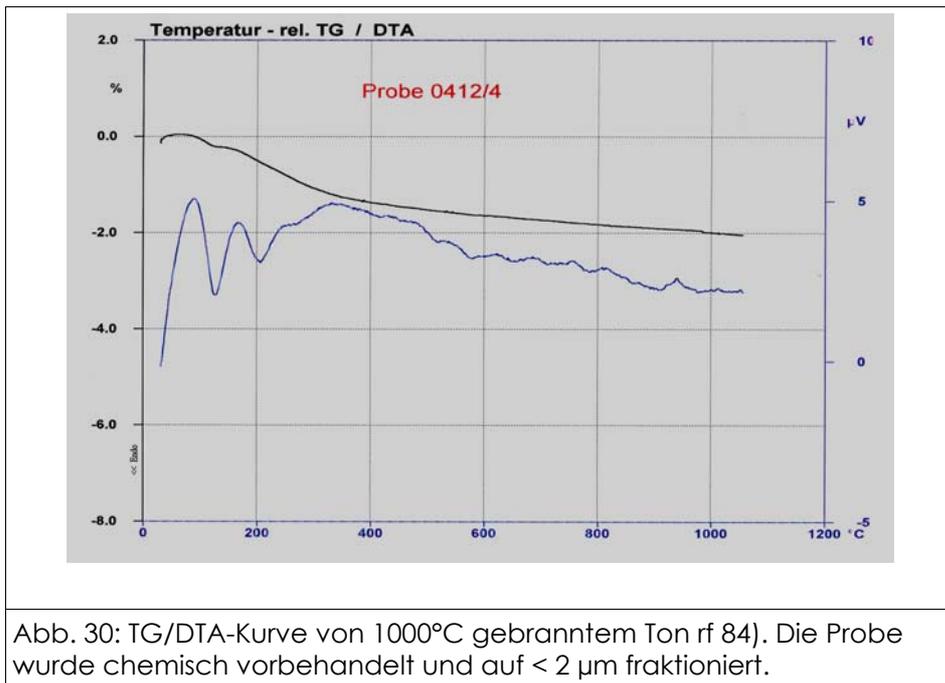
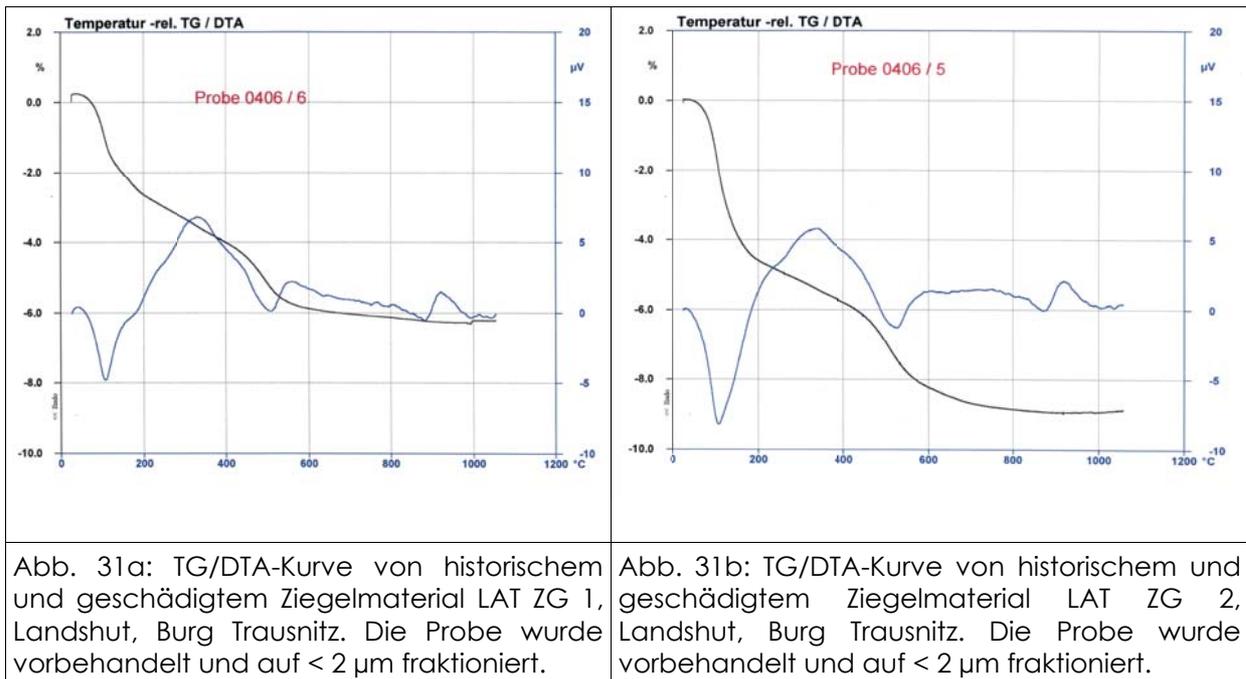


Abb. 30: TG/DTA-Kurve von 1000°C gebranntem Ton rf 84). Die Probe wurde chemisch vorbehandelt und auf < 2  $\mu m$  fraktioniert.

Das gebrannte Präparat weist im Gegensatz zu den niedrig gebrannten Proben (Abb. 29a/b) keine charakteristische Entwässerung ab 300°C auf. Eine geringe zweistufige Entwässerung kann bis 300 °C detektiert werden. Insgesamt ist der Masseverlust von 2 % bei dieser Probe sehr gering.

Im Vergleich dazu werden in Abbildung 31a/b die TG/DTA-Messungen von zwei unterschiedlichen historischen Ziegeln dargestellt.



In Abbildung 31a ist im Temperaturbereich zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  eine zweistufige endotherme Reaktion abzulesen, dies kann auf Relikte von Fireclay hinweisen. Der DTA-Kurvenverlauf ähnelt sehr den Kurven des niedrig gebrannten Ton rf 84 (Abb. 29a/b). Die endothermen Reaktionsbereiche sind identisch. In der ersten endothermen Reaktion zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  ist der Massenverlust höher (ca. 3,6%) als in der zweiten endothermen Reaktion von ca.  $380^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}$  (ca. 2,6%). Allerdings verläuft die TG-Kurve fließender zwischen den einzelnen Reaktionsstufen im Vergleich zu den TG-Kurven des Tones rf 84 (Abb. 6, 28a/b). Diese „verschwimmenden“ Kurven können ein Indiz für eine nicht geordnete Anlagerung von OH-Gruppen sein. Die Bindungskräfte zwischen Tonmineralgerüst und OH-Gruppen sind nicht mehr exakt energetisch definiert. Die Übergänge verschwimmen, vergleichbar mit den Ergebnissen der FTIR-Messungen, die ebenfalls keine exakten OH-Banden bei den verwitterten Materialien erkennen ließen. Das DTA-Signal in Abbildung 31b zeigt im Anfangstemperaturbereich einen anderen Verlauf als die bisher behandelten Kurven. Das erste Peakmaximum liegt bei ca.  $120^{\circ}\text{C}$ , verbunden mit einem deutlich höheren Massenverlust. Der weitere Kurvenverlauf ist mit den anderen DTA-Kurven vergleichbar.

Beide TG-Kurven weisen insgesamt einen höheren Massenverlust auf, als die gebrannten Tonproben (Abb. 29a/b). Bei LAT ZG 1 (Abb. 31a) reduziert sich das Gesamtgewicht um ca. 6,3%. Bei dem geschädigten Ziegelmaterial LAT ZG 2 (Abb. 31b) erreicht der gesamte Masseverlust sogar einen höheren Wert (ca. 8,9%) als der getrocknete illitisch serizitische Ton rf 84 (ca. 7,8%). In Abbildung 32 sind die jeweiligen Masseverluste der einzelnen Tone einander gegenübergestellt.

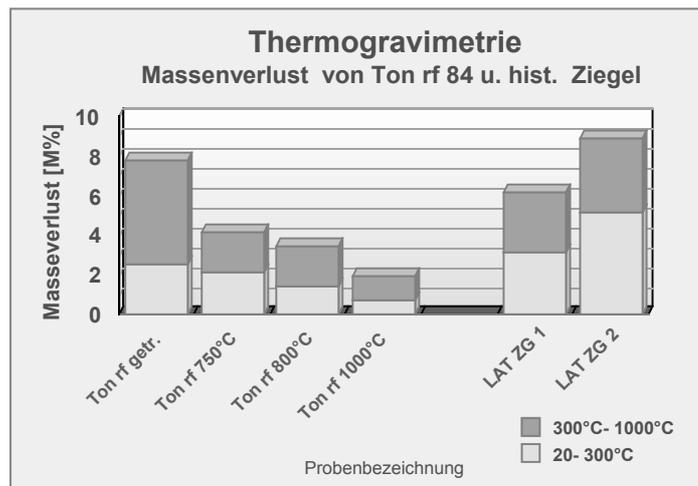


Abb. 32: Der thermogravimetrisch bestimmte Massenverlust von vorbehandeltem und fraktioniertem Ton rf 84, getr, bei 750°C, 800°C oder 1000 °C gebrannt sowie historischem Ziegelmaterial (LAT ZG1, LAT ZG 2).

Im Diagramm sind die Massenverluste der einzelnen Proben gestaffelt aufgetragen. Der untere hellgelbe Bereich des Balkens zeigt die Gewichtsabnahme von 20°C bis 300°C (Physisorption). Oberhalb ist der Masseverlust ab 300°C bis 1000°C aufgetragen. Sehr deutlich ist erkennbar, daß das originale und gleichzeitig geschädigte Material einen weitaus höheren Masseverlust aufweist (LAT ZG 1 und 2) als die niedrig gebrannten Modellmassen. Besonders zu beachten sind die Werte über 300°C, auch hier zeigt das verwitterte Material (LAT ZG 1,2) deutlich höhere Massenverluste als die gebrannten Modellmassen. Wie bereits die REM-Aufnahmen (Abb. 21) bestätigen, handelt es sich bei dem Ziegel LAT ZG 1 um einen glasphasenarmen, niedrig gebrannten Ziegel, der nach mehreren hundert Jahren Standzeit am Objekt eine starke Rückwitterung aufweist. Daraus kann gefolgert werden, daß bei einer niedrig gebrannten Baukeramik eine „ungeordnete“ Rehydratation (vgl. Entwässerungsverlauf in Abb. 31a) der amorphen Tonmineralrelikte stattfindet. Durch TG/DTA-Messungen können hydratisierte Phasen in historischen Ziegeln eindeutig charakterisiert werden.

### 6.3.4 Kationenaustauschvermögen von gebrannten Tonen

Eine charakteristische Eigenschaft der Tonminerale ist ihr Kationenaustauschvermögen. Glimmerminerale sind strukturell aus negativ geladenen Silikatschichten aufgebaut, die über Kationen zwischen den Schichten zusammengehalten werden. Die Höhe der Ladungsdichte pro  $(Si, Al)_4O_{10}$ -Baueinheit sowie die Art der Kationenbelegung im Vergleich zur angebotenen Ionenspezies entscheidet, ob die Kationen aus der Zwischenschicht komplett austauschbar sind oder fest fixiert sind (WEISS 1958). Illite können aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte nur an den äußeren Basisflächen und Kanten Kationen austauschen, jedoch nicht aus ihrer gesamten Zwischenschicht, wie es etwa Montmorillonite vermögen. In Abbildung 33 ist die schematische Darstellung des Ionenaustausches von dioktaedrischen Glimmern dargestellt. Bedingt durch die unterschiedlichen Ionenradien werden bestimmte Kationen selektiv gegenüber anderen bevorzugt eingelagert und sind (im Umkehrschluß) schwerer wieder entfernbare.

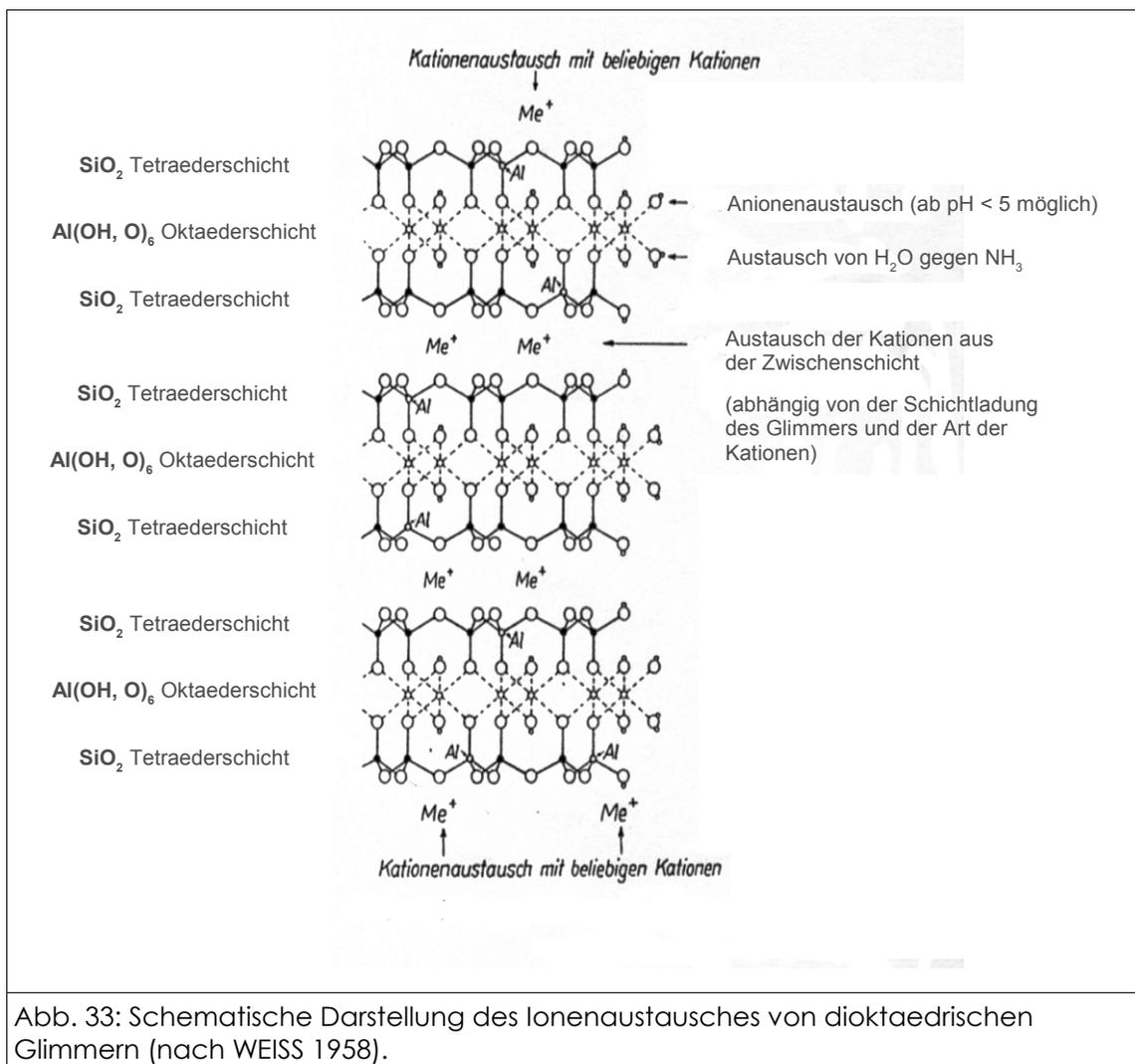
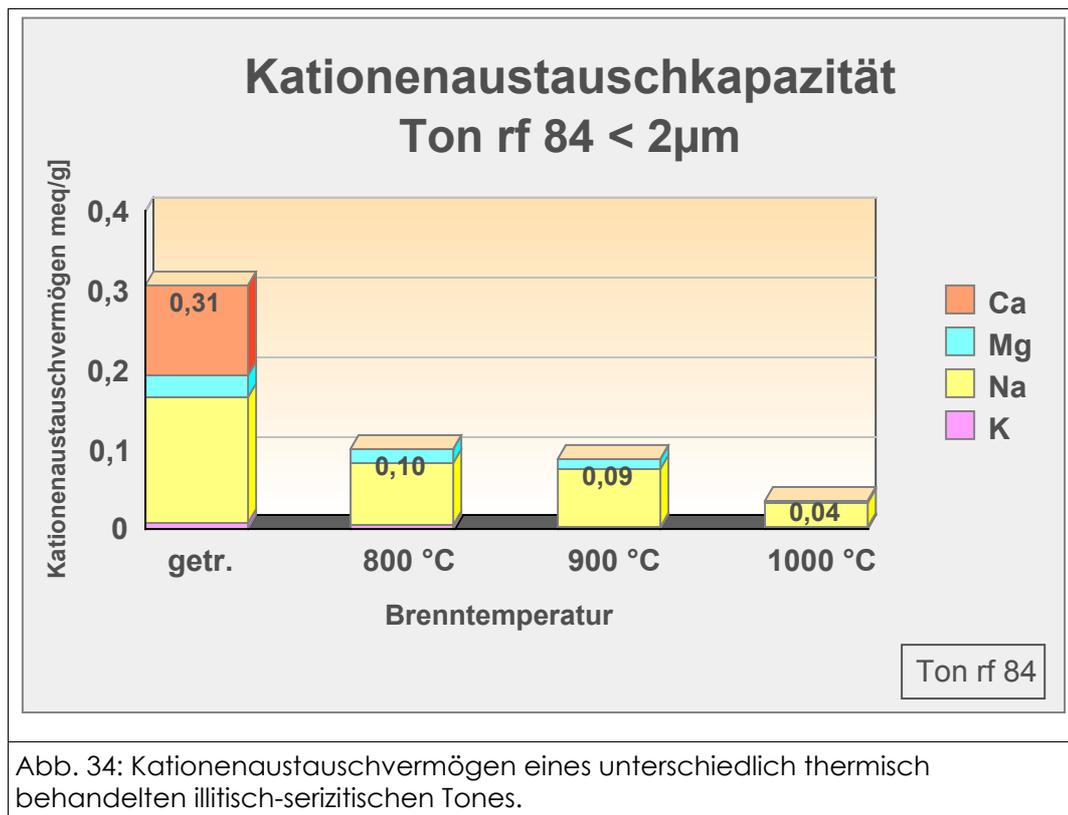


Abb. 33: Schematische Darstellung des Ionenaustausches von dioktaedrischen Glimmern (nach WEISS 1958).

Die Ursache der Verwitterung tonmineralhaltiger Sandsteine durch die Entstehung bauschädlicher Salze wie Epsomit und Gips wird der Fähigkeit des Kationenaustauschs der im Naturstein befindlichen Tonminerale zugeschrieben. Versuche zur Kationenaustauschkapazität an verschiedenen tonmineralhaltigen Sandsteinen im saurem pH-Bereich konnten dies belegen (SNETHLAGE 1984).

Die Kationenaustauschkapazität (vgl. Kap. 4.3.7) wird in der Regel an ungebrannten Tonen bestimmt. Bezogen auf baukeramisches Material stellt sich die Frage, inwieweit gebrannte Tone überhaupt ein Kationenaustauschverhalten besitzen. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln ausgeführt wurde, ist die Kristallstruktur eines illitisch-serizitischen Tones nach einer thermischen Behandlung bis ca. 850 °C meist noch nachweisbar. Weiterhin verringert sich die spezifische Oberfläche eines solchen Tones erst bei vermehrter Glasphasenbildung um 900°C. Es galt daher zu klären, in welcher Menge thermisch behandelte Tone Kationen austauschen können. Im Gegensatz zur Kationenbestimmung in der Bodenkunde wurde dieser Ton nicht chemisch vorbehandelt (wie etwa die Entfernung von Fe-Verbindungen mit der Natriumdithionitmethode). Die Untersuchung sollte vielmehr auf die Situation am Bauwerk angepaßt sein. Am getrockneten und thermisch behandelten Ton rf 84 wurde durch das Atterberg-Verfahren die < 2 µm- Fraktion für diese Untersuchung abgetrennt. In Abbildung 34 ist die Kationenaustauschkapazität von thermisch unterschiedlich behandeltem Ton rf 84 gegenübergestellt.



Der ermittelte Wert von 0,31 meq/g ist in Einklang mit den Werten, die in der Literatur zitiert werden. WEISS (1958) findet für Illite eine Kationenaustauschkapazität bis etwa 0,35 meq/g. Erstaunlich sind die Ergebnisse für die gebrannten Tone. Ein Drittel der ursprünglichen Austauschkapazität behält der Ton bis zu einer Brenntemperatur von 900°C. Dies belegt, daß nicht nur an tonigen Gesteinen Kationenaustauschreaktionen stattfinden, sondern auch an gebranntem baukeramischen Material. Eine Entstehung von bauschädlichen Salzen, hervorgerufen durch Austauschprozesse, kann somit weiterhin nicht auf tonige Natursteine beschränkt bleiben.

Die zusätzliche Bestimmung des Stickstoffgehaltes der umbelegten Tonpulverpräparate mittels Elementaranalyse erbrachte keine eindeutige Korrelation mit dem Ionengehalt der Waschlösungen. Die gefundenen Mengen an Stickstoff, bezogen auf das eingetauschte  $\text{NH}_4$ -Kation in der Probensubstanz, waren stets geringer als die ermittelten Kationen in der Lösung. Ein Grund für die Abweichungen beider Werte liegt evtl. in der allgemein geringen Austauschkapazität des illitisch-serizitischen Tones. Die gefundenen Mengen liegen somit knapp an der Nachweisgrenze und können deshalb nicht als gesichert gelten. AMMANN (2003) hingegen verwendete vorrangig Bentonite mit höheren Kationenaustauschkapazitäten. Die Kationenaustauschkapazität seiner Substanzen lagen im Mittel bei 0,9 meq/g und somit um ein dreifaches höher als beim hier verwendeten getrockneten Ton rf 84.

### 6.3.5 Vergleich der Meßmethoden

Gelingt bei gebrannten, kalkarmen, illitisch-serizitischen Tonen die Mobilisierung von Fe-Verbindungen durch eine Reduktion des  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  mit der Natriumdithionit-Methode, so handelt es sich um baukeramisches Material, daß die optimale Garbrandtemperatur nicht erreicht hat. Die Brenntemperatur blieb unterhalb der Temperatur, die zur Glasphasenbildung des Scherbens benötigt wird. Eine ausreichende Fixierung der Fe-Komponenten fand im keramischen Scherbengefüge durch den keramischen Brand nicht statt. Das Maß der Mobilisierbarkeit von Fe ist somit ein Indiz für die Verwitterungsanfälligkeit eines keramischen Gefüges.

Für die Analyse von wasserhaltigen, Tonmineralrelikten im gebrannten keramischen Gefüge ist eine Meßmethode allein in der Regel nicht ausreichend. Eine gute Kombination der Methoden ist die simultane Thermoanalyse und die FTIR-Spektroskopie. Diese beiden Methoden liefern eine exakte Aussage über die Art der Anordnung und der Menge von Hydroxylgruppen sowie den Charakter ihrer Bindung.

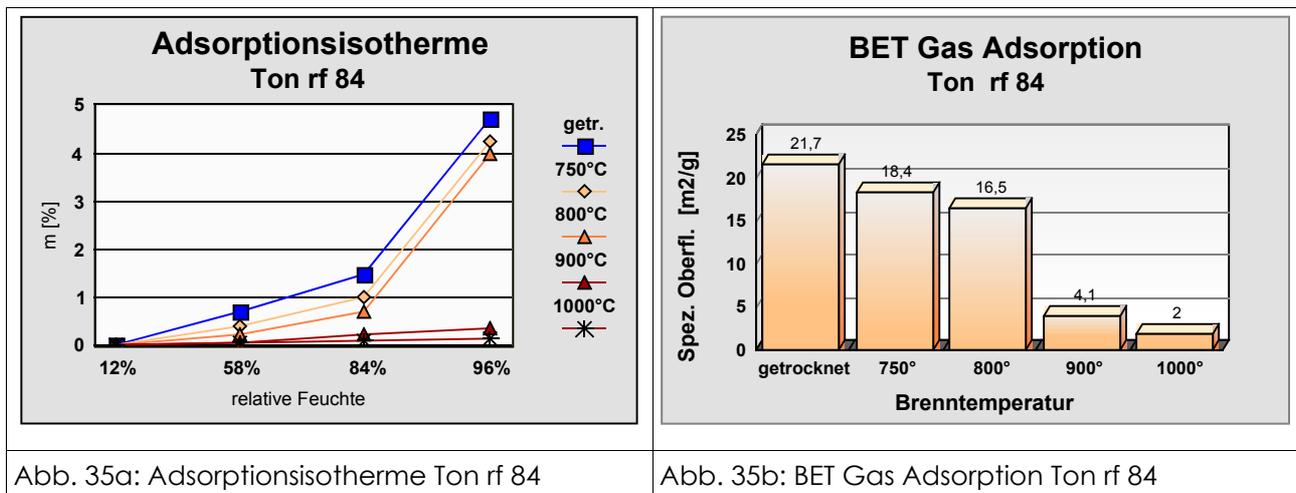
Die Röntgenbeugung an unfraktionierten Pulverpräparaten kann keinerlei Informationen bezüglich wasserhaltiger Tonmineralrelikte liefern, allenfalls bietet sie Auskünfte über Mineralneubildungen, die von manchen Autoren als Indiz für die durchlaufene Brenntemperatur benutzt werden (Schmidt 1981, PETERS & JENNI 1973, SCHUMANN 1997). Für die Charakterisierung unterschiedlicher Verwitterungsstadien metastabiler wasserhaltiger Tonmineralrelikte ist diese Methode ungeeignet. Bei einer vorherigen chemischen Behandlung und anschließender Fraktionierung verbessert sich die Detektierbarkeit bezüglich der Tonmineralrelikte, über die strukturelle Anordnung und die Menge der Hydroxylgruppen kann jedoch keine Aussage abgeleitet werden.

## 7. Wechselwirkungen von sauren und alkalischen Salzlösungen an Tonpulverpräparaten

Viele grobkeramische Produkte basieren auf Masseversätzen denen ein illitisch-kaolinitischer Ton zugrunde liegt. Häufig finden sich vor allem im historischen baukeramischen Gefüge makroskopische Glimmer als Zuschlagskorn wieder. Deshalb wurden drei Rohstoffe ausgewählt, die diese drei Komponenten jeweils besitzen, da die Relikte dieser Rohstoffgruppen bei einem Niedrigbrandziegel als verwitterungsrelevant eingestuft wurden.

## 7.1 Oberflächencharakterisierung der Ausgangsmaterialien

Ein naßvermahlener Muskovit, ein Amberger Kaolin und Ton rf 84 wurden als unfraktionierte Substrate bei verschiedenen Temperaturen gebrannt (750°C, 800°C, 900°C, 1000°C, Aufheizrate 50K/h, Haltezeit 2 h). An diesen Pulvern wurde die Adsorptionsisotherme gemessen sowie die spezifische Oberfläche mittels Einpunktmessung (BET) bestimmt. In Abbildung 35a/b wird die Adsorptionsisotherme der BET Messung des Präparats Ton rf 84 gegenübergestellt.



Bei dem illitischen Ton rf 84 nimmt die spezifische Oberfläche oberhalb 900 °C drastisch ab, gleiches gilt für die Massenzunahme in der Adsorptionsisotherme. Nach dem Gitterzerfall des Tonminerals und gleichzeitigen Glasphasenbildung reduziert sich die Oberfläche sehr deutlich.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich beim Kaolin FF 840, die spezifische Oberfläche des getrockneten Materials ist niedriger als bei dem illitischen Ton. Die gebrannten Kaolinpräparate zeigen keine Reduzierung der spezifischen Oberfläche in dem untersuchten Temperaturbereich bis 900°C, erst bei 1000°C tritt eine meßbare Abnahme ein (Abb. 36b). Diese Reduzierung könnte im Zusammenhang mit der Reaktion des Kaolinites bei 950-980°C stehen. Das Meta-Kaolinitgitter wird oberhalb von 950 °C zerstört. Es findet eine Umbildung in eine kubische Spinellphase statt (BRINDLEY & NAKAHIRA 1959), bei der es sich um eine kubische Modifikation des Mullits  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  handelt (SCHÜLLER 1993). Sie setzt sich additiv aus Spinell ( $\text{Al}_4\text{SiO}_8$ ) und Mullit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) zusammen. Diese Mineralneubildung bringt anscheinend auch eine Senkung der spezifischen Oberfläche mit sich. Erstaunlicherweise hat dies keinen Einfluß auf die Adsorptionsisotherme.

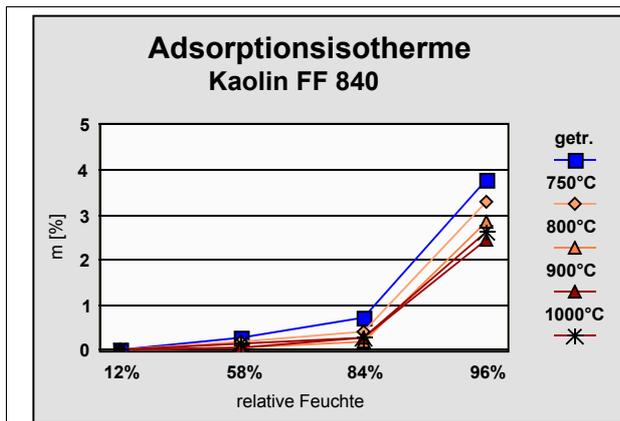


Abb. 36a: Adsorptionsisotherme Kaolin FF 840

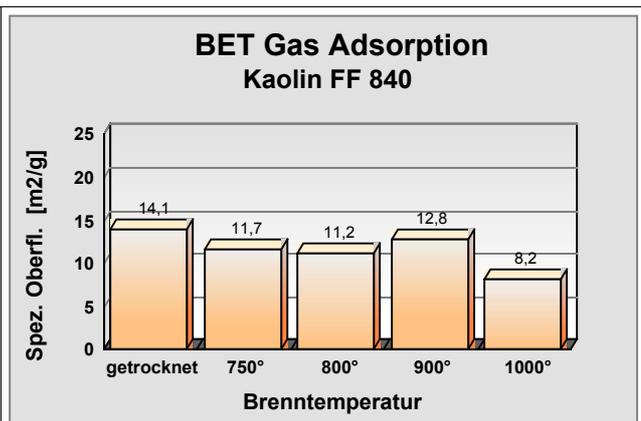


Abb. 36b: BET Gas Adsorption Kaolin FF 840

Die gemessene Oberfläche des naßvermahlene Muskovits GHL ist kleiner als die der beiden anderen zuvor untersuchten Rohstoffe. Ein Brand bei 750°C erhöht die spezifische Oberfläche des Glimmers sogar im Vergleich zum getrockneten Substrat. Dies läßt sich auch gut aus dem Adsorptionsisothermen-Diagramm ablesen.

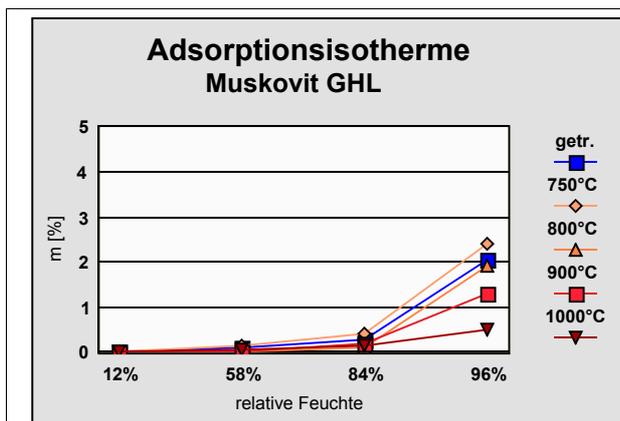


Abb. 37a: Adsorptionsisotherme Muskovit GHL

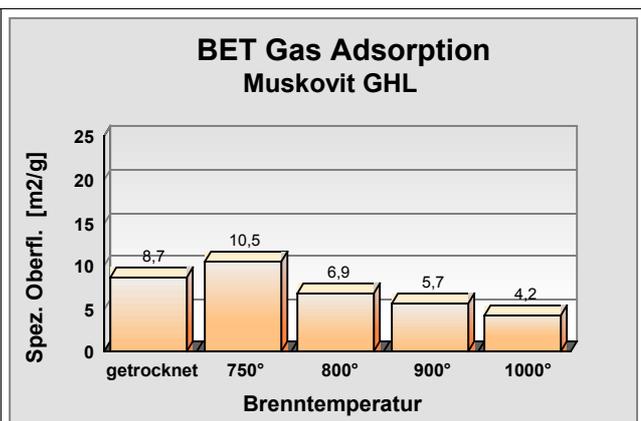


Abb. 37b: BET Gas Adsorption Muskovit GHL

Ein Vergleich der beiden Methoden zeigt insgesamt eine gute Korrelation der Meßergebnisse. Die weiteren Untersuchungen wurden sich deshalb auf die Sorptionsisothermenmessung beschränkt. Sie bietet zudem den Vorteil, daß große Probenmengen parallel ohne großen Aufwand gemessen werden können.

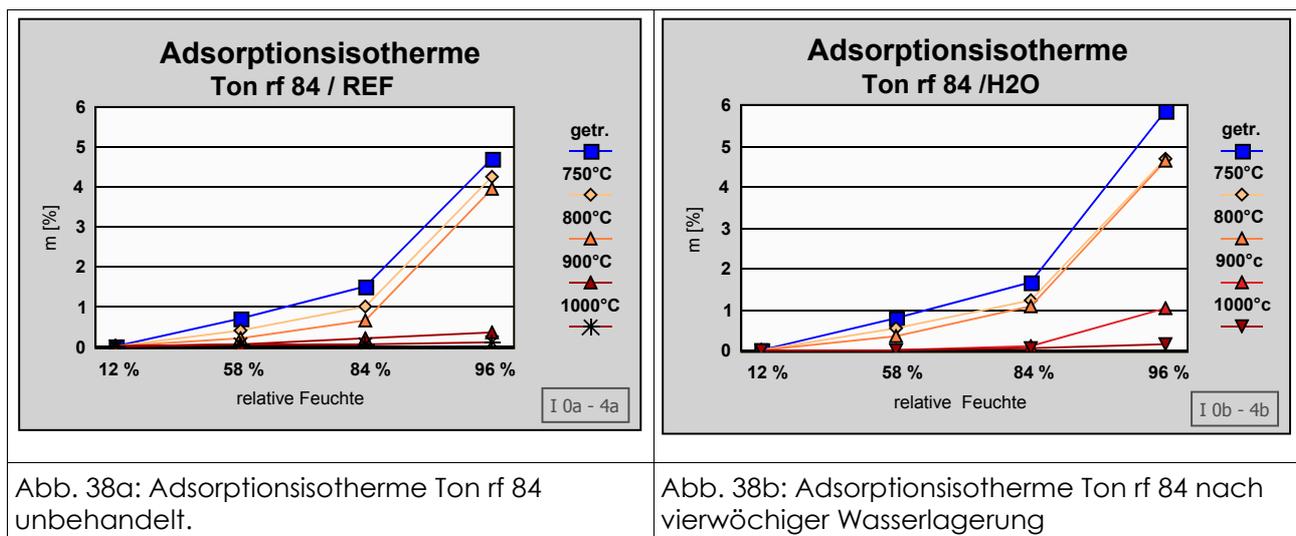
## 7.2 Veränderungen der Sorptionsisothermen

Untersuchungen zur Einwirkung von wäßrigen, sauren und basischen Lösungen an Baukeramik gibt es bereits in großer Vielfalt. Der Fokus dieser Experimente war häufig auf die Veränderung der Kationenlöslichkeit aus dem keramischen Scherben gerichtet, der bei unterschiedlich angreifenden, aggressiven Medien

(FRANKE & SCHUMANN 1994, PERANDER 1983) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur (IBERG et al. 1972) untersucht wurde. In diesen früheren Untersuchungen blieb bisher völlig unberücksichtigt, welche physikalischen Änderungen ein chemischer Angriff auf eine keramische Mineraloberfläche ausübt. Deshalb ist es der Ansatz dieser Untersuchung, vorrangig die Veränderungen der Oberflächenmorphologie der Minerale nach Einwirkung von Salzlösungen meßtechnisch zu erfassen.

### 7.2.1 Illitisch-serizitischer Ton

Die Substanzen wurden, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, präpariert. Im Anschluß daran wurden an allen salzfreien und gefriergetrockneten Proben der Massezuwachs bei steigender rel. Luftfeuchte die Adsorptionsisotherme gemessen (vgl. Abschnitt 4.3.5). In Abbildung 38 a/b ist die unbehandelte Referenz gegen die wassergelagerte Probenserie (jeweils für die unterschiedlichen Brenntemperaturen) dargestellt.



Bereits eine vierwöchige Wasserlagerung der Präparate (Abb. 38b) bringt eine sichtbare Erhöhung der zugänglichen Oberfläche gegenüber der unbehandelten Referenzprobe (Abb. 38a). Nur das bei 1000 °C gebrannte Präparat zeigt bei Wasserlagerung keine Veränderung des Adsorptionsverhalten gegenüber der Referenz. In Abbildung 39a und 39b sind die Präparate, die vier Wochen in Natriumnitrat- oder Calciumnitratlösung gelagert wurden, einander gegenübergestellt.

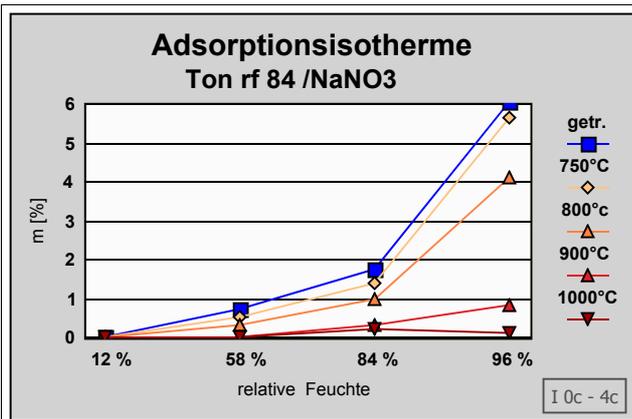


Abb. 39a: Adsorptionsisotherme Ton rf 84, nach vierwöchiger Lagerung in 2 M Natriumnitratlösung.

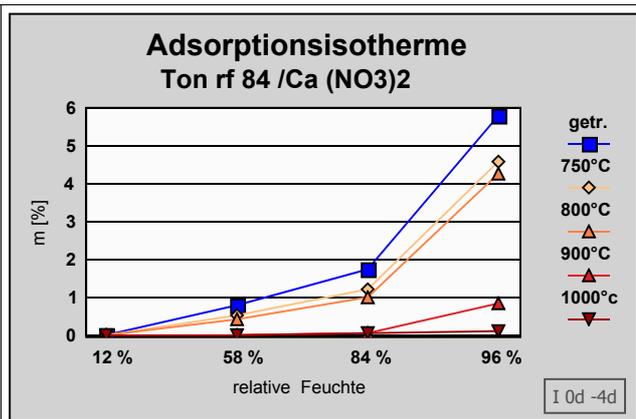


Abb. 39b: Adsorptionsisotherme Ton rf 84, nach vierwöchiger Lagerung in 1 M Calciumnitratlösung.

Gegenüber der unbehandelten Probenserie (Abb. 38a) zeigen die in Nitratlösungen gelagerten Präparate (Abb. 39a/b) zwar eine Erhöhung der zugänglichen Oberfläche, jedoch übersteigt der Massezuwachs (bis auf eine Probe) kaum die Werte der wassergelagerten Proben (Abb. 36b). Eine meßbare Erhöhung liegt bei der 750°C gebrannten Probe vor, welche mit Natriumnitratlösung behandelt wurde. Sie erreicht einen prozentualen Massezuwachs, der an die getrocknete Probe der gleichen Prüfserie heranreicht (Abb. 39a).

In Abbildung 40a und 40b sind die Probenserien gegenübergestellt, die vier Wochen in basischen Lösungen von 1 M Natriumcarbonat- oder 0,02 M Calciumhydroxidlösung gelagert wurden.

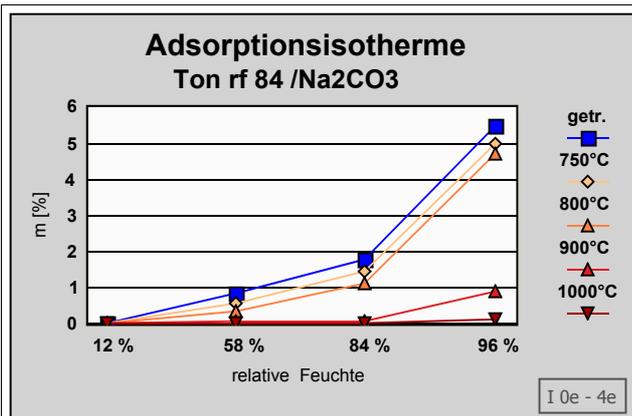


Abb. 40a: Adsorptionsisotherme Ton rf 84, nach vierwöchiger Lagerung in 1 M Natriumcarbonatlösung.

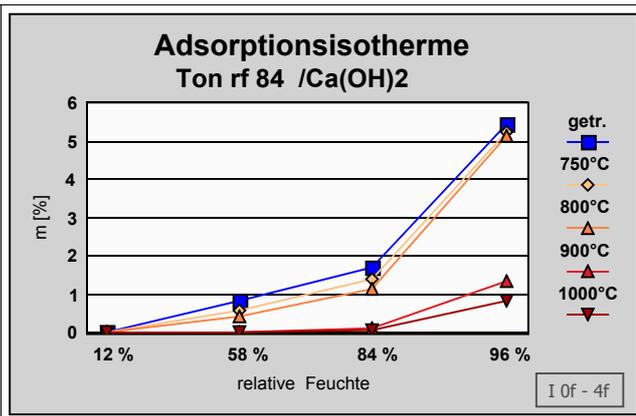


Abb. 40b: Adsorptionsisotherme Ton rf 84, nach vierwöchiger Lagerung in 0,02 M Calciumhydroxidlösung.

Eine vierwöchige Lagerung in 1 M Sodalösung bringt überraschenderweise kaum eine wesentliche Veränderung des Kurvenverlaufs der Adsorptionsisotherme (Abb.

40a) gegenüber der wassergelagerten Probenserie (Abb. 38b).

Bei einer vierwöchigen Kontaktzeit von 0,02 M Calciumhydroxidlösung mit unterschiedlich hoch gebrannten Ton rf 84 zeigen alle gebrannten Proben eine deutliche Erhöhung der zugänglichen Oberfläche für die Adsorption von Luftfeuchte. Sogar die hochgebrannte (1000 °C) Probe weist einen deutlichen Zuwachs auf.

## 7.2.2 Kaolin

Kaolin FF 840 besitzt mit einem prozentualen Anteil von 75 Gew.% die doppelte Menge an < 2µm Fraktion als Ton rf 84 (30 Gew.%), trotzdem ergibt sich daraus keine gleichzeitige Erhöhung der spezifischen Oberfläche (vgl. Abb. 36b). Dies kann auch in den folgenden Abbildungen nachvollzogen werden.

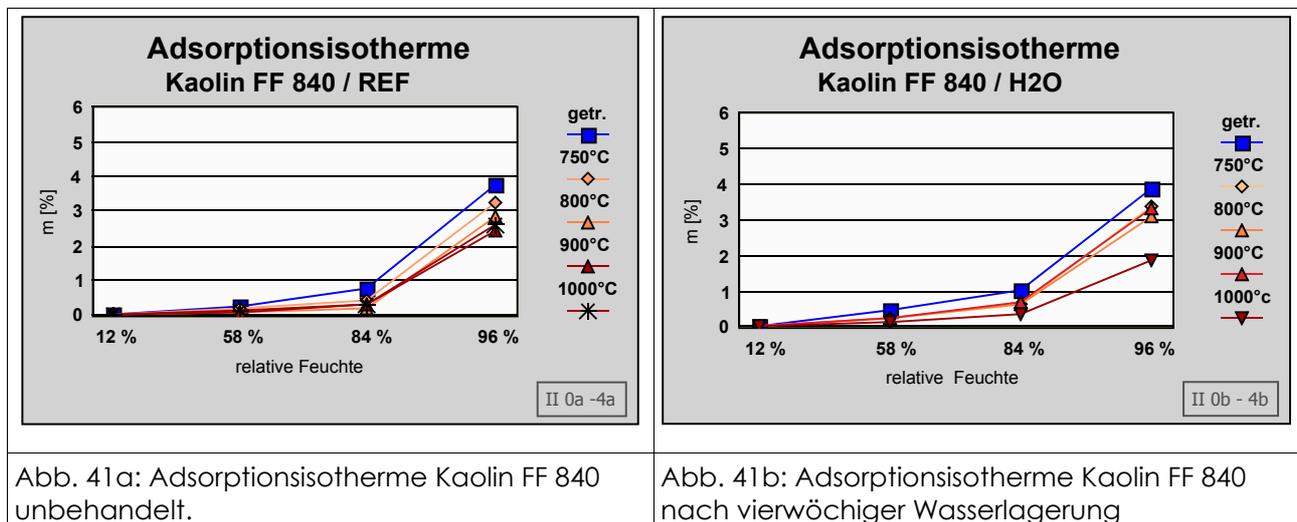


Abb. 41a: Adsorptionsisotherme Kaolin FF 840 unbehandelt.

Abb. 41b: Adsorptionsisotherme Kaolin FF 840 nach vierwöchiger Wasserlagerung

Unterschiede nach der Wasserlagerung (Abb. 41b) zeigen sich vor allem bei Relativfeuchten von 58 % und 84 % r.h. Die Gewichtszunahme durch Adsorbataufnahme ist höher als bei der unbehandelten Referenzprobe. Eine Erhöhung der Porosität durch Wasserlagerung findet anscheinend nur in kleineren Porenstrukturen statt und zeigt bei 96 % r. h. keine weitere Veränderung gegenüber der unbehandelten Probe. Im Vergleich dazu zeigt die Serie des Ton rf 84 einen wesentlich gleichmäßigeren Anstieg in allen Luftfeuchtebereichen als Kaolin FF 840. In Abbildung 42a/b sind die Adsorptionsisothermen der Pulverpräparate einander gegenübergestellt, welche mit Natriumnitrat- und Calciumnitratlösung behandelt wurden.

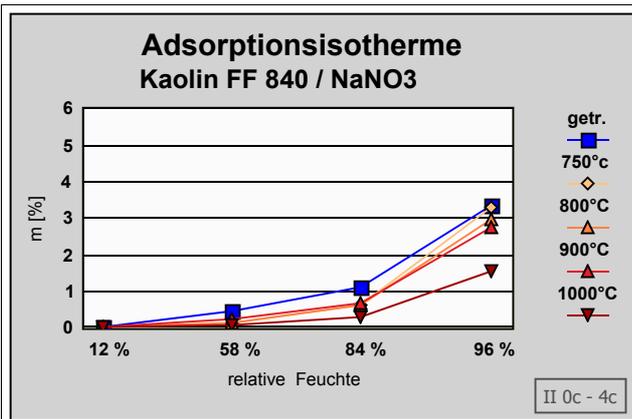


Abb. 42a: Adsorptionsisotherme, Kaolin FF 840, nach vierwöchiger Lagerung in 2 M Natriumnitratlösung.

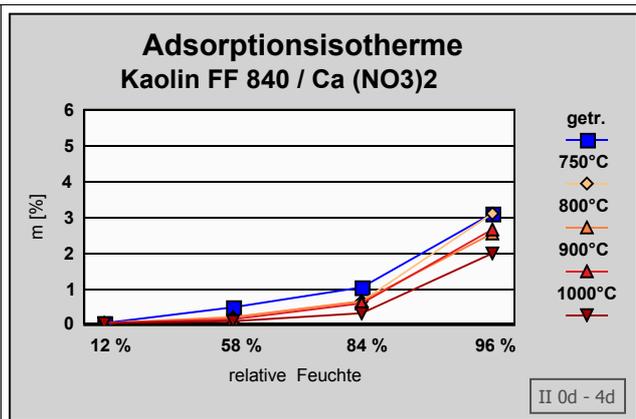


Abb. 42b: Adsorptionsisotherme, Kaolin FF 840, nach vierwöchiger Lagerung in 1 M Calciumnitratlösung.

Gegenüber der Referenzprobe und der wassergelagerten Serie zeigen die in Nitratlösung gelagerten Präparate sogar tendenziell einen niedrigeren Kurvenverlauf. Selbst in den thermisch unbehandelten Präparaten kann kein Unterschied zwischen mit Natriumnitrat- und Calciumnitratlösung behandelter Probe detektiert werden. Zu erwarten wäre, daß durch eine unterschiedliche Adsorption von  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  an den äußeren Kanten des Kaolinites eine strukturelle Veränderung (Fläche-Kante-Beziehung) der Tonteilchen stattfinden müßte, die sich auf den Sorptionsverlauf der Isothermen auswirken könnte.

In Abbildung 43a und 43b sind die Probenserien gegenübergestellt, die vier Wochen in basischen Lösungen von 1 M Natriumcarbonat- oder 0,02 M Calciumhydroxidlösung gelagert wurden.

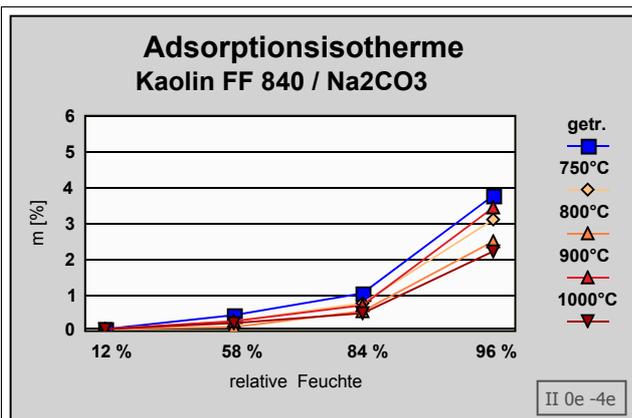


Abb. 43a: Adsorptionsisotherme, Kaolin FF 840, nach vierwöchiger Lagerung in 1 M Natriumcarbonatlösung.

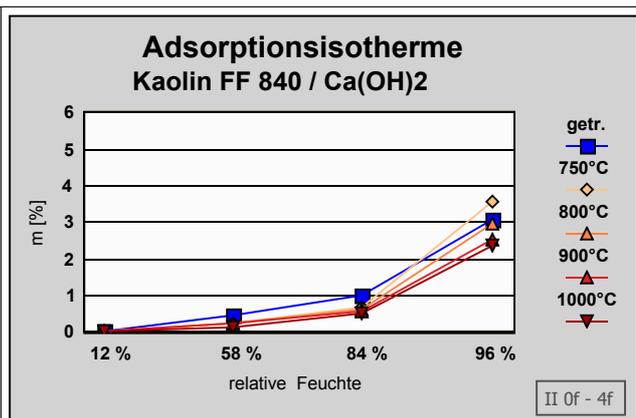


Abb. 43b: Adsorptionsisotherme, Kaolin FF 840, nach vierwöchiger Lagerung in 0,02 M Calciumhydroxidlösung.

Die Behandlung der Präparate mit 1 M Natriumcarbonatlösung bringt eine Reduzierung des Massezuwachs bei 96 % r. h. für die 750 bei °C und 800 °C

gebrannten Proben. Dies könnte durch ein partielles Lösen von sehr kleinen, amorphen und reaktiven Bestandteilen in der Sodalösung hervorgerufen werden. Eine Lagerung von 750°C gebranntem Kaolin in 0,02 M Calciumhydroxidlösung hingegen erhöht die zugängliche Oberfläche des Substrats. Der Kurvenverlauf des getrockneten Pulverpräparats wird dagegen, ebenso wie bei Lagerung in Calciumnitrat, im hohen Luftfeuchtebereich abgeschwächt. Dies könnte auf eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Fixierung am Tonmineralgerüst zurückgeführt werden.

### 7.2.3 Muskovit

Bei dieser Untersuchung wurde ein naßvermahlener Muskovit ausgewählt. Im Gegensatz zur Trockenmahlung werden bei der nassen Zerkleinerung die Glimmer bevorzugt in ihre kristallographischen Spaltrichtung aufgetrennt. Die trockene Vermahlung hingegen führt zu Gitterstörungen im Muskovitkristall, da die Plättchen nach allen Richtungen aufgebrochen werden (MACKENZIE & MELDAU 1956). Die Zielsetzung war hier, die Veränderungen im Muskovitgitter zu detektieren, die durch eine thermische Behandlung bzw. durch eine anschließende Wechselwirkung mit wäßrigen Salzlösungen entstanden sind. In Abbildung 44 a/b sind die unbehandelte Referenz und die wassergelagerte Probenserie miteinander verglichen.

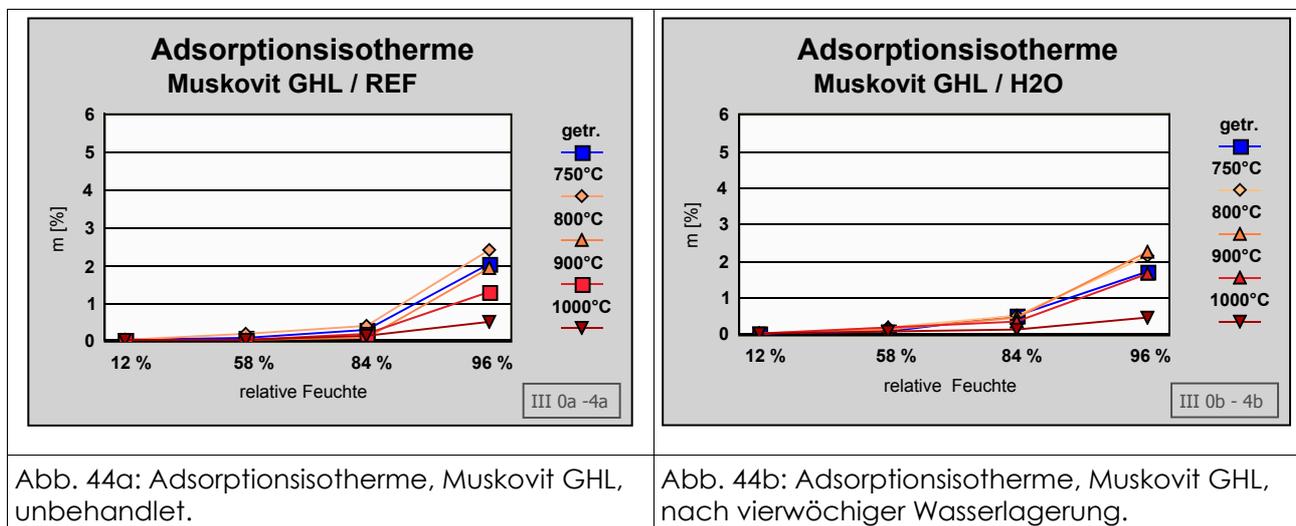


Abb. 44a: Adsorptionsisotherme, Muskovit GHL, unbehandelt.

Abb. 44b: Adsorptionsisotherme, Muskovit GHL, nach vierwöchiger Wasserlagerung.

Nach der vierwöchigen Wasserlagerung steigt die zugängliche Oberfläche bei der Probe, die mit einer Temperatur von 800 °C zuvor gebrannt wurde. Die Unterschiede nach der Wasserlagerung (Abb. 44b) zeigen sich auch bei einer relativen Feuchte von 84 %. Die Gewichtszunahme durch Adsorbataufnahme ist dort höher als bei der unbehandelten Referenzprobe. Erstaunlich sind die gesunkenen Werte für das getrocknete Pulverpräparat nach der Wasserlagerung

gegenüber der Referenzprobe.

In Abbildung 45a und b sind die Adsorptionsisothermen der Probenreihen einander gegenübergestellt, welche mit Natriumnitrat- und Calciumnitratlösung behandelt wurden.

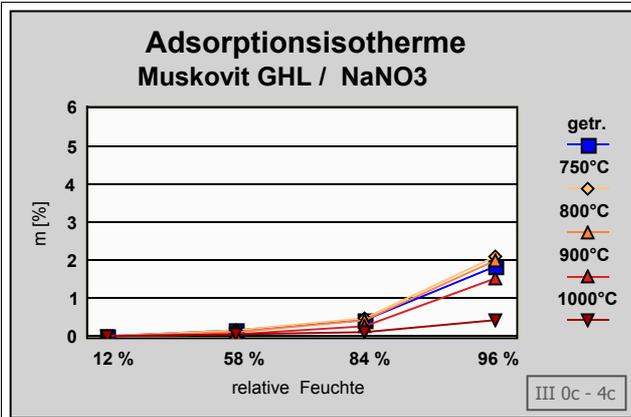


Abb. 45a: Adsorptionsisotherme, Muskovit GHL, nach vierwöchiger Lagerung in 2 M Natriumnitratlösung.

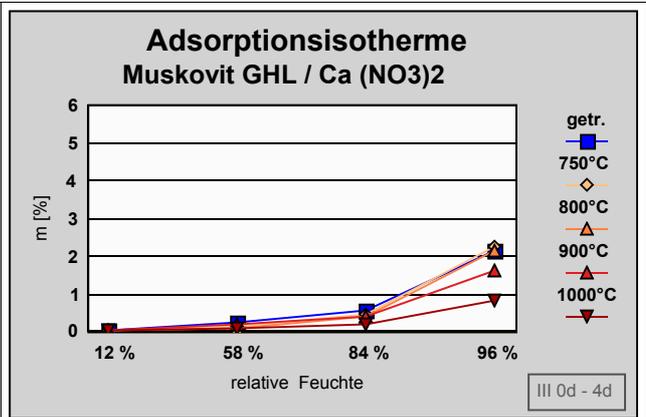


Abb. 45b: Adsorptionsisotherme, Muskovit GHL, nach vierwöchiger Lagerung in 1 M Calciumnitratlösung.

Die Lagerung bei 1 M Calciumnitratlösung bewirkt bei der bei 1000 °C gebrannten Probe eine deutliche Erhöhung der Adsorbatmenge bei 84 % r. h. und 96 % r. h. Ansonsten sind kaum Veränderungen im Vergleich zu Referenzmaterial zu beobachten.

In Abbildung 46a und 46b sind die Probenreihen gegenübergestellt, die vier Wochen in basischen Lösungen von 1 M Natriumcarbonat- oder 0,02 M Calciumhydroxidlösung gelagert wurden.

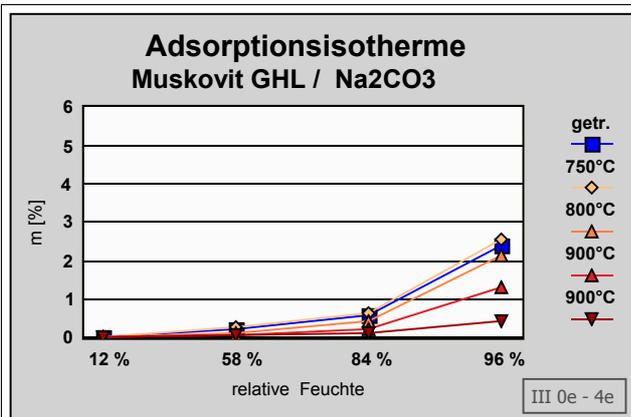


Abb. 46a: Adsorptionsisotherme, Muskovit GHL, nach vierwöchiger Lagerung in 1 M Natriumcarbonatlösung.

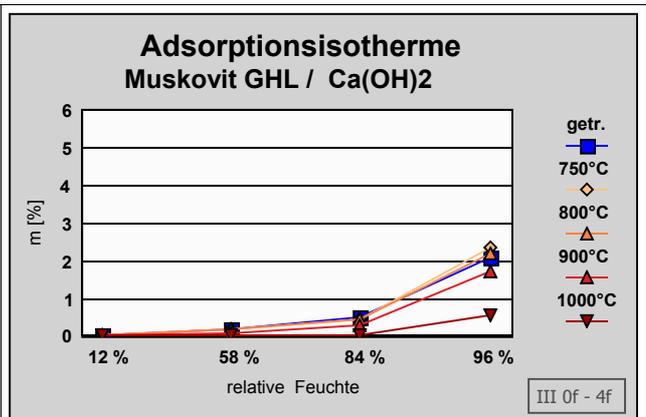


Abb. 46b: Adsorptionsisotherme, Muskovit GHL, nach vierwöchiger Lagerung in 0,02 M Calciumhydroxidlösung.

Die Behandlung der Muskovitpräparate mit 1 M Natriumcarbonatlösung erhöht, bei der 750 °C gebrannten Probe die zugängliche Oberfläche für das Adsorptiv. Die isothermen Sorptionskurven für die getrocknete und die gebrannte Probe (bei 750 °C) verlaufen auf einem höheren Werte-Niveau als bei den anderen Prüfserien des Muskovits.

### 7.3 FTIR-Spektroskopie

Es konnten grundsätzlich keine eindeutigen Veränderungen in Bezug der Absorptionsbanden zwischen unbehandelten und in wässrigen Lösungen gelagerten Proben detektiert werden. Auf eine Darstellung der Spektren wurde daher verzichtet.

### 7.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Probenserien von Ton rf 84, Kaolin FF 840 und Muskovit GHL wurden am Rasterelektronenmikroskop als Streupräparate untersucht und wie in Abschnitt 4.2.2 vorbehandelt. Die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zeigten eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie an solchen Proben, die ebenfalls in der Sorptionsisothermen-Messung gravierende Abweichungen aufwiesen. In Abbildung 47a und b sind in jeweils gleicher Vergrößerung Ton rf 84 (jeweils bei 750°C gebrannt) unbehandelt und wassergelagert einander gegenübergestellt.

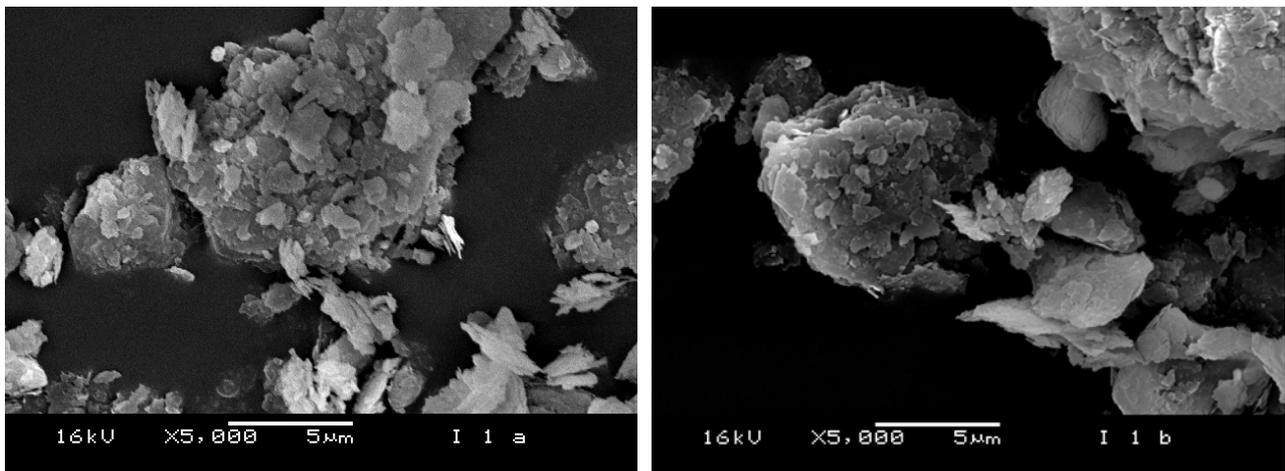


Abb. 47a: Ton rf 84, 750°C gebrannt, unbehandelte Referenzprobe.

Abb. 47b: Ton rf 84, 750°C gebrannt, nach vierwöchiger Wasserlagerung.

Morphologisch konnte hier kein Unterschied zwischen der unbehandelten Referenzprobe und dem wassergelagerten Präparat detektiert werden. Tonmineralrelikte sind jeweils deutlich erkennbar.

In Abbildung 48a und b sind bei gleicher Vergrößerung Ton rf 84, bei 750°C gebrannt wassergelagert und mit Calciumhydroxid behandelt, dargestellt.

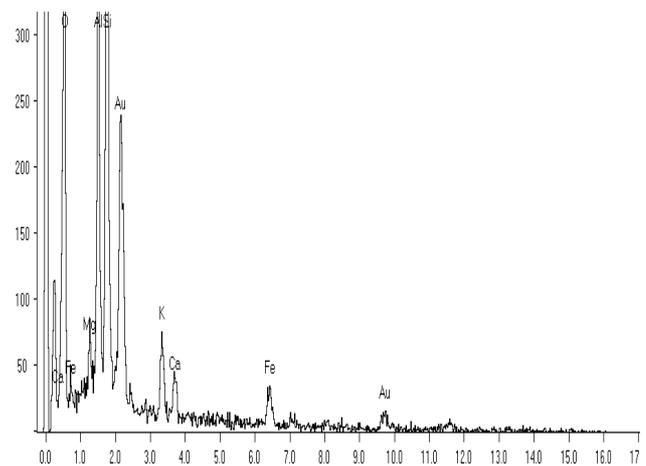
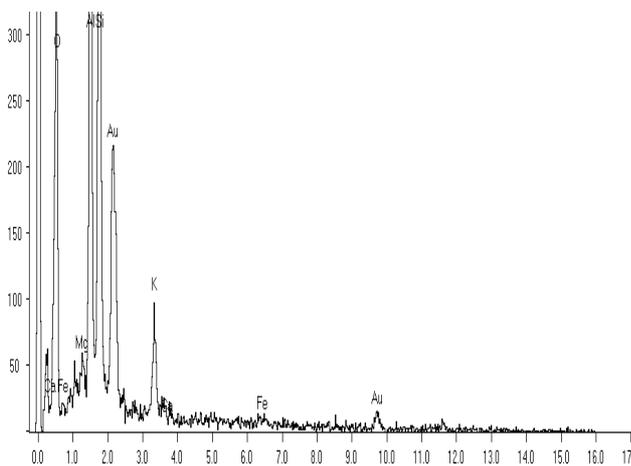
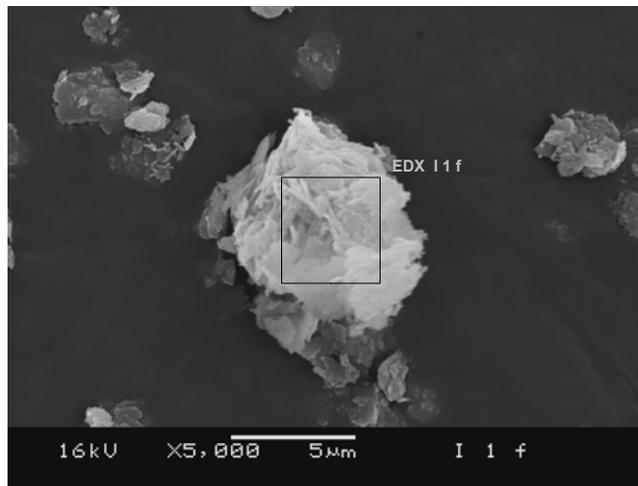
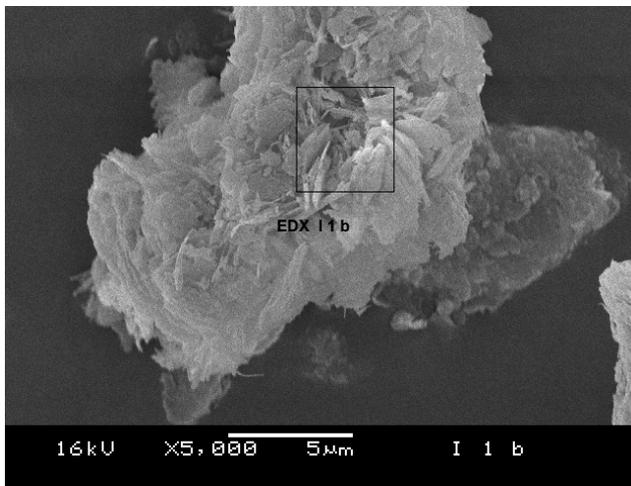


Abb. 48a: REM-EDX-Messung, Sekundärelektronenbild Ton rf 84, 750 °C gebrannt, nach vierwöchiger Wasserlagerung. EDX-Messpunkt: EDX-I 1 b.

Abb. 48b: REM-EDX-Messung, Sekundärelektronenbild, Ton rf 84, 750 °C gebrannt, nach vierwöchiger Lagerung in 0,02 M Calciumhydroxidlösung. EDX-Messpunkt: EDX-I 1 f

Hier kann eine eindeutige Anlagerung von Ca in der Elementverteilung bei Probe I 1 f nachgewiesen werden. Die Adsorption von Ca an feinteilige Tonmineralplättchen ist offensichtlich pH-Wert abhängig: Bei Substraten, welche mit 2 M Calciumnitratlösung behandelt wurden, konnte keine Adsorption von Ca festgestellt werden, obwohl die Molarität von Ca dort um das hundertfache höher lag als bei der eingesetzten Calciumhydroxidlösung. Die partielle Erhöhung von Fe und Mg ist nicht repräsentativ für die untersuchte Probe.

In Abbildung 49a und b sind in gleicher Vergrößerung Ton rf 84, jeweils bei 1000 °C gebrannt, unbehandelt oder nach vierwöchiger Wasserlagerung, miteinander verglichen.

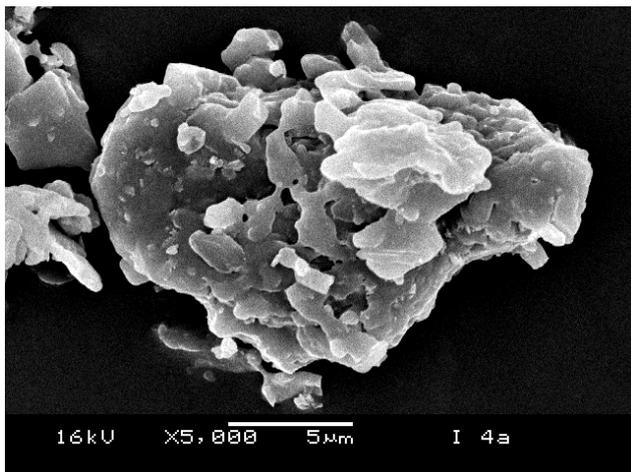


Abb. 49a: REM- Sekundärelektronenbild, Ton rf 84, bei 1000 °C gebrannt, unbehandelte Referenzprobe.

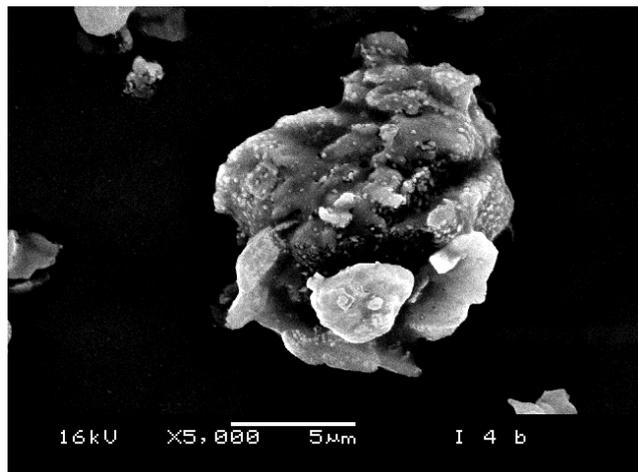


Abb. 49b: REM- Sekundärelektronenbild, Ton rf 84, bei 1000 °C gebrannt, nach vierwöchiger Wasserlagerung.

Die Verglasung der Tonmineralteilchen ist hier gut erkennbar. An manchen Partikeln der Probe I 4b änderte sich die Oberflächenmorphologie deutlich (Abb. 50a/b) gegenüber der unbehandelten Referenz (Abb. 49a):

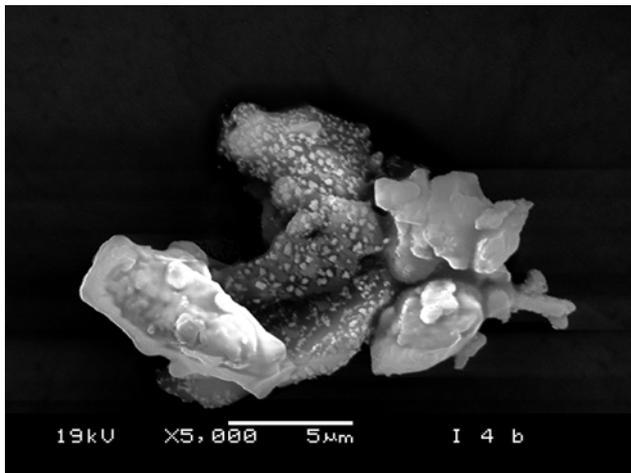


Abb. 50a: REM- Sekundärelektronenbild, Ton rf 84, bei 1000 °C gebrannt, nach vierwöchiger Wasserlagerung.

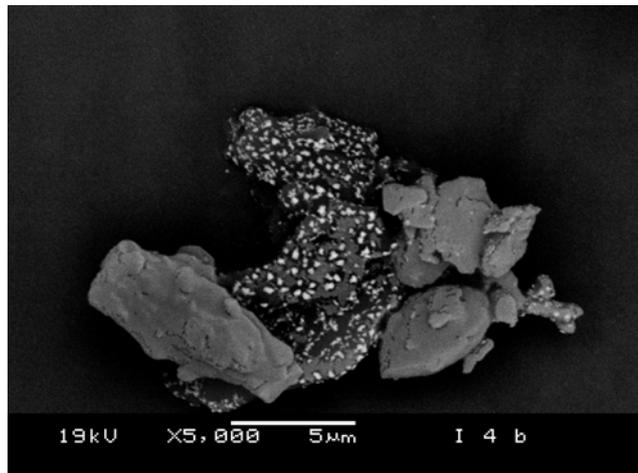


Abb. 50b: REM- Rückstreuelektronenbild, Ton rf 84, bei 1000 °C gebrannt, nach vierwöchiger Wasserlagerung.

Bei den hell kontrastierten Bereichen im Rückstreuelektronenbild kann es sich um Hämatit handeln. Zum Nachweis von kristallinen Phasen wie Hämatit in der keramischen Glasmatrix muß in der Regel eine Anschliffpapparation mit HF-Ätzung durchgeführt werden, um die gebildeten Kristallite freizulegen und identifizieren zu können (BERGER & LANGE 1977, SEGNIT & ANDERSON 1972). Im gezeigten Beispiel könnte eventuell bereits durch die vierwöchige Wasserlagerung eine Freilegung der Kristallite erfolgt sein.

XRD-Messungen an den Referenzmaterialien belegen eine vermehrte Hämatitbildung ab 900 °C Brenntemperatur. Bei den EDX-Punktmessungen konnten jedoch keine lokalen Unterschiede in der Zusammensetzung des Teilchens festgestellt werden. Die nachgewiesenen Elemente sind: Si, Al, K, Fe, Mg, Na. Wahrscheinlich ist die Kristallitgröße zu klein, um sie von der umgebenden Glasphase mit dieser Methode separat zu charakterisieren.

Eine ganz andere Oberflächenmorphologie zeigt sich bei der Lagerung von 1000°C gebrannten Tonpulverpräparaten in 0,02 M Calciumhydroxidlösung:

Auf den Tonmineraloberflächen bilden sich schwammartige Anlagerungen. In Abbildung 51 sind die beiden EDX Meßflächen markiert, um diese Aufwachsungen zu identifizieren.

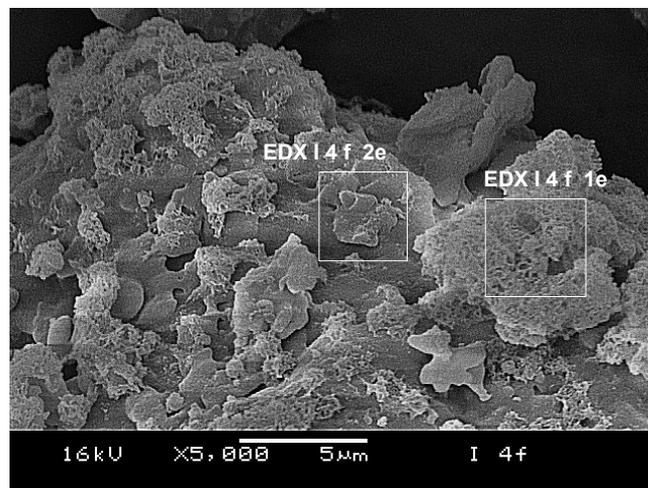


Abb. 51: REM- Sekundärelektronenbild, Ton rf 84, bei 1000 °C gebrannt, vierwöchige Lagerung in 0,02 M Calciumhydroxidlösung. EDX-Meßflächen: EDX I 4 f 1e und EDX I 4 f 2e.

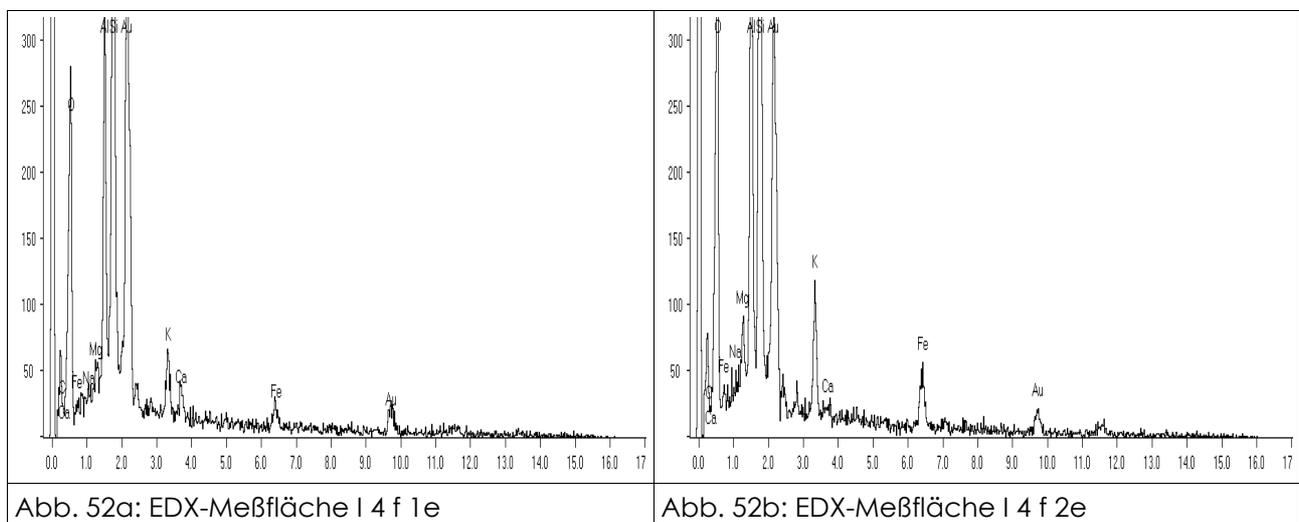


Abb. 52a: EDX-Meßfläche I 4 f 1e

Abb. 52b: EDX-Meßfläche I 4 f 2e

Ein Vergleich der beiden EDX-Messflächen zeigt, daß die porösen Auflagerungen (EDX I 4 f 1e) eine deutliche Ca-Anreicherung in der Elementverteilung gegenüber dem Referenzmesspunkt (EDX I 4 f 2e) aufweisen. Es handelt sich bei diesen Auflagerungen aller Wahrscheinlichkeit nach um Calciumsilikat-(Aluminat)-Hydrate. In der Literatur werden ähnliche Phänomene bei der Überprüfung der Laugenbeständigkeit von Glas- und Basaltwolle beschrieben. Beim Kontakt der Fasern mit Calciumhydroxidlösung bildeten sich an den Oberflächen ähnliche Aufwachsungen, wie sie in Abbildung 51 dargestellt sind. WOJNÁROVITS & FODOR (1991) analysierten mittels XRD-Untersuchungen nach 60 Tagen Kontaktzeit die nahezu vollflächigen Auflagerungen an den Fasern und fanden Aluminiumtobermorit  $[\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{Al}(\text{OH})\text{O}_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ . Im Falle der nur bereichsweise vorhandenen Anlagerungen am Ton rf 84 war die Konzentration der Mineralauflagerung zu gering, um sie mit Röntgendiffraktometrie nachweisen zu können. Die in Abbildung 51 beobachteten Veränderungen der Oberflächenmorphologie stellen sich nur bei dem hochgebrannten und glasphasenreichen Präparat I 4 f ein. Bei niedriger gebrannten Substraten kann dies nicht beobachtet werden. Anscheinend wird von Calciumhydroxid in dieser Weise nur die Glasphase korrodiert. Eine ähnliche Korrosion an der Mineraloberfläche tritt ebenfalls bei Muskovit GHL auf. Der Angriff auf die Korngrenzfläche tritt auch hier nur auf, wenn das Mineral bei 1000 °C gebrannt wurde. Abbildung 53 a zeigt einen vier Wochen in Wasser verbliebenen Muskovit; dem ist in Abbildung 53 b ein Glimmer, der in 0,02 M Calciumhydroxidlösung gelagert wurde, gegenübergestellt. Beide Substrate wurden zuvor bei 1000 °C gebrannt.

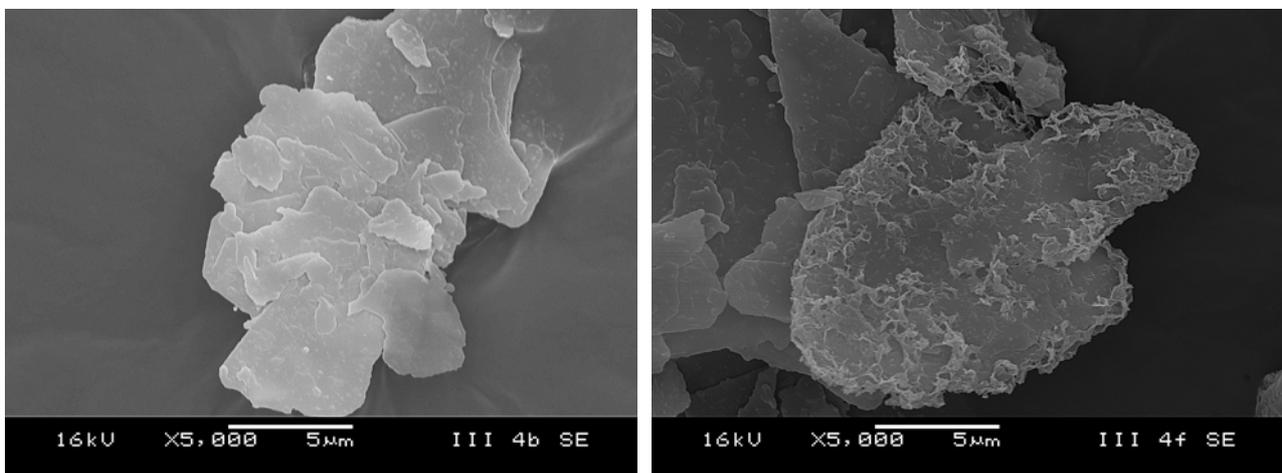


Abb. 53a: REM-Sekundärelektronenbild, Muskovit GHL, bei 1000 °C gebrannt, vierwöchige Wasserlagerung.

Abb. 53a: REM-Sekundärelektronenbild, Muskovit GHL, bei 1000 °C gebrannt, vierwöchige Lagerung in 0,02 M Calciumhydroxidlösung.

Die Lagerung des makrokristallinen Glimmers in 0,02 M Calciumhydroxidlösung führt auch hier zu schwammartigen Auflagerungen. Interessant ist, daß der korrosive Angriff auf die Grenzfläche erst dann stattfindet, wenn sich durch die

thermische Behandlung an der Mineraloberfläche eine amorphe Glasphase gebildet hat. An allen anderen Prüfserien konnte keine wesentliche Veränderung der Oberflächenmorphologie zur unbehandelten Referenzprobe detektiert werden.

Überraschenderweise konnte keine Veränderung der Oberflächenstruktur bei einer Sodabehandlung nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß die Glasmatrix der hochgebrannten Pulverpräparate partiell ebenfalls angegriffen wird, allerdings sind evtl. gebildete Natriumsilikat-(hydrate) in der alkalischen Natriumcarbonatlösung löslich und scheiden sich demnach nicht an der Oberfläche ab.

Die starken Veränderungen des hoch gebrannten illitisch-serizitischen Tons bei einer Behandlung mit Calciumhydroxidlösung können sowohl elektronenmikroskopisch wie auch durch die drastische Veränderung des Adsorptionsverhaltens in der Sorptionsisotherme nachgewiesen werden.

Bei niedrig gebrannten Präparaten findet dagegen hauptsächlich eine Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$  an den Tonmineralrelikten statt, wenn sie mit Calciumhydroxidlösung behandelt wurden. Eine morphologische Veränderung kann dort nicht festgestellt werden. Die Behandlung mit 1 M Calciumnitratlösung führt hingegen zu keiner Anlagerung. Dies läßt den Schluß zu, daß diese Adsorptionsreaktion pH-Wertabhängig ist und im schwach sauren Bereich trotz höherer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration nicht stattfindet.

## 7.5 Analyse der ausgelaugten Kationen

Aufgrund der starken strukturellen Veränderung der Mineraloberflächen von Ton rf 84 und Muskovit GHL wurden die Wasser- und Calciumhydroxideluate dieser Prüfserien (I b, I f, III b, III f) untersucht. In Abbildung 54a/b ist die Menge an gelösten Kationen von Ton rf 84 und Muskovit GHL in Abhängigkeit von der Brenntemperatur aufgezeigt.

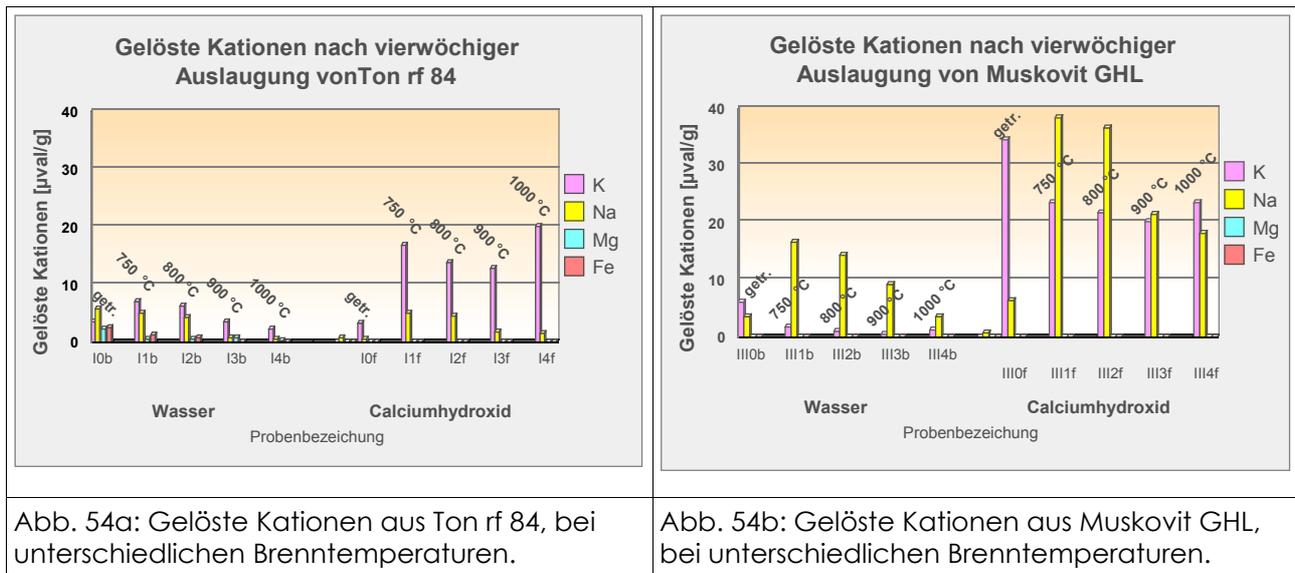


Abb. 54a: Gelöste Kationen aus Ton rf 84, bei unterschiedlichen Brenntemperaturen.

Abb. 54b: Gelöste Kationen aus Muskovit GHL, bei unterschiedlichen Brenntemperaturen.

Überraschenderweise sind die Werte der gelösten Kationen bei dem makroskopischen Muskovit GHL in ihrer Summe jeweils ca. doppelt so hoch wie bei dem weitaus feinteiligeren, illitisch-serizitischen Ton rf 84. Die Werte für gelöste Calciumionen sind hier aufgrund der Verwendung von Calciumhydroxidlösung nicht angegeben. Bei der Auslaugung in deionisiertem Wasser lagen die Werte für Ca<sup>+2</sup> ohnehin nahe Null.

Werden die Präparate mit Calciumhydroxid in Kontakt gebracht, dann weist Ton rf 84 den höchsten Werte für ausgelaugtes K<sup>+</sup> bei 1000°C auf, gefolgt von der Menge gelöster Kaliumionen bei 750 °C. Der ungebrannte Rohstoff zeigt eine weitaus geringere Mobilisierbarkeit von K<sup>+</sup>. Na<sup>+</sup> ist hier praktisch nicht mobilisierbar; dagegen zeigen die niedrig gebrannten Proben eine meßbare Auslaugung von Na<sup>+</sup>, die zu höheren Brenntemperaturen hin wieder abnimmt.

Der getrocknete Muskovit GHL weist im Gegensatz zum thermisch unbehandelten Ton rf 84 eine weitaus höhere K<sup>+</sup>-Löslichkeit in Calciumhydroxid auf. Wird der Glimmer thermisch behandelt (750 °C, 800°C) und anschließend mit Calciumhydroxidlösung in Kontakt gebracht, steigt die Na<sup>+</sup>-Löslichkeit im Vergleich zum thermisch unbehandelten Präparat um das Vierfache an, sinkt aber auch hier zu höheren Brenntemperaturen wieder ab. Die Kaliumlöslichkeit sinkt hingegen um 25% gegenüber dem getrockneten Substrat. Anscheinend kann Na<sup>+</sup> sowohl aus Illit- wie aus dem Muskovitgitter erst mobilisiert werden, wenn es durch thermische Behandlung eine Aufweitung erfahren hat. Durch die einsetzende Verglasung wird die Na<sup>+</sup>-Mobilisierbarkeit jeweils wieder reduziert.

## 8. Ein alternatives Verfahren zur strukturellen Festigung von Baukeramik.

### 8.1 Definierte Schädigung der Prüfkörper

Zielsetzung war es, niedrig gebrannte Prüfkörper zu erhalten, die das charakteristische Bild eines verwitterten historischen Terrakotten-Gefüges aufweisen; deshalb wurden diese Prüfkörper nur bei 800 °C gebrannt.

Die Schädigung der Probekörper sollte durch Tränkung mit 5 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung und darauf folgender mehrwöchiger zyklischer Trocken- und Feuchtwechsel erfolgen (35 % r. h./96 % r. h.). Die Tränkung mit untersättigter Salzlösung hatte zum Ziel, die innere Oberfläche des Prüfkörpers zu öffnen. Eine komplette Sprengung, wie sie bei wiederholter Tränkung im „Salzsprengtest“ mit gesättigter Natriumsulfatlösung auftritt, war nicht erwünscht. Im Vorversuch wurden niedrig gebrannte Prüfkörper mit kleinen Abmessungen (Serie 2) innerhalb von zwei Wochen im Wechselklima stark geschädigt. Es trat ein deutlich sichtbares Abpudern der Oberfläche ein. Dies bestätigt die Beobachtungen von PÜHRINGER und VON KONOW, daß der Porenraum nicht gänzlich gefüllt sein muß, um eine Salzschädigung herbeizuführen (PÜHRINGER 2002, VON KONOW 2001). Mit Natriumnitrat wurde ein Salz ausgewählt, welches häufig im Porenraum in Form röntgenamorpher Filme vorliegt. Das Modell des Kristallisationsdrucks ist somit hier nicht anwendbar, eine Schädigung des Gefüges erfolgt durch eine Aufhebung der Kontaktkräfte in Zwickelbereichen.

An den Prüfkörpern mit größeren Abmessungen funktionierte diese Schädigungsmethode nicht. Da diese Proben erheblich größere Mengen an Salzlösung aufnehmen, kann sich an der Oberfläche eine dickere Salzkruste bilden, die bei Abtrocknung völlig dicht und unreaktiv ist. Diese Kruste wirkt als Trocknungsblockade, ähnlich den am Bauwerk beobachteten glasig dichten Salzkrusten (KÜNZEL 1991); im Inneren des Gefüges liegt das Salz in Lösung vor und kann nicht abtrocknen. In Abbildung 55 ist die Struktur der aufgetrockneten Natriumnitratkruste im Querbruch dargestellt.

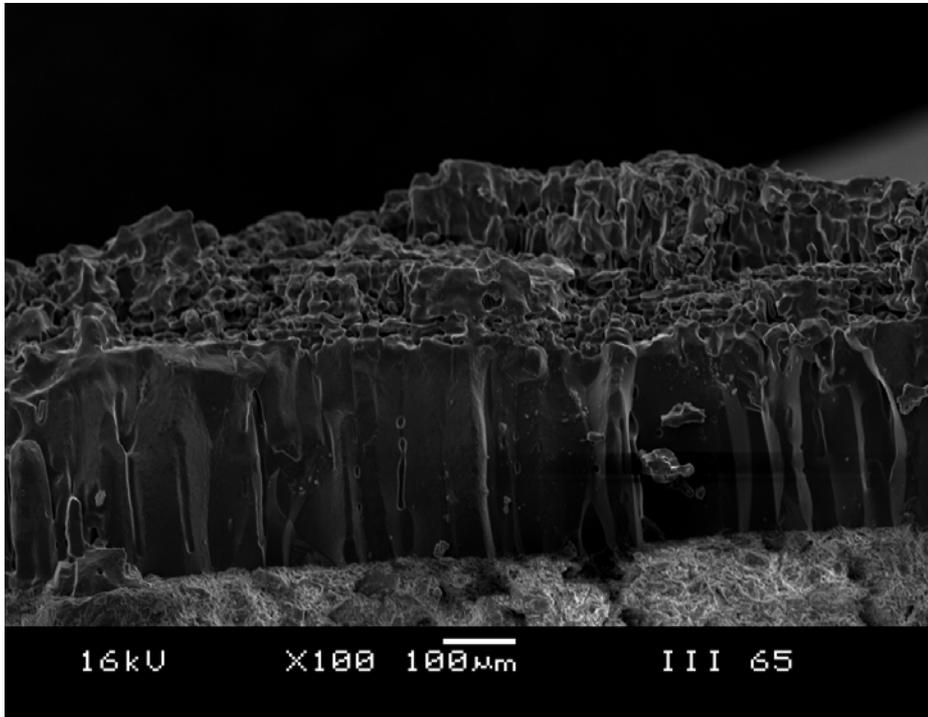


Abb. 55: Aufgewachsene Natriumnitratkruste an der Oberfläche eines Niedrigbrand-Prüfkörpers (800 °C) im Querbruch.

Die Undurchlässigkeit dieser Kruste ist klar ersichtlich. Zu erkennen ist, daß die Außenfläche der Kruste sich morphologisch leicht vom Inneren unterscheidet. Nur die äußere Grenzfläche reagiert auf das wechselnde Klima, der innere Teil der Kruste verbleibt jedoch unreaktiv auf dem Scherben. Die anfänglichen Versuche, den Prüfkörper bei einem zyklischen Wechselklima von 35 % r. h. und 96 % r. h. zu schädigen, scheiterten.

Daraufhin wurde die aufliegende inerte Salzkruste mit Hilfe von geringen Mengen Wasser reduziert. Die Prüfkörper wurden dann mit einer definierten Menge (10 ml je Prüfkörper) Wasser mittels einem Zellstofftuch gleichmäßig befeuchtet, luftdicht abgepackt und 5 Tage gelagert. Nach dieser Zeit wurde die Verpackung entfernt und die Prüfkörper bei 50 % r. h. zum Trocknen gelagert. Diese Trocken- und Feuchteperioden betragen jeweils 5 Tage. Die zyklischen Wechsel wurden 30 Tage lang durchlaufen.

Hauptziel der Kontamination war es, durch Abpudern der oberflächennahen Kornlagen eine offenporige Oberflächensituation zu schaffen. Der unbehandelte Prüfkörper wies durch die plastische Formgebung eine verdichtete Oberfläche

auf, die geöffnet werden sollte. Abbildung 56 zeigt den Vergleich zwischen einer ungeschädigten und einer geschädigten Oberfläche.

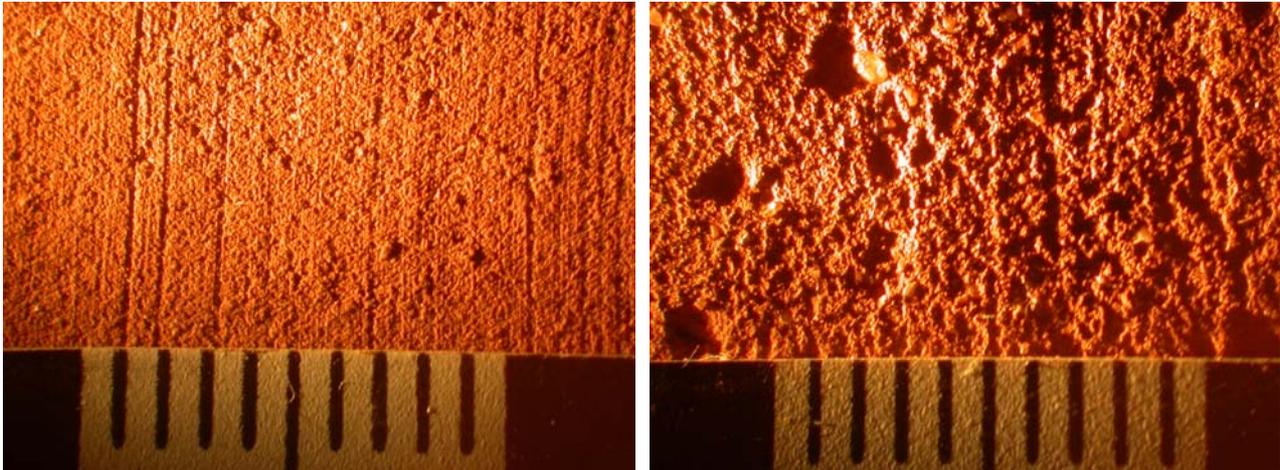


Abb. 56a: Oberflächenmorphologie eines ungeschädigten Prüfkörpers.

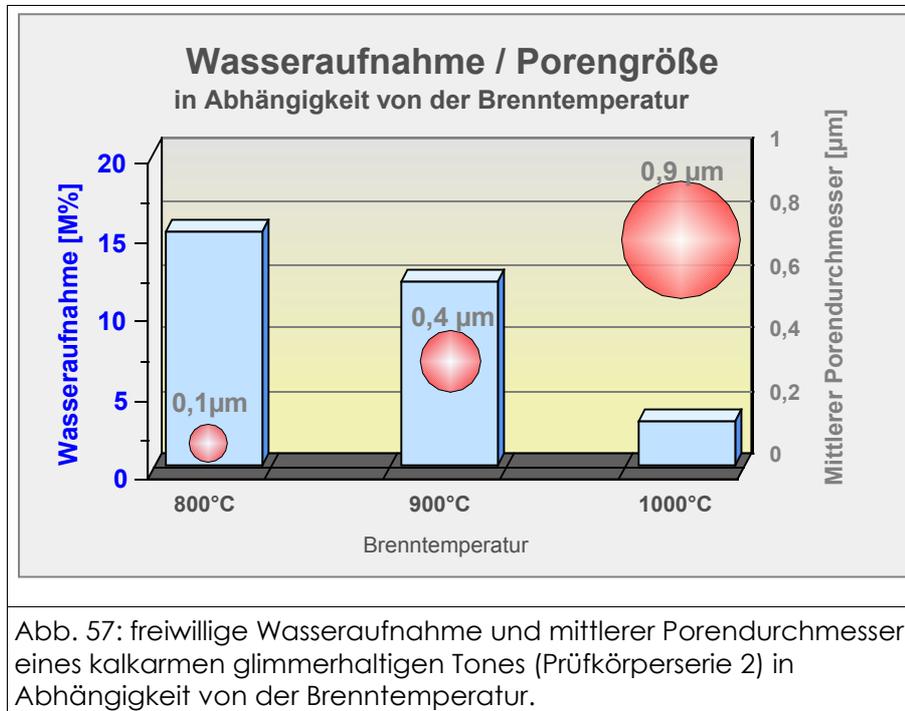
Abb. 56b: Oberflächenmorphologie eines geschädigten Prüfkörpers.

Durch das Abpudern der oberflächennahen Schichten konnte eine durchschnittliche Reduzierung um ca. 28  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Bei einem mittleren Porendurchmesser von 0,14  $\mu\text{m}$  und einem mittleren Korndurchmesser von  $< 20 \mu\text{m}$  sind durch die Schädigung mindestens 2 Kornlagen im oberflächennahen Bereich abgetragen worden.

## 8.2 Charakterisierung der Prüfkörper

Die thermisch unterschiedlich behandelten Prüfkörper der Serie 2 (vgl. 5.1.1) wurden in Abhängigkeit von ihrer Brenntemperatur charakterisiert. In Abbildung 57 ist die Änderung des mittleren Porendurchmessers und der prozentualen freiwilligen Wasseraufnahme nach 48 h bei unterschiedlicher thermischer

Behandlung wiedergegeben.



Die Porendurchmesser sind bis 800 °C mit dem getrockneten Prüfkörper nahezu identisch. Quecksilberdruck- porosimetrie-Untersuchungen konnten dies belegen. Erst ab ca. 850 °C nach allmählichem Gitterzerfall des Illits vergrößern sich die Hohlräume. Mit zunehmender Brenntemperatur nimmt die Anzahl der Poren drastisch ab, dafür entstehen wenige große. Die prozentuale Wasseraufnahme wird dabei reduziert. Mit der Verringerung der Porosität sinkt auch gleichzeitig die hygri sche Dilatation in Abhängigkeit von der Brenntemperatur (Abb. 58). Die Werte sinken um mehr als 50 %, von 476 µm/m, auf 160 µm/m wenn die Brenntemperatur von 900 °C erreicht wird.

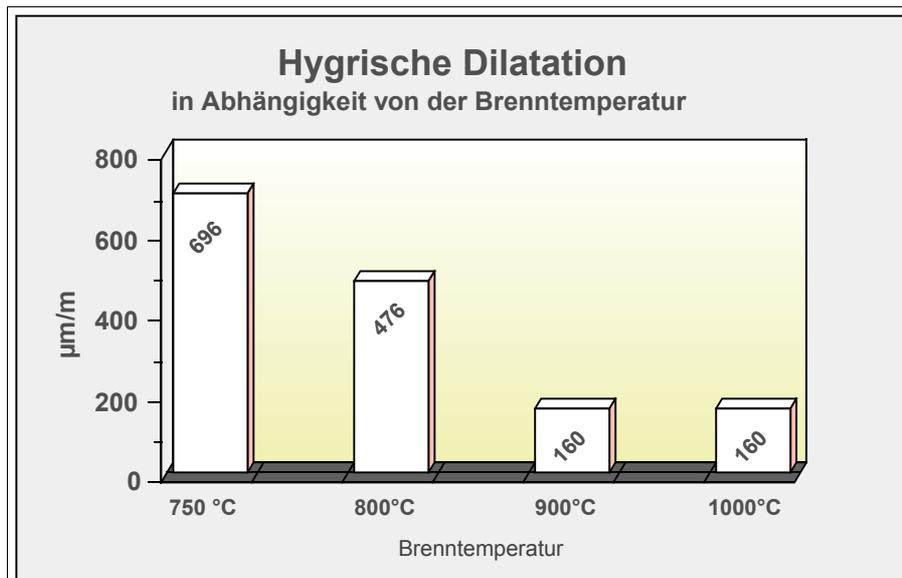


Abb. 58: Hygrische Dilatation in Abhängigkeit von der Brenntemperatur, Prüfkörper (Serie 2).

An den Prüfkörpern wurde weiterhin die Sorptionsisotherme und die spezifische Oberfläche (BET) untersucht (siehe Abb. 59).

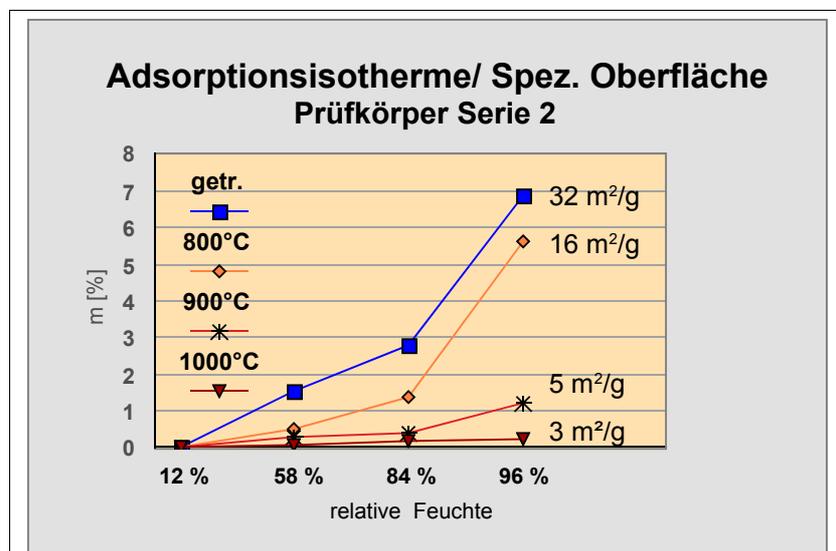
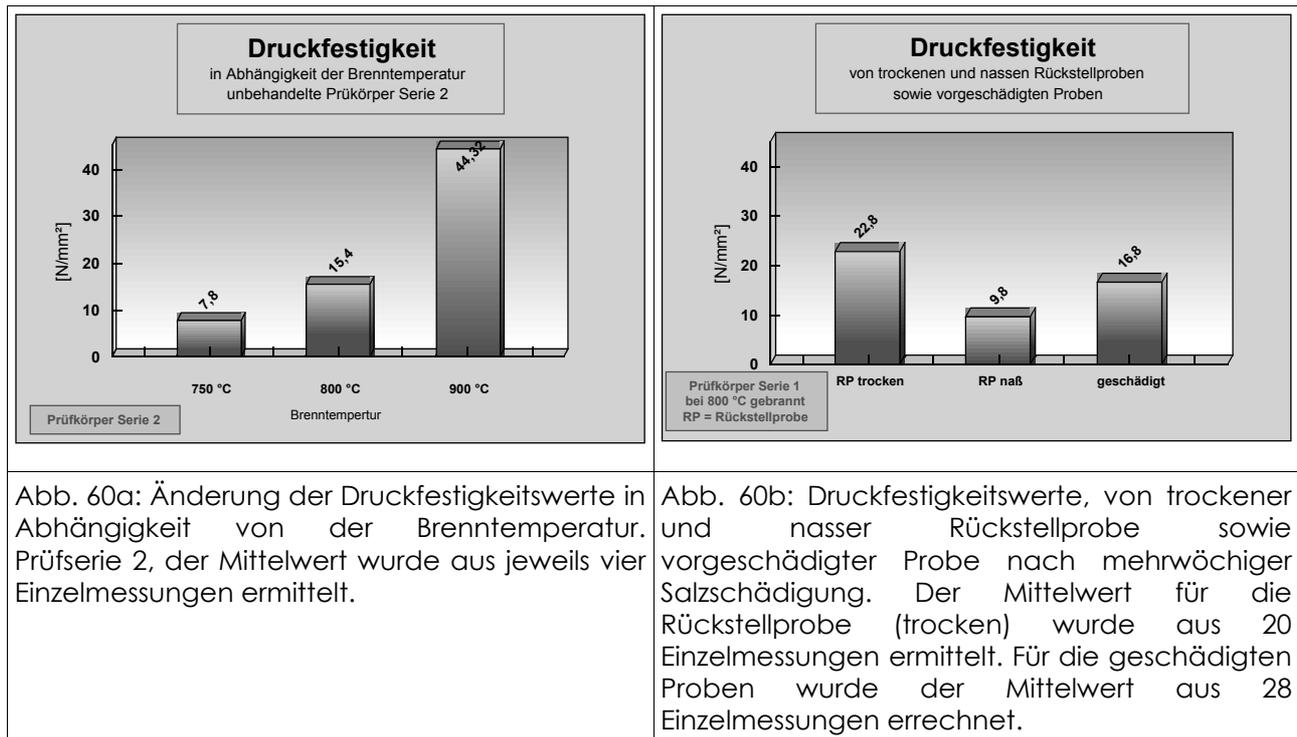


Abb. 59: Adsorptionsisotherme und spezifische Oberfläche der Prüfkörperserie 2 in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Der Sorptionsisothermen-Verlauf der plastisch geformten und teilweise gebrannten Prüfkörper verhält sich ähnlich wie die bereits in Kapitel 7.2 beschriebene Sorptionsisotherme für die Pulverpräparate des Ton rf 84. Nach dem Zerfall des

Illitgitters verringern sich sowohl die spezifische Oberfläche wie auch die Adsorbatmengen drastisch.

In Abbildung 60a werden die Druckfestigkeitswerte von Prüfserie 2 bei unterschiedlichen Brenntemperaturen miteinander verglichen. In Abbildung 59b wird eine Rückstellprobe, trocken sowie nach 24-stündiger Wasserlagerung, mit einem vorgeschädigten Prüfkörper einander gegenübergestellt.



Nach ausreichender Glasphasenbildung im Scherben (Serie 2) steigt die Druckfestigkeit sprunghaft ab 900 °C an (Abb. 60a). Eine meßbare Gefügeschwächung ist durch die zyklische Wechselbelastung der salzbefrachteten Proben aufgetreten und kann an der entsalzten und trockenen Probe eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 60b). Werden unbehandelte Rückstellproben 24 h unter Wasser gelagert und anschließend im noch nassen Zustand gemessen, so sinkt die Festigkeit rapide (Abb. 60b).

Die anderen Kennwerte der Prüfkörper (Serie 1) sind bei den jeweiligen Meßmethoden zur Kontrolle des Konservierungserfolgs als Referenz dargestellt.

## 8.3 Bewertung der Additive nach den Vorversuchen

Die Bewertung der Additive erfolgte durch die Untersuchung von beschichteten Glimmerplättchen am Stereomikroskop (Durchlicht). Ein Kriterium war der morphologische Vergleich des Reißbildes zwischen nur getrockneten und anschließend gebrannten Gelen. Weiterhin wurde die Adhäsion des getemperten Gels am Glimmerplättchen beurteilt. Rezepturen, die nach der thermischen Behandlung als lose Gelschollen am Glimmerplättchen auflagen, blieben bei den weiteren Untersuchungen unberücksichtigt. Die Überprüfung der Kratzfestigkeit der Gele erfolgte durch einen Holzstab. Das Eindringverhalten der Rezepturen auf keramischem Untergrund wurde getestet. Die benetzten Oberflächen wurden im Stereomikroskop nach visuellen Veränderungen wie beispielsweise ggf. auftretenden Glanz untersucht.

### 8.3.1 Additive für das KSE-System

Die Zugabe von Kalium- und Magnesiumacetat führte zu keiner Verbesserung des Glasflusses. Zudem neigten die so modifizierten Gele dazu, nach dem Brennen auf dem Glimmerplättchen lose aufzuliegen.

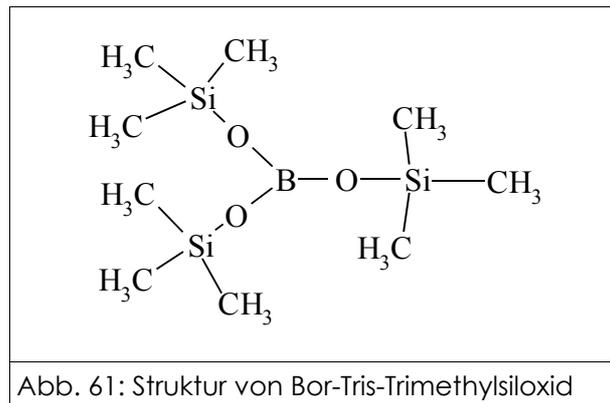
Aluminium- und Eisenacetylacetonat konnte nur in sehr geringen Mengen als Additiv zugegeben werden (max. 0,5 Mol%), da die Löslichkeit in Ethanol sehr begrenzt ist und andere Lösemittel wie Benzol aufgrund ihrer Toxizität ausgeschlossen werden mußten. Die Zugaben führten generell zu einer Verschlechterung der Adhäsion am Muskovit.

3-Aminopropyl-triethoxysilan wurde sowohl kalt ausgehärtet wie auch getempert untersucht; da es in Schutzstoffen bisweilen als Haftvermittler verwendet wird, ist es als interner Vergleich in allen Prüfserien berücksichtigt.

Gute Adhäsionseigenschaften und zufriedenstellende Gelbildung zeigten folgende Verbindungen:

- Natrium- und Lithiumacetat
- Borsäure
- Borax
- Bor -Tris-Trimethylsiloxid

In Abbildung 61 ist die Struktur des Bor-Tris-Trimethylsiloxids wiedergegeben.



Diese Verbindung wird normalerweise zur Herstellung dünner Borosilikat-Beschichtungen im CVD-Verfahren verwendet. Die Zugabe von 1-3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid veränderte die kaltaushärtende makroskopische Gelstruktur von Motema 29 erheblich (Abb. 62).



Abb. 62: Zugabe von 1-3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid zu Motema 29, Gelabscheiderate 20 %.

Bei höherer Zugabe von Bor-Tris-Trimethylsiloxid verliert das Gel seine Transparenz und führt zur partiellen Entmischung, die unterschiedliche Schwindung der beiden Substanzen führt in der Folge zu einem „Einrollen“ des Gels.

### 8.3.2 Additive für wäßrige Kieselsäuredispersionen

Die Zugaben von Natrium- und Kaliumhydroxid erbrachten keine Verbesserung der Eigenschaften, trotz längerer Standzeiten, um den Gleichgewichtszustand des Sols nach pH-Wert-Verschiebung wieder zu erreichen.

Die Verwendung von unverdünntem wäßrigen Lithiumsilikat war äußerst unbefriedigend. Der auftrocknende Film schwindet so stark, daß er die Haftung vom Untergrund völlig verliert. Das Rißnetz des Gels war sehr feinmaschig, fast pulverförmig. Wird wäßriges Lithiumsilikat allerdings mit einem Kieselsol gemischt und so die Lithiumkonzentration gegenüber  $\text{SiO}_2$  herabgesetzt, verbessern sich die Eigenschaften deutlich. Die Lithium-Komponente wirkt als Flußmittel und sorgt so für eine bessere Haftung am Untergrund.

Zwischen 1-10 Mol-% eines in Ammoniak komplexierten Wismut(III)citrats (vgl. 5.1.3) wurden jeweils einer Kieselsäuredispersion zugesetzt. Bei allen Formulierungen war eine deutliche Flußmittelwirkung zu erkennen, das Gel wies nach dem Temperprozess eine deutliche strukturelle Veränderung auf. Allerdings war die Schwindung der modifizierten Gele mit Wismut(III)citrat so hoch, daß die aufgeschmolzene Schicht nur noch rudimentär am Glimmerplättchen haftete. Weiterhin blieb die Kieselsäuredispersion nach Zugabe von bereits geringsten Mengen Wismut(III)citrat nicht lagerstabil. Nach wenigen Tagen erstarrte es im geschlossenen Behälter.

Als sehr positiv auf die Gelbildung hat sich der Einsatz von Tetraalkylammoniumhydroxiden erwiesen. Die Schwindung der Kieselsäuredispersion verringerte sich. Das durch Auftrocknen entstehende Rißnetz wurde zwangsläufig weitmaschiger.

Die Zugabe von glyzeringelösten Borkomponenten verändern das Rißbild des auftrocknenden Gels erheblich. Anscheinend wirkt Glycerin zusätzlich als Weichsegment im Sol. Die Trocknung erfolgte langsamer, die Schwindung des Gels wurde etwas verringert, und die Haftung am Untergrund verbessert.

### 8.4 Veränderung der Gelstruktur durch Additivzugabe

Die Einbindung von Additiven in die Gelstruktur sollte FTIR spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Additivzugaben waren jedoch teilweise so gering, daß im getemperten Gel nur noch  $\text{SiO}_2$  nachgewiesen werden konnte. Einen deutlichen Nachweis von Si-O-B-Banden ist selbst bei 10 Mol-% Boranteil in thermisch behandelten Proben problematisch (KAŞGÖZ et al. 1999). Weiterhin

wurden die getrockneten und bei 500 °C getemperten Gele im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Untersuchung sollte zur Klärung beitragen, inwieweit sich durch Additivzusatz die Struktur der kaltausgehärteten und getemperten Gele verändert. Untersuchungen anderer Autoren konnten zeigen, daß die Rasterelektronenmikroskopie eine brauchbare Methode ist, um unterschiedlich ausgebildete Mikrostrukturen der Gele zu analysieren (BEIER et al. 1985).

### 8.4.1 Modifizierung von Funcosil 300

In Abbildung 63a/b ist Funcosil 300 als getrocknetes und zusätzlich thermisch behandeltes Gel dargestellt.

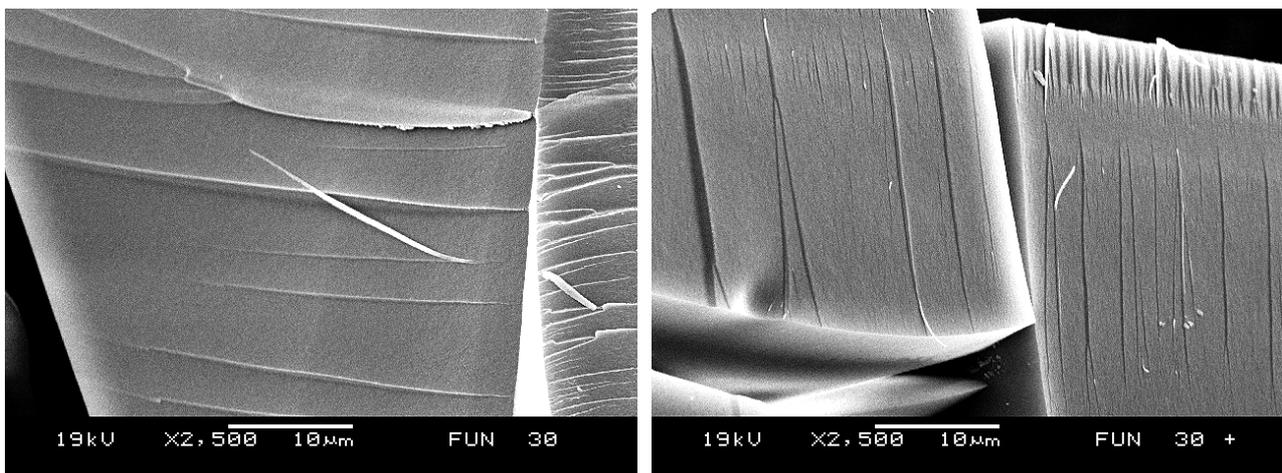


Abb. 63a: Funcosil 300 getrocknet.

Abb. 63b: Funcosil 300, getrocknet, anschließend bei 500°C getempert.

Funcosil 300 bildet während der Gelbildung eine faserige Morphologie aus, wie sie typisch für eher sauer katalysierte Gele ist, welche hauptsächlich in Kettenstrukturen kondensieren.

Abbildung 64a/b zeigt die Veränderung der Gelstruktur durch eine Additivzugabe von 0,5 Mol-% Lithiumacetat.

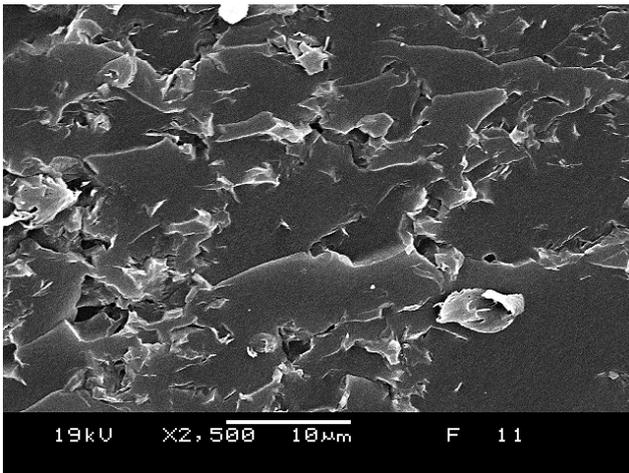


Abb. 64a: Funcosil 300, 20 % Gelabscheiderate. Zugabe von 0,5 Mol-% Lithiumacetat, getrocknetes Gel.

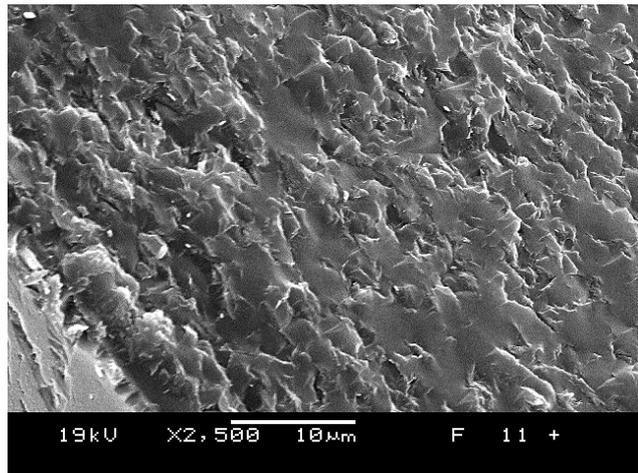


Abb. 64b: Funcosil 300, 20 % Gelabscheiderate. Zugabe von 0,5 Mol-% Lithiumacetat, getrocknetes und anschließend bei 500 °C getempertes Gel.

Im Vergleich zur nichtmodifizierten Referenz (Abb.63a/b) verändert sich die Gelstruktur grundlegend durch eine Zugabe von 0,5 Mol-% Lithiumacetat. Wird das Gel nach der Trocknung bei 500°C getempert, so ändert sich die Morphologie des Gels nochmals durch partielle eutektische Schmelzphasen-Bildung. Die Porosität des getrockneten Gels wird durch die Wärmebehandlung deutlich reduziert.

## 8.4.2 Modifizierung von Motema 29

In Abbildung 65a/b ist der vorkondensierte KSE Motema 29 als nur getrocknetes und zusätzlich thermisch behandeltes Gel dargestellt.

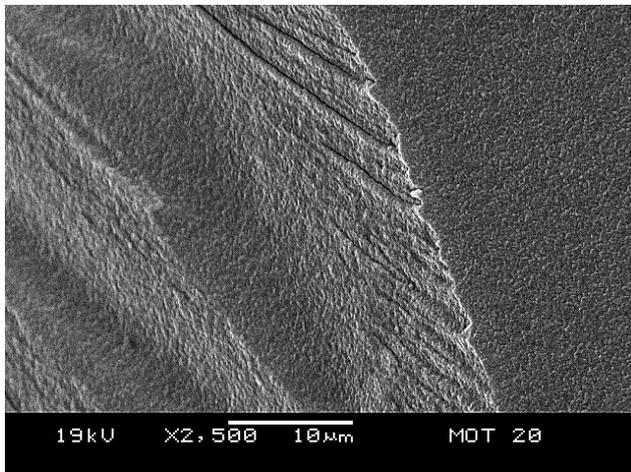


Abb. 65a: Motema 29, 20 % Gelabscheiderate, getrocknetes Gel.

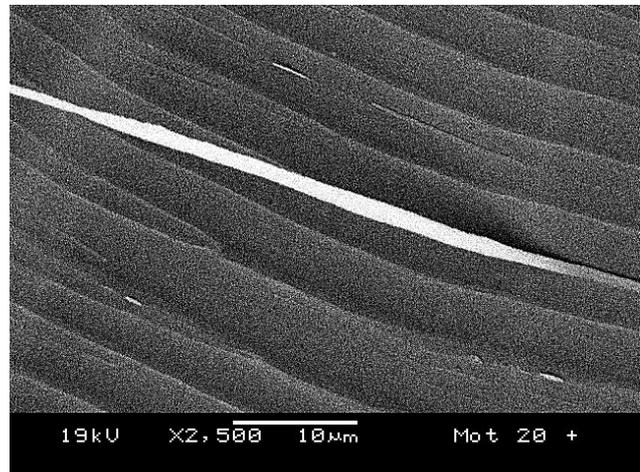


Abb. 65b: Motema 29, 20 % Gelabscheiderate, Gel getrocknet und anschließend bei 500 °C getempert.

Die Strukturen im getrockneten Gel (Abb. 65a) sind hier weitaus größer als bei Fungosil 300 (Abb. 63a), welches als Monomer eingesetzt wurde. Nach einer thermischen Behandlung wirkt das Gel (Abb. 65b) weitaus fasriger als in der Kaltaushärtung (Abb. 65a). In Abbildung 66a/b ist das kaltausgehärtete und getemperte Gel jeweils mit einem Additivzusatz von 3 Mol-% Borsäure gegenübergestellt.

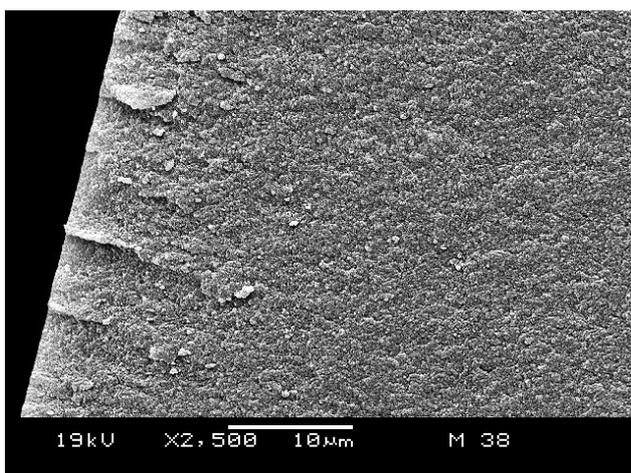


Abb. 66a: Motema 29, 20 % Gelabscheiderate, Zugabe von 3 Mol-% Borsäure, getrocknetes Gel.

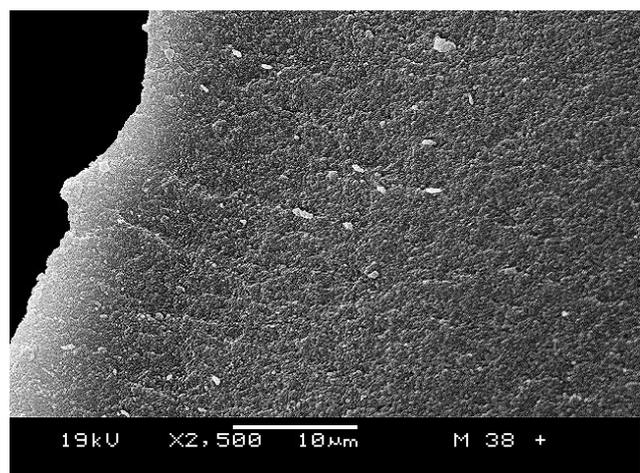


Abb. 66b: Motema 29, 20 % Gelabscheiderate, Zugabe von 3 Mol-% Borsäure, Gel getrocknet und anschließend bei 500 °C getempert.

Der Vergleich zwischen getrockneter (Abb. 66a) und getemperter Probe (Abb. 66b) zeigt ein deutliches Erweichen des Gels durch die thermische Behandlung.

In Abbildung 67a/b ist in analoger Darstellungsweise die getrocknete und thermisch bedingte, strukturelle Änderung des Gels bei einer jeweiligen Zugabe von 3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid aufgezeigt.

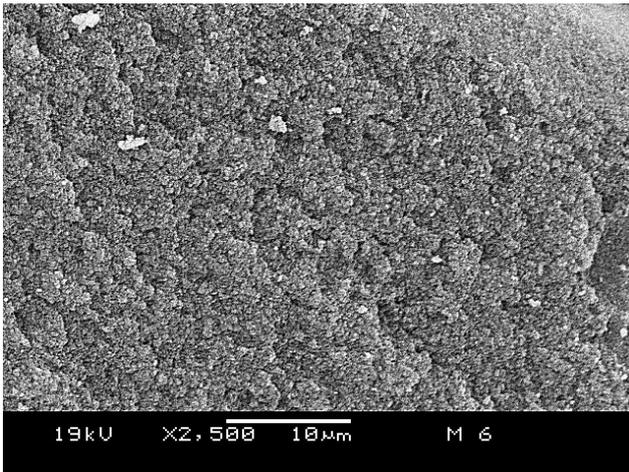


Abb. 67a: Motema 29, 20 % Gelabscheiderate, Zugabe von 3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid, getrocknet.

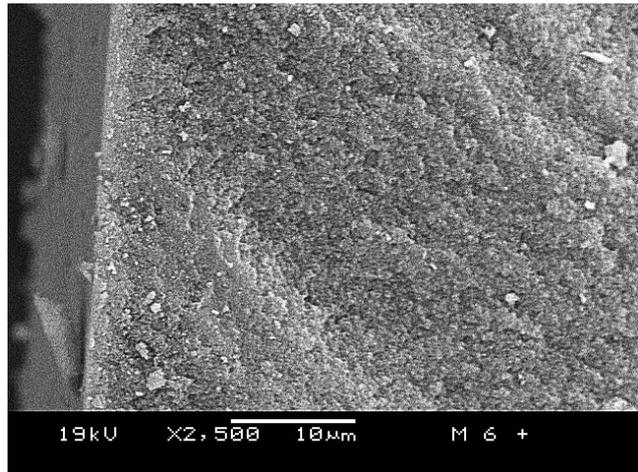


Abb. 67b: Motema 29, 20 % Gelabscheiderate, Zugabe von 3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid bei 500 °C getempert.

Das nur getrocknete Gel (Abb. 67a) weist eine poröse Struktur von festverwachsenen Nanopartikeln auf, die zu einem stabilen Netzwerk kondensiert sind. Nach der thermischen Behandlung (Abb. 66b) ist ein klares partielles Verschmelzen und Verbrücken des Gefüges zu erkennen.

### 8.4.3 Modifizierung von Kieselsäuredispersionen

Die wäßrigen Kieselsäuredispersionen konnten ohne Additive überhaupt nicht eingesetzt werden, da ihr Penetrationsverhalten in den keramischen Scherben sehr schlecht war. In Abbildung 68a/b ist TBAH-modifiziertes Levasil 500/15 kaltausgehärtet und thermisch nachbehandelt dargestellt.

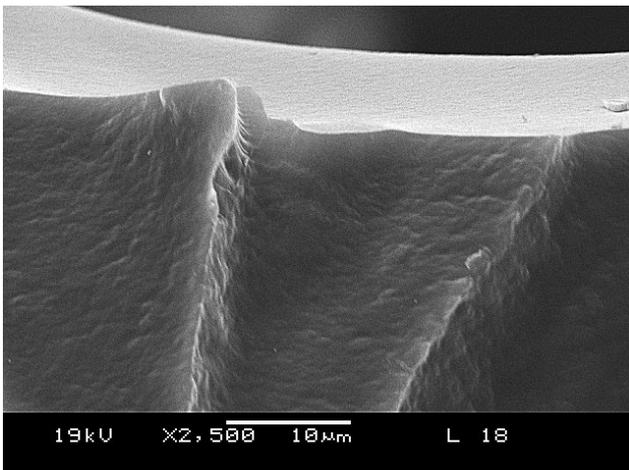


Abb. 68a: Levasil 500/15, mit 3 Mol-% TBAH modifiziert, Gelabscheiderate 10 %, getrocknetes Gel.

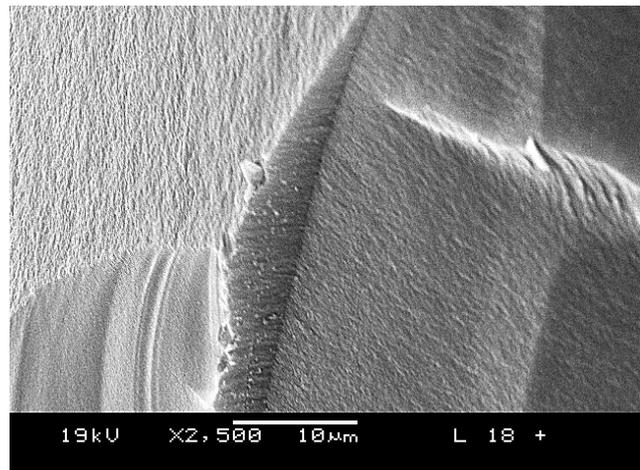


Abb. 68b: Levasil 500/15, mit 3 Mol-% TBAH modifiziert, Gelabscheiderate 10 %, bei 500 °C getempertes Gel.

Im Vergleich zu nicht modifizierten KSE-Systemen zeigt das modifizierte Kieselisol eine „Vergrößerung“ der Baueinheiten.

Die Abbildungen 69a und b stellen eine getrocknete und getemperte Formulierung aus Syton X 30 und Betol Li (2:1) einander gegenüber.

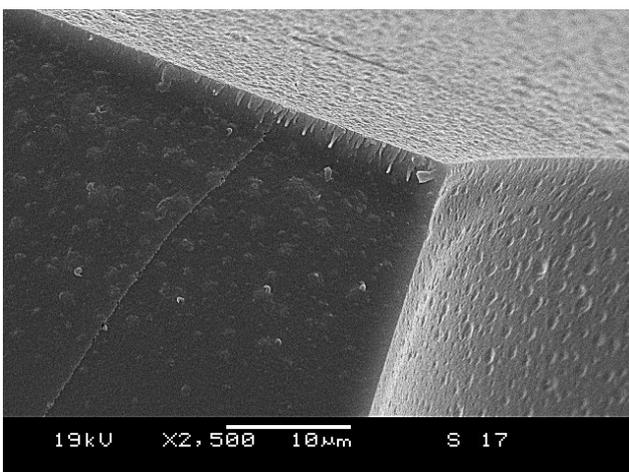


Abb. 69a: Syton X 30 / Betol Li 22 (2:1), Gelabscheiderate 10 %, getrocknet.

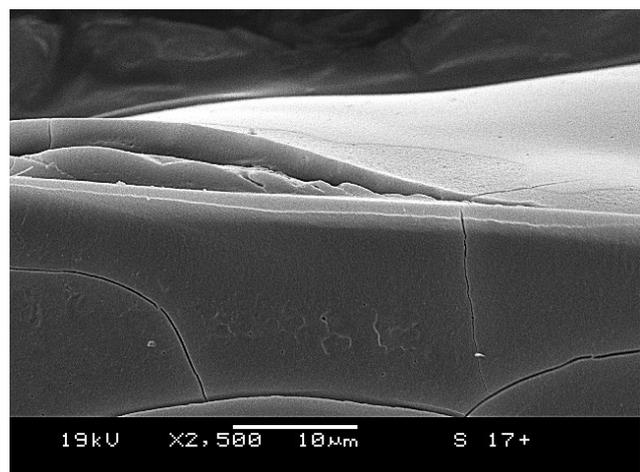


Abb. 69b: Syton X 30 / Betol Li 22 (2:1), Gelabscheiderate 10 %, bei 500 °C getempert.

Im getrockneten Gel ist eine tröpfchenförmige Entmischung, wie sie auch häufig bei binären Lithiumsilikatgläsern auftritt, zu erkennen (VOGEL 1992); diese verschwindet nach dem Temperprozess völlig. Eine Verglasung des Gels ist gut sichtbar.

In Abbildung 70a/b ist Syton X 30 mit 1 Mol-% Borsäure und 3 Mol-% TBAH modifiziert. In der folgenden Abbildung werden getrocknetes und anschließend getempertes Gel einander gegenübergestellt.

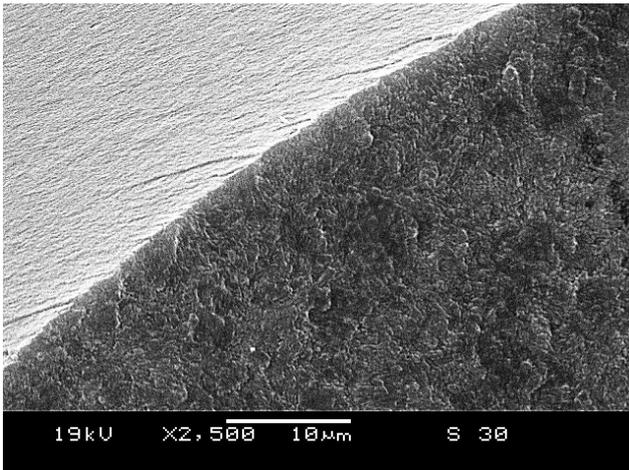


Abb. 70a: Syton X 30, modifiziert mit 3 Mol-% TBAH und 1 Mol-% Borsäure, Gelabscheiderate 10 %, getrocknetes Gel.

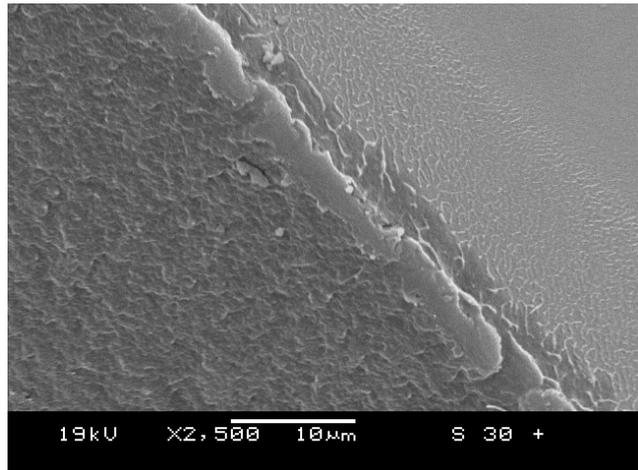


Abb. 70b: Syton X 30, modifiziert mit 3 Mol-% TBAH und 1 Mol-% Borsäure, Gelabscheiderate 10 %, bei 500 °C gebranntes Gel.

Das getrocknete Gel weist eine schuppig bis körnige Struktur auf. Diese wird aufgrund der Flußmittelwirkung von Borsäure beim Temperprozess verändert. Es findet also eine partielle Schmelzphasenbildung statt.

#### 8.4.4 Gelstruktur von Sebosil S

Die beiden nächsten Abbildungen (Abb. 71a/b) stellen das getrocknete Gel von Sebosil S und dem entsprechenden thermisch behandelten gegenüber.

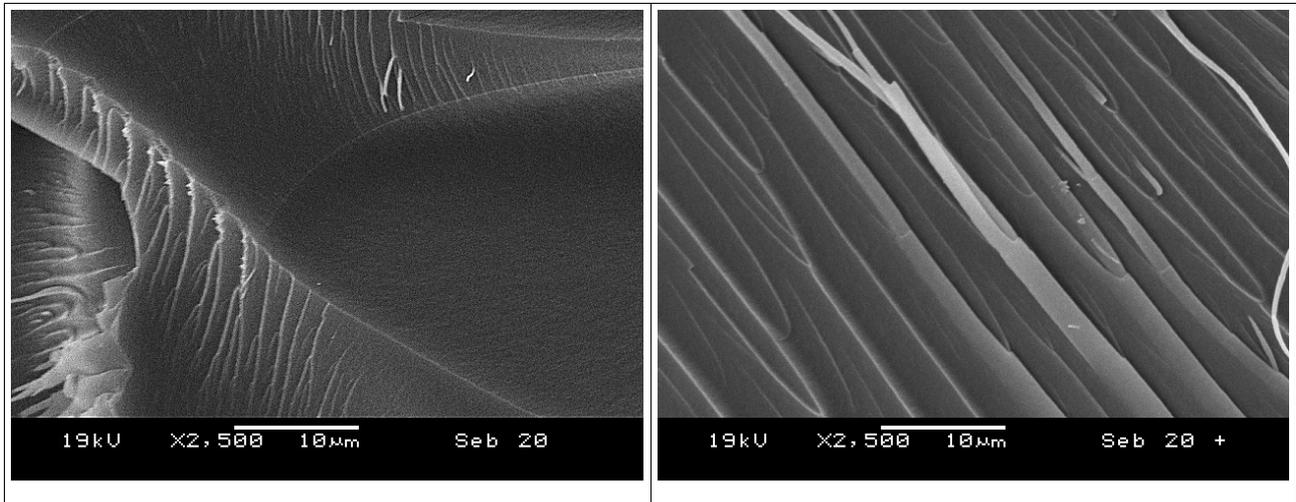


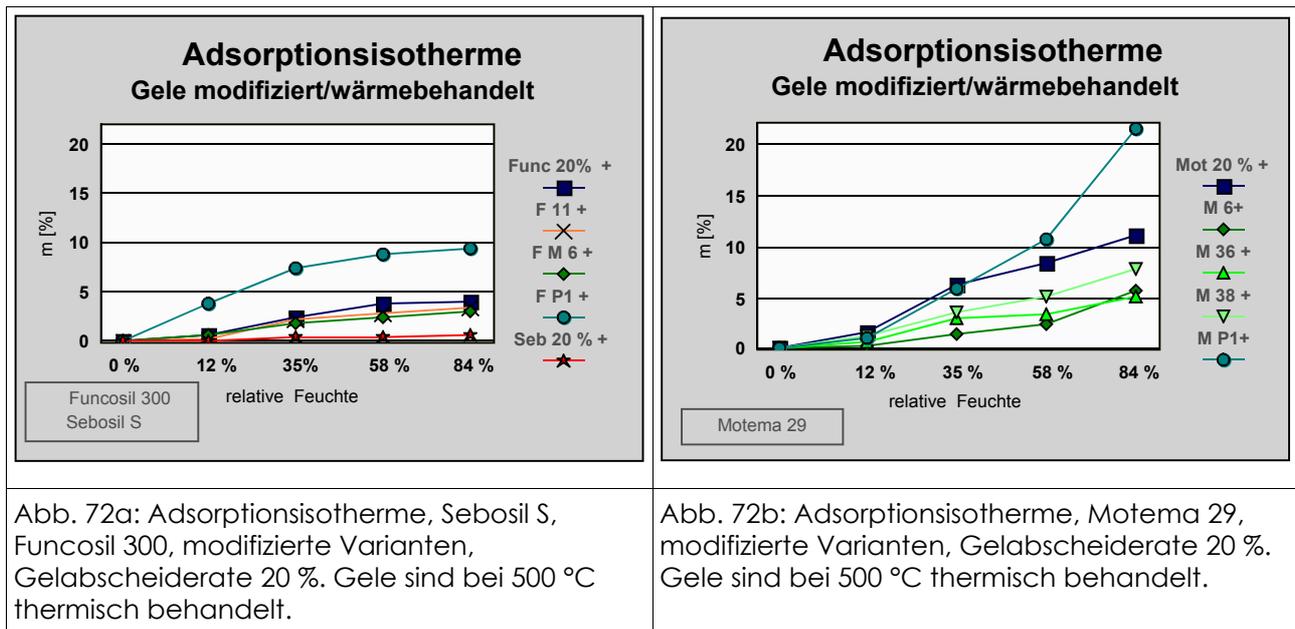
Abb. 71a: Sebosil S, 20 % Gelabscheiderate, getrocknetes Gel.

Abb. 71b: Sebosil S, 20 % Gelabscheiderate, bei 500 °C getempertes Gel.

Durch den thermischen Prozeß vergrößern sich die laminaren Strukturelemente im Gel, welche durch die saure Katalyse bei der Herstellung hervorgerufen werden.

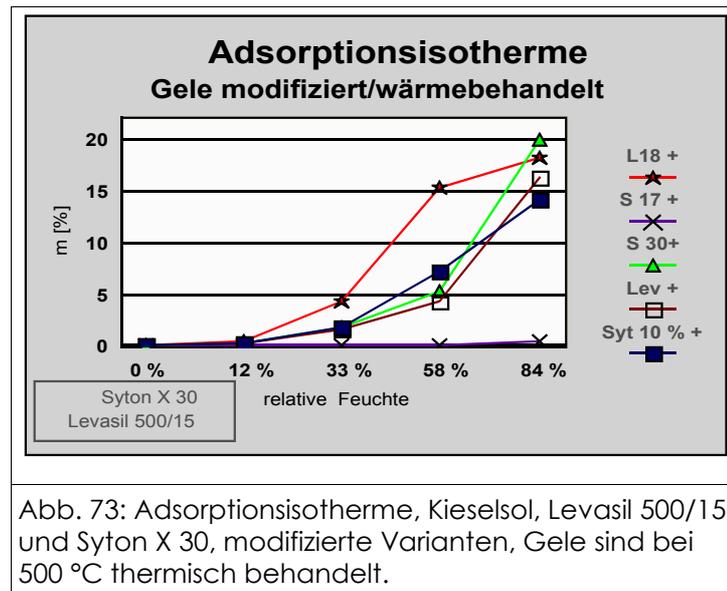
#### 8.5 Adsorptionssiothermen der thermisch behandelten Gele

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der getemperten Gele war ihr Adsorptionsverhalten gegenüber verschiedenen Luftfeuchten. Je geringer die zugängliche Oberfläche für das Adsorbat am Gel ist, desto unreaktiver und glasähnlicher ist das Gel. Da im Gel sehr kleine Poren zu erwarten waren (HÜSING & SCHUBERT 1998, MOSQUERA et al. 2002), wurde der Nullwert hier durch eine mehrwöchige Lagerung bis zur Gewichtskonstanz über Trockengel ermittelt. In Abbildung 72a/b sind die Adsorptionssiothermen für Sebosil S, modifizierte Varianten von Funcosil 300 und Motema 29 dargestellt.



Sebosil S, das bei seiner Herstellung mit HCl sauer katalysiert wurde, zeigt nach der thermischen Behandlung kaum adsorptive Eigenschaften gegenüber zunehmender Luftfeuchte (Abb. 72a, Seb 20 % +). Bei einer Auslagerung von 84 % r. h. bleibt Sebosil S unterhalb von 1 % Massenzuwachs. Funcosil 300 (Func 20 % +) mit ca. 4 % und Motema 29 (Mot 20 % +) mit ca. 11 % Massenzuwachs erreichen bei dieser Gleichgewichtsfeuchte weit höhere Werte als Sebosil S. Beachtlich sind die unterschiedlichen Isothermenverläufe von Funcosil 300 und Motema 29. Die Adsorptionsisotherme von Funcosil 300 folgt eher den Isothermentyp I nach Langmuir, die dann eintritt, wenn überwiegend sehr kleine Poren im Festkörper vorliegen. Die Sorptionsisotherme von Motema 29 folgt dagegen eher dem Haupttyp II.

Die Zugabe von 1,25 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan zu den Festigern (M P 1 +, F P 1 +) führt zu einer Verdopplung des Massezuwachses und somit zu einer Erhöhung der zugänglichen Oberfläche bei beiden Systemen. Ihr jeweils charakteristischer Verlauf wird jedoch nicht beeinflusst, was darauf schließen läßt, daß die Anzahl der Poren im Gel zwar steigt, aber die Porengeometrie sich nicht ändert. Die Zugabe von 3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid (M 6 +, F M 6 +) bringt jeweils eine Reduzierung der zugänglichen Oberfläche für das Adsorptiv. Die niedrigeren Sorptionskurven-Verläufe der Bor-modifizierten Verbindungen von Motema 29 (M 6 +, M 36 +, M 38 +) sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf die partielle Schmelzphasenbildung im Gel durch den Temperprozess zurückzuführen. In Abbildung 73 sind die Sorptionsverläufe der thermisch behandelten Kieselsäuredispersionen einander gegenübergestellt.



Die Sorptionsisothermen der Kieselsäuredispersionen zeigen bis auf eine Ausnahme vor allem im oberen Luftfeuchtebereich einen größeren Massezuwachs als die nicht modifizierten KSE-Systeme. Bei niedrigen relativen Luftfeuchten ist kaum ein Massezuwachs zu verzeichnen (im Vergleich zum eher feinporigen Gel des Funcosil 300). Eine Ausnahme bildet die Probe S 17 +, sie zeigt nach der thermischen Behandlung mit einem Massezuwachs von nur 0,4 M % bei 84 % r. h. sogar niedrigere Werte als Sebosil S (Abb. 70a., Seb 20 % +). Der Additivzusatz von 3 Mol-% TBAH und 1 Mol-% Borsäure (S 30 +) bringt gegenüber der nichtmodifizierten Variante (Syt 10 % +) keine Verringerung im adsorptiven Massezuwachs bei Syton X 30. Die alleinige Zugabe von 3 Mol-% TBAH verändert dagegen offensichtlich die Porengeometrie von Levasil 500/15 (L 18 +im Vergleich zu Lev +).

## 8.6 Schwindung der Prüfkörper nach Kaltaushärtung

Nach vierwöchiger Lagerung bei 75 % r. h. wurden die konsolidierten Prüfkörper aus der Klimakammer entnommen; dabei zeigten sich an den mit Funcosil 300 gefestigten Prüfkörpern massive Schäden.

In Abbildung 73 ist ein gefestigter Prüfkörper nach Kaltaushärtung zu sehen. Er wurde zuvor mit Funcosil 300 mit einer Gelabscheiderate von 30% behandelt.

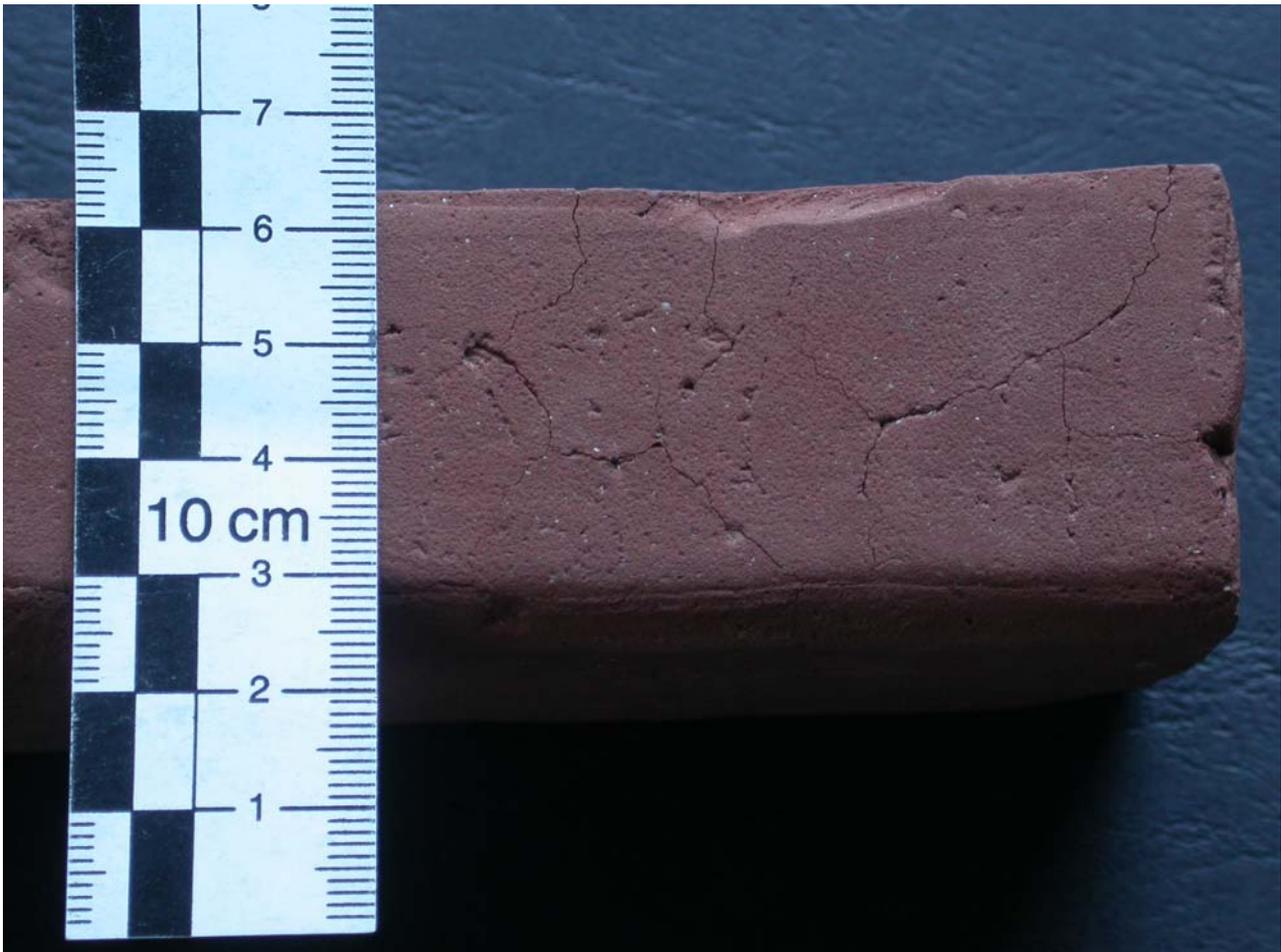
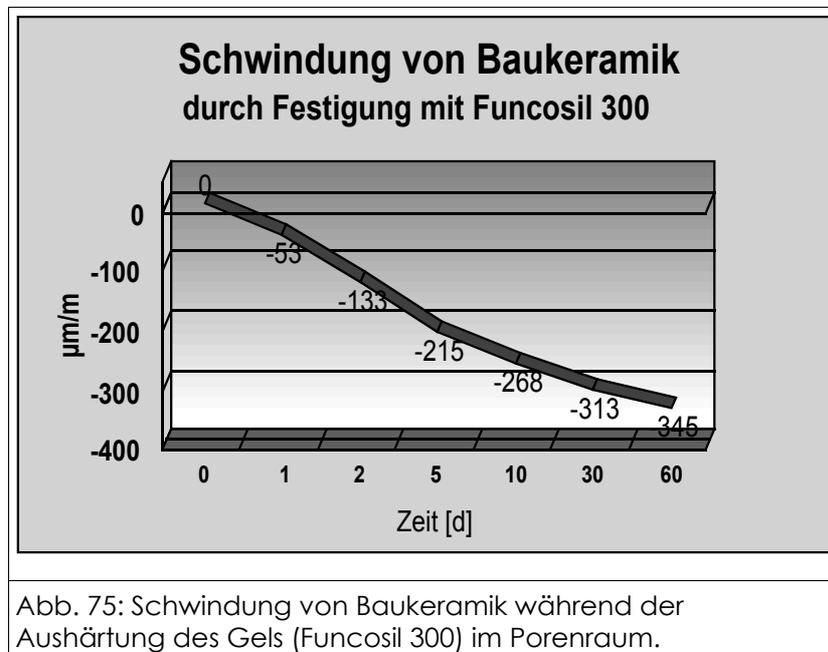


Abb. 74: Prüfkörper (III 5) nach Kaltaushärtung mit Funcosil 300.

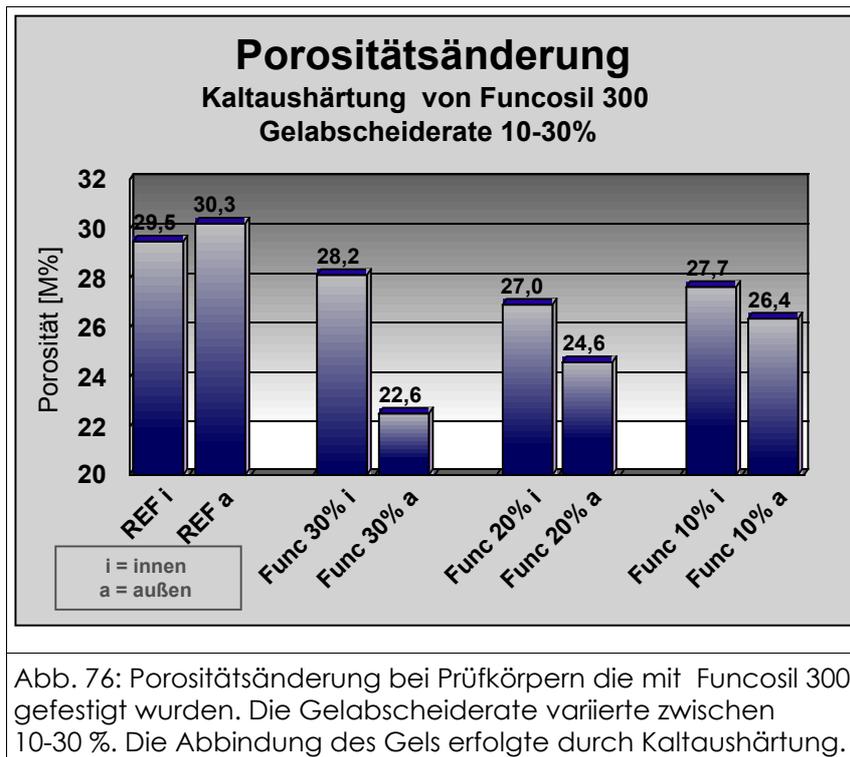
Die Risse durchziehen den gesamten Prüfkörper und reichen bis in 5 mm Tiefe. Wird die Gelabscheiderate auf 20 % oder 10 % reduziert, dann verkleinert sich jeweils das Craquelé-Netz und die Risse erreichen nur eine Tiefe von max. 1mm. Diese Art der Schädigung konnte an allen Prüfkörpern festgestellt werden, die mit Funcosil 300 behandelt wurden. Um die Ursache dieser Schädigung erklärbar zu machen, wurde an einem nicht vorgeschädigten Referenzprüfkörper (3 x 3 x 3,5 cm) in Anlehnung an die Untersuchungen von SATTLER (1992) die Längenänderung dieser Probe während der Festigung untersucht: Der Körper wurde in die Meßvorrichtung (vgl. 5.4.7) eingespannt und diese in einen Glasbehälter gestellt. Danach wurde der Behälter langsam über mehrere Stunden mit Funcosil 300 aufgefüllt. Es wurde jeweils so nachgefüllt, daß der Flüssigkeitspegel unter dem Kapillarsaum lag. Der keramische Körper wurde schließlich mit dem Festiger überdeckt und 24 h dort belassen. Die Apparatur wurde ausreichend abgedichtet, um die Verdunstung des Tetraethylsilikats zu verhindern. Die Aufnahme des Festigers führte zu keiner Längenänderung des Prüfkörpers während der Tränkung. Die Probe wurde dann ausgespannt und gewogen. Unmittelbar danach wurde sie wieder in die Meßvorrichtung eingespannt und bei 75 r. h. ausgelagert. Die Längenänderung wurde über mehrere Monate untersucht.

Abbildung 75 gibt den Verlauf der dabei beobachteten Schwindung des Probekörpers über einen Zeitraum von 60 Tagen wieder.



Die Schwindung der Probe ist nach 60 Tagen nicht abgeschlossen. Ein Indiz hierfür sind die weiter abfallenden Werte nach längerer Standzeit. Nach 6 Monaten erreichte der Probekörper eine Schwindung von  $-375 \mu\text{m/m}$ . Dies bedeutet ebenfalls, daß die Abbindereaktion des Festigers (Funcosil 300) im Porengefüge auch nach 6 Monaten in 75 % r. h. nicht gänzlich abgeschlossen ist.

Weiterhin wurden an der in Abbildung 74 dargestellten Probe Porositätsmessungen an oberflächennahen (ca. Rißtiefe) und mittigen Teilstücken durchgeführt. In Abbildung 76 werden die prozentuale Veränderung der Porosität von behandelten und unbehandelten Proben, jeweils im Kern- und Oberflächenbereich, miteinander verglichen.



Die unbehandelte Referenz weist im oberflächennahen Bereich (REF a) eine leichte Erhöhung der Porosität auf. Die gefestigten Prüfkörper besitzen vor allem bei einer Gelabscheiderate von 30 % ein drastisches Gefälle in ihrer Porosität. Im Inneren des behandelten Prüfkörpers (Func 30) wird die Porosität gegenüber der unbehandelten Referenz (REF i) nur um ca. 1 % reduziert. Außen (Func 30 % a) hingegen ist das Porengefüge derart verdichtet, daß die Porosität auf 22,6 % sinkt. Bei niedrigeren Gelabscheideraten nähern sich die Werte für den äußeren Prüfkörperbereich (a) dem innengelegenen (i) an. Allerdings bleibt selbst bei einer Gelabscheiderate von 10 % ein Gefälle bestehen (Func 10 % a, Func 10 % i). Die Risse werden deshalb höchstwahrscheinlich durch eine Rückwanderung des Schutzstoffes an die Oberfläche hervorgerufen. Ein Grund kann die geringe Menge an physiosorbiertem Wasser im Porenraum des Prüfkörpers sein, bevor die Festigung erfolgte. Die Proben wurden nach der Entsalzung bei 50 °C ausgeheizt und mehrere Monate im Labor bei 50 % r. h. gelagert. Vor Ort besitzt ein poröses mineralisches Bauteil in der Regel eine höhere adsorbierte Feuchtigkeit im Porengefüge. Dies kann zu einer Hydrolysereaktion des Gels unmittelbar nach Penetration des Festigers im Inneren des Gefüges führen und so kann eine Rückwanderung des Festigungsmittels an die Oberfläche nicht stattfinden. 100 ml TEOS benötigen theoretisch 16 ml H<sub>2</sub>O, um komplett zu hydrolysieren. In Bezug auf die hier verwendeten Prüfkörper würde dies bedeuten, daß bei einer Mittelaufnahme von 1,4 ml auf 10 g Probe diese mindestens 0,22 ml H<sub>2</sub>O im Porenraum adsorbiert haben müßte, um die aufgenommene Menge an Festiger theoretisch hydrolysieren zu können. Das molare Verhältnis zwischen H<sub>2</sub>O/TEOS muß mindestens 2 betragen, um eine komplette Hydrolyse theoretisch zu erreichen. In diesem Fall waren aber bei 50 % r. h. nur ca. 30 % der notwendigen

Wassermenge (0,06 ml) im Porenraum adsorbiert. Für eine vollständige Umsetzung des aufgenommenen Festigers hätte diese Probe bei 96 % r. h. vorkonditioniert werden müssen, dann beträgt die adsorbierte Menge an Wasser 0,3 ml, bezogen auf 10 g Probensubstanz.

Interessant ist ferner die Beobachtung, daß bei dem überwiegend als oligomeres Ethylsilikat vorliegenden Motema 29 keinerlei Rückwanderungserscheinungen detektiert werden konnten. Dieses Produkt ist vorkondensiert und liegt daher bereits in größeren Baueinheiten vor, die geringere Mengen an Wasser benötigen, um zu hydrolysieren und ein Gel abzuschneiden.

## 8.7 Kontrolle des Konservierungserfolgs

### 8.7.1 Schutzstoffaufnahme der Prüfkörper

Die Prüfkörper wurden vor der Tränkung trocken gewogen. An den flüssigen Schutzstoffen wurde die Dichte jeweils bestimmt. Vor und nach der Tränkung wurden alle Proben erneut gewogen. Bei Kenntnis der Mittelaufnahme je Prüfkörper kann anhand der bestimmten Schutzstoffmenge und seiner Dichte ein theoretischer Sollwert für die Gelabscheidung in der Probe errechnet werden. Die Gelabscheiderate im Gefüge nach der Trocknung und nach dem Temperprozess wurde durch Differenzwägung bestimmt.

In Abbildung 77 ist die prozentual verbleibende Menge an Gel (Funcosil 300) im Prüfkörper nach Kaltaushärtung und teilweise anschließendem Temperprozess dargestellt.

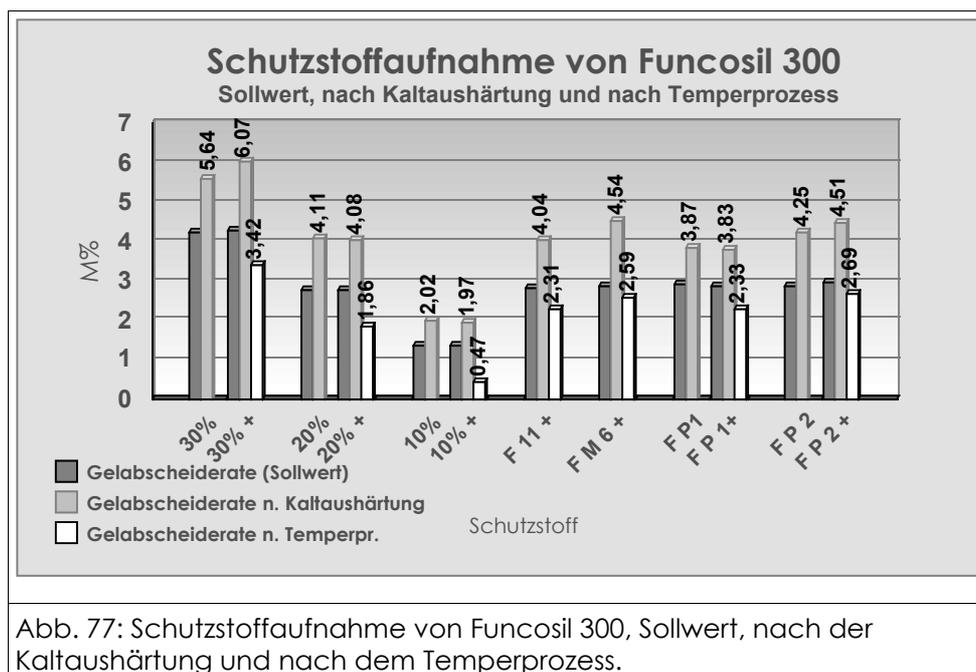


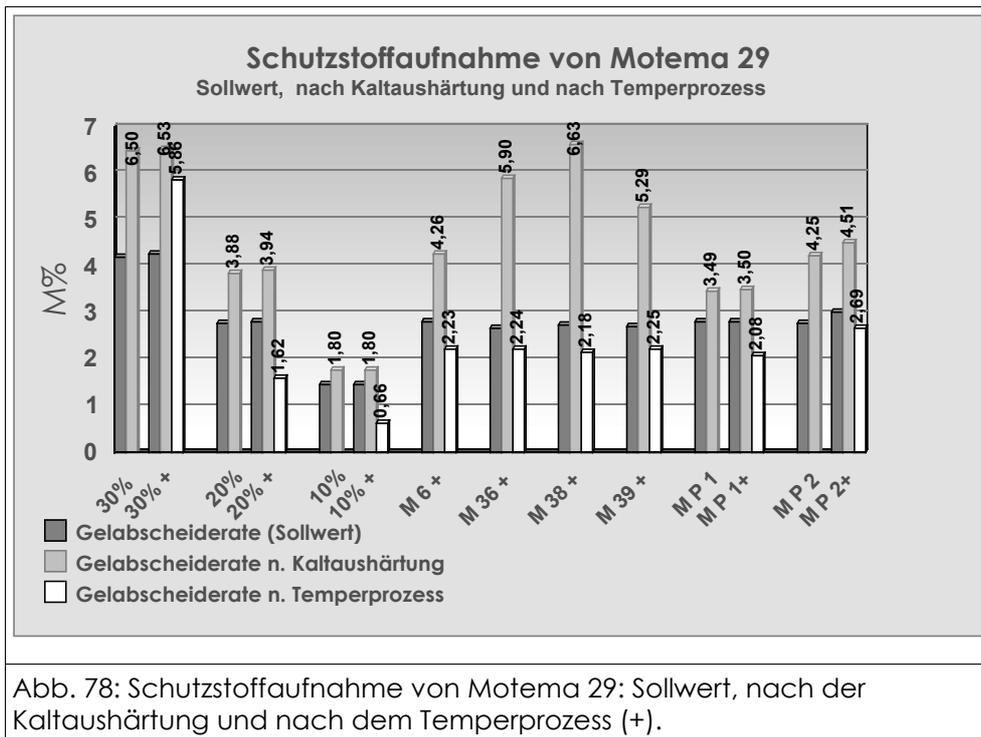
Abb. 77: Schutzstoffaufnahme von Funcosil 300, Sollwert, nach der Kaltaushärtung und nach dem Temperprozess.

Auffällig ist, daß nach erfolgter Kaltaushärtung im Vergleich zum errechneten Sollwert prozentual wesentlich mehr Schutzstoff in der Probe verbleibt. Bezogen auf die theoretische Menge an abgeschiedenem Gel im Porenraum sind die Werte zwischen ca. 30 % (Probe 30 %, 30%+) und ca. 50 % (Probe F P 2+) erhöht. Die Ursache dieser Überschreitung der prozentualen theoretischen Gelabscheiderate liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, daß sich nicht ausreagierter Festiger und Reaktionsprodukte wie Wasser oder Ethanol noch im Porenraum befinden.

Werden die Prüfkörper einem Temperprozess bei 500 °C unterzogen (+), dann fällt der Restgehalt an abgeschiedenem Gel im Gefüge immer unterhalb den theoretischen Sollwert. Wird Funcosil mit Ethanol verdünnt, um eine niedrigere Gelabscheiderate einzustellen, fällt der prozentuale Wert an abgeschiedenem Gel nach dem Temperprozess überproportional zu der eingestellten Gelabscheiderate. Bei einer Abscheidung von 30% Gel verbleibt 20 % weniger Gel im Porenraum als errechnet. Bei einer Gelabscheiderate von 20 % ist die Differenz zum theoretischen Wert bereits 33 %. Die Mengen an verbliebenem Gel im Porenraum bei 10 % Gelabscheidung liegen sogar 65 % unterhalb des Sollwerts. Dies zeigt, daß bei zunehmender Verdünnung von Funcosil 300 nach dem Temperprozess weit weniger abreagiertes Gel im Porenraum verbleibt, als es die jeweilige Gelabscheiderate vermuten läßt.

Wird Funcosil 300 modifiziert, wird in allen Fällen (F 11 +, F M 6 +, F P 1 +, F P 2 +) mehr Gel im Porenraum abgeschieden als bei der nicht modifizierten Variante (20 % +).

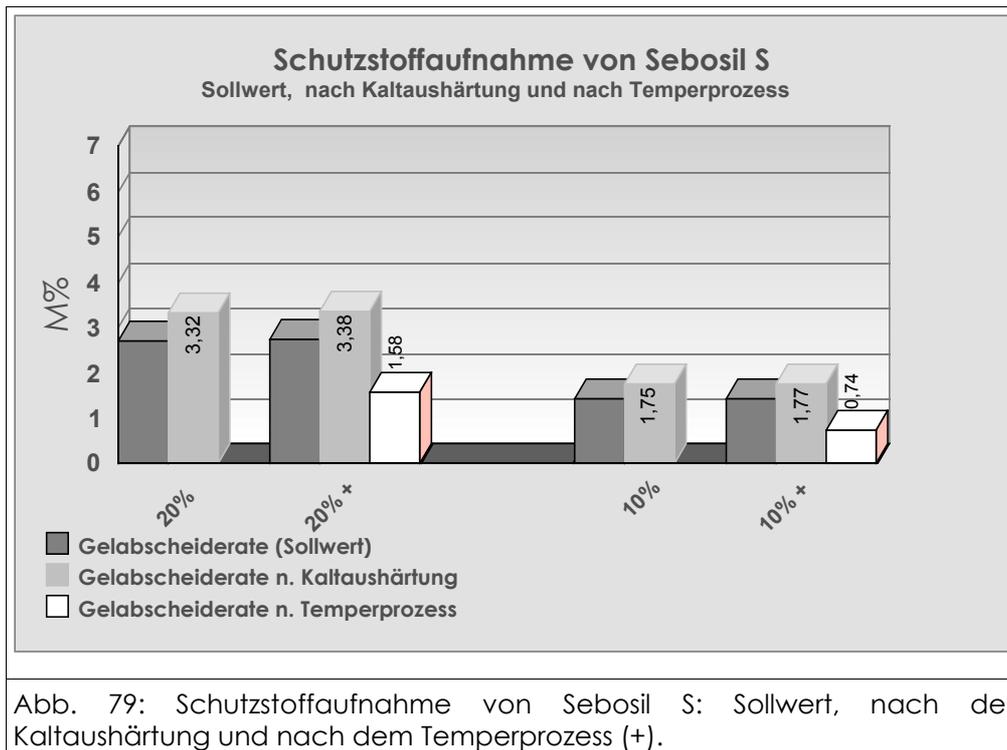
In Abbildung 78 ist die prozentual verbleibende Menge an Gel (Motema 29) im Prüfkörper nach Kaltaushärtung sowie teilweise anschließendem Temperprozess einander gegenübergestellt.



Auch bei der Gelabscheidung von Motema 29 im Porenraum liegen alle Werte bei den kalterhärteten Gelen oberhalb des theoretisch errechneten Sollwerts. Eine besonders hohe Differenz ist verständlicherweise bei einer Zugabe von glyzerinhaltigen Additiven zu beobachten (M 36 +, M 38 +, M 39 +), da das Glyzerin nach der Tränkung aufgrund seiner niedrigen Verdunstungsrate im Porenraum verbleibt.

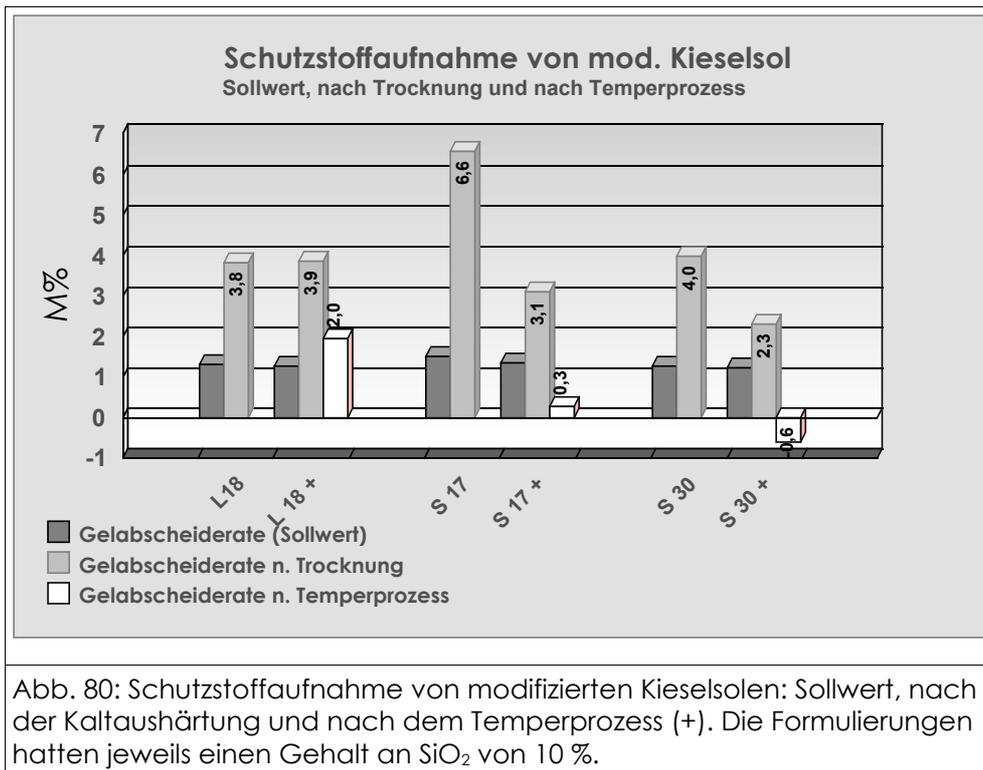
Nach dem Temperprozess reduzieren sich (bis auf eine Ausnahme) die Werte des abgeschiedenen Gels im Gefüge in ähnlicher Weise wie für Funcosil 300 (Abb. 77). Das im Porenraum verbleibende Gel ist bei Motema 29 (30 % +) nach dem Brennpzess höher als der errechnete Sollwert. Eine Erklärung hierfür könnte evtl. eine Entmischung der Ausgangslösung sein oder auch organische Restbestandteile, die durch den Temperprozess im Gefüge verblieben sind.

In Abbildung 79 wird die prozentual verbleibende Menge an Gel (Sebosil S) im Prüfkörper nach Kaltaushärtung und teilweise anschließendem Temperprozess miteinander verglichen.



Bei einer Festigung mit Sebosil S bleibt nach der Kaltaushärtung wesentlich weniger Festiger im Porenraum (3,3 %) als bei herkömmlichen KSE-Systemen (Abb. 77, 78, 3,8-4,1 %). Die Werte liegen zwar auch hier über den theoretisch ermittelten, aber die Differenz ist geringer. Im Unterschied zu herkömmlichen KSE-Systemen handelt es sich bei Sebosil S um in Ethanol gelöste  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Eine Hydrolysereaktion bei Abscheidung des Gels im Porenraum findet nicht statt. Das Lösemittel kann in diesem Fall ungehindert aus dem Gefüge entweichen und wird nicht durch Abbindereaktionen in das Gel eingekapselt. Nach dem Temperprozess liegt die prozentuale Gelabscheiderate (20 % +: 1,58 %, 10 % +: 0,74 %), bezogen auf die Probe, bei vergleichbaren Werten wie bei Motema 29 und Funcosil 300.

In Abbildung 80 wird die prozentual verbleibende Menge an Gel im Prüfkörper nach Kaltaushärtung und teilweise anschließendem Temperprozess, unter Verwendung von modifizierten Kieselsole als Festiger, miteinander verglichen.



Der Anteil des Gels, das im Porengefüge verbleibt, ist hier gegenüber dem theoretischen Sollwert um ein Vielfaches höher. Das mit 3 Mol-% TBAH modifizierte Levasil (L18 +) weist sogar nach dem Temperprozess einen höheren Wert auf als der theoretisch errechnete. Dies könnte auf organische Rückstände von TBAH hindeuten, die durch den Temperprozess nicht entfernt wurden.

Die Formulierung Syton X 30/ Lithiumsilikat (Betol 22), gemischt im Verhältnis 2:1 (S 17), zeigt nach der Kaltaushärtung bei jeweils gleich behandelten Prüfkörpern große Unterschiede im Massezuwachs. Bei anschließender Temperung (S 17 +) ist der Gehalt an verbliebenem Gel im Porenraum sehr gering.

Die Modifizierung von Syton X 30 mit Borsäure (S 30, S30 +) konnte offenbar von dem Prüfkörper nicht aufgenommen werden. Der Massenverlust dieser Probe war nach dem Temperprozess größer als das ursprüngliche Ausgangsgewicht des getrockneten Prüfkörpers.

Die hohen Werte für alle Sol-Systeme nach der Kaltaushärtung gegenüber den nahe Null gehenden Werten nach dem Temperprozess, lassen den Schluß zu, daß bei der Tränkung der Prüfkörper ein deutlicher Chromatographie-Effekt eintritt. Von dem stark verdünnten modifizierten Sol-Systemen (Gelabscheiderate 10 %) wird von der Probe offenbar hauptsächlich nur das Lösemittel aufgenommen. Bei einem mittleren Porendurchmesser von ca. 0,1 µm der Prüfkörper sind anscheinend die modifizierten Kieselsole von ihren Teilchenabmessungen zu groß für dieses feinporige Gefüge.

Fazit für alle Systeme ist, daß nach einer konventionellen Festigungsmaßnahme durch Kalterhärtung große Mengen an Reaktionsprodukten im Gefüge verbleiben, die nicht zur weiteren Gelbildung im Gefüge beitragen und andererseits die Porenräume unnötig verengen. Ein anschließender Temperprozess entfernt die reaktiven Nebenprodukte aus dem Porenraum des Gefüges.

### 8.7.2 Veränderung der offenen Porosität

Wird ein poröser Festkörper mit einem Schutzstoff behandelt, so verändert sich in der Regel die Porosität des Materials. Die offene Porosität wurde, wie in Abschnitt 5.4.6 beschrieben, ermittelt. Dabei wurde jeweils eine Probe vom oberflächennahen Bereich und ein mittiges Teilstück des Prüfkörpers entnommen.

In Abbildung 81 a/b sind die Veränderungen der offenen Porosität bei unterschiedlicher Schutzstoffbehandlung (Funcosil 300, Motema 29) und differierenden Gelabscheideraten (10-30 %) einander gegenübergestellt.

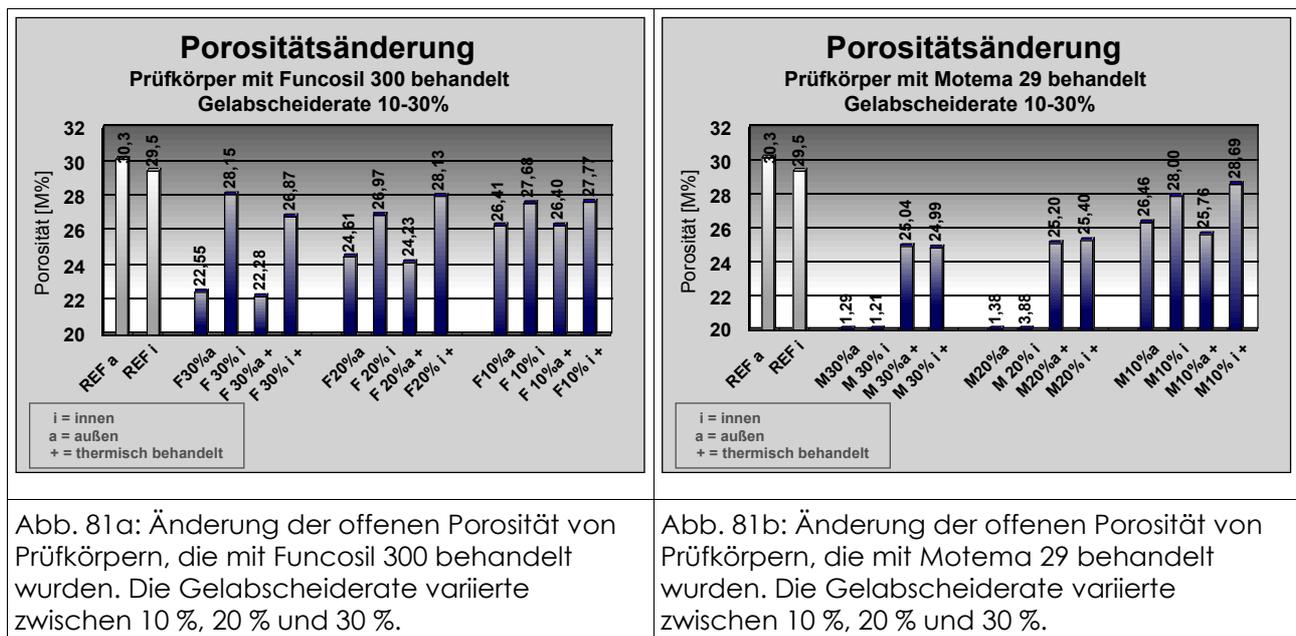


Abb. 81a: Änderung der offenen Porosität von Prüfkörpern, die mit Funcosil 300 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate variierte zwischen 10 %, 20 % und 30 %.

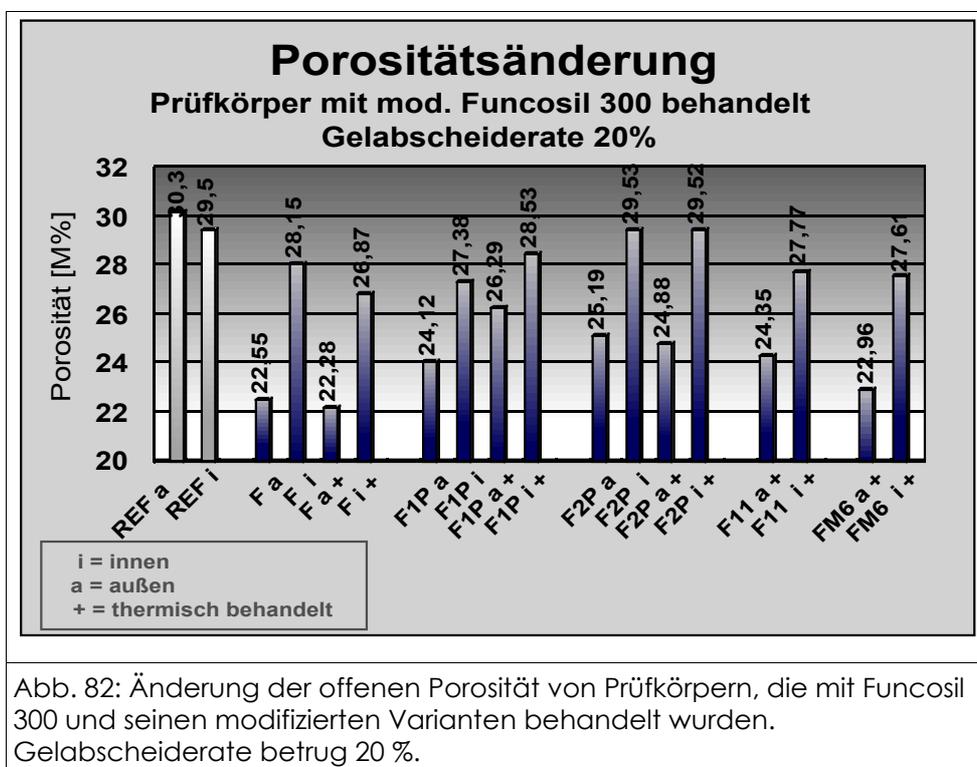
Abb. 81b: Änderung der offenen Porosität von Prüfkörpern, die mit Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate variierte zwischen 10 %, 20 % und 30 %.

Die mit Funcosil behandelten Prüfkörper zeigen ein eindeutiges Gefälle der offenen Porosität zwischen äußerem und innerem Bereich der Probe. Die in Kapitel 8.6 bereits beschriebene Rückwanderung des Festigers bewirkt offenbar eine Verdichtung der oberflächennahen Zonen des Prüfkörpers. Wird die Gelabscheiderate auf 10 % reduziert, dann gleichen sich die Unterschiede der Porositätskennwerte einander merklich an.

Bei Motema 29 fällt auf, daß kaltausgehärtete Proben oft eine deutliche

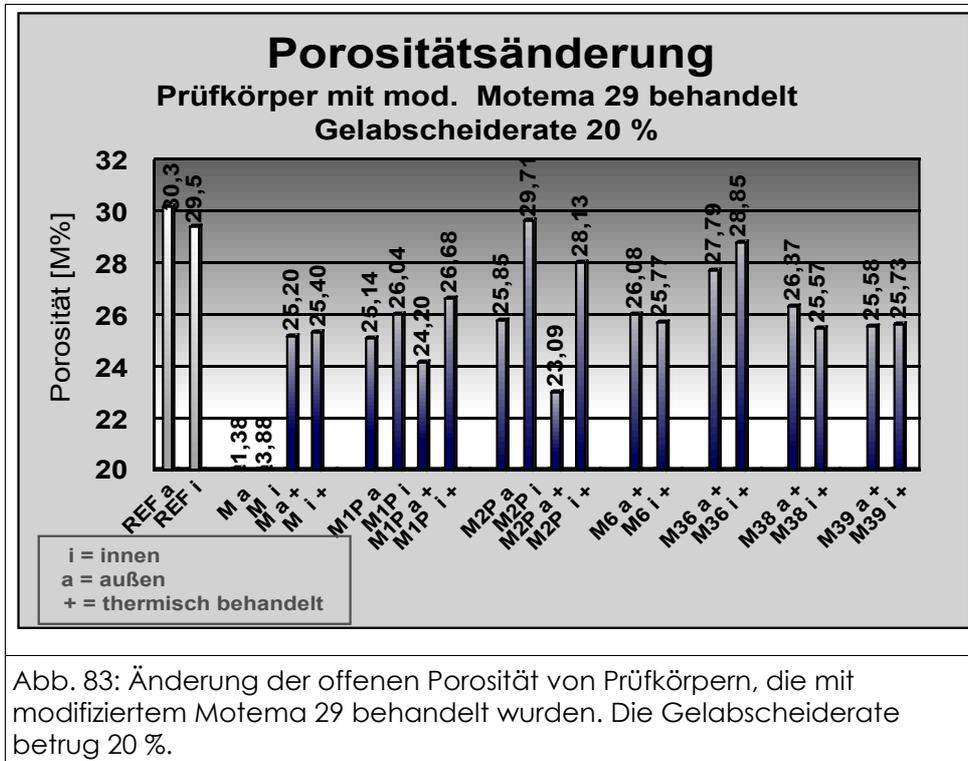
Resthydrophobie aufweisen (M30 % i/a, M 20 % i/a). Im Gegensatz zu Funcosil 300 reduziert sich die Porosität bei Motema 29 im Prüfkörperquerschnitt sehr gleichmäßig (M 30 % + i/a, M 20 % i/a +). Eine leichte Rückwanderung in oberflächennahe Zonen tritt nur dann auf, wenn die Gelabscheiderate auf 10 % reduziert wird. Bei dieser Verdünnung ist allerdings auch die Ausbildung einer Resthydrophobie des abgeschiedenen Gels aufgehoben.

In Abbildung 82 wird die Änderung der Porosität von Prüfkörpern, die mit modifiziertem Funcosil 300 behandelt wurden, miteinander verglichen. Die Gelabscheiderate betrug hier 20 %:



Modifizierungen von Funcosil 300 mit 1,25 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan (F 1P i/ a, F 1 P i/a +) sowie mit 0,5 Mol-% Lithiumacetat ( F 11 + i/a) vergleichmäßigen offenbar die Unterschiede zwischen sich ausbildender oberflächennaher und innerer Porosität des Prüfkörpers. Die Rückwanderung scheint sich durch diese Modifizierungen etwas zu reduzieren. Durch Zugabe von 2,5 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan (F 2P i/ a, F 2 P i/a +) scheint die Viskosität von Funcosil 300 so anzusteigen, daß das Innere des Prüfkörpers vom Schutzstoff nicht erreicht wird.

In Abbildung 83 werden die Änderungen der Porosität von Prüfkörpern, die mit modifiziertem Motema 29 behandelt wurden, einander gegenübergestellt. Die Gelabscheiderate betrug jeweils 20 %:



Die Behandlung mit 1,25 Mol-% (M P 1 i/a, +) und 2,5 Mol-% (M 2 P i/a +) 3-Aminopropyl-triethoxysilan modifiziertem Motema 29 bringt hier offensichtlich eine Verringerung der oberflächennahen Porosität des Prüfkörpers. Denkbar ist, daß durch die Zugabe von 3-Aminopropyl-triethoxysilan die Viskosität des Schutzstoffes derart steigt, daß dieser nur bis in eine Tiefe von ca. 10 mm vordringen kann und das Innere der Probe nicht erreicht. Ein Indiz hierfür ist, daß bei einer Verdopplung der Additivzugabe auf 2,5 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan (M 2 P i/a +) das Gefälle der Porosität zwischen innerem Prüfkörperbereich und oberflächennahen Zonen stärker wird. Alle anderen modifizierten Varianten sind im jeweiligen Prüfkörper gleichmäßig abgeschieden und führen zu einer homogenen Ausbildung einer sekundären Porosität in der Probe.

In Abbildung 83 a sind die Veränderungen der offenen Porosität bei Behandlung mit Sebosil S dargestellt. Abbildung 84 b stellt die Porositätsänderung der Proben bei einer Tränkung mit modifizierten Kieselsole dar.

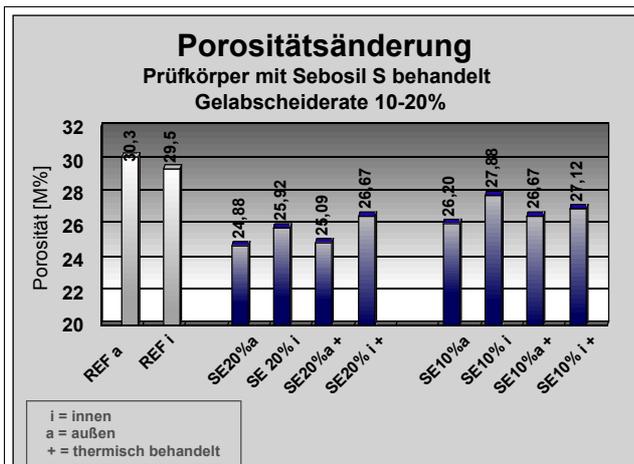


Abb. 84a: Änderung der offenen Porosität von Prüfkörpern, die mit Sebosisil S behandelt wurden. Die Gelabscheiderate variierte zwischen 10 % und 20 %.

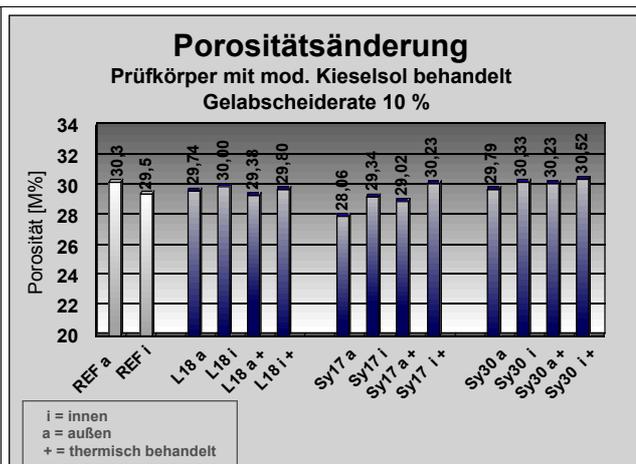


Abb. 84b: Änderung der offenen Porosität von Prüfkörpern, welche mit modifiziertem Kieselsoil behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug 10 %.

Mit Sebosisil S behandelte Prüfkörper zeigen einen geringfügigen Trend zur Zonierung des Gels in den äußeren Randbereichen des Prüfkörpers.

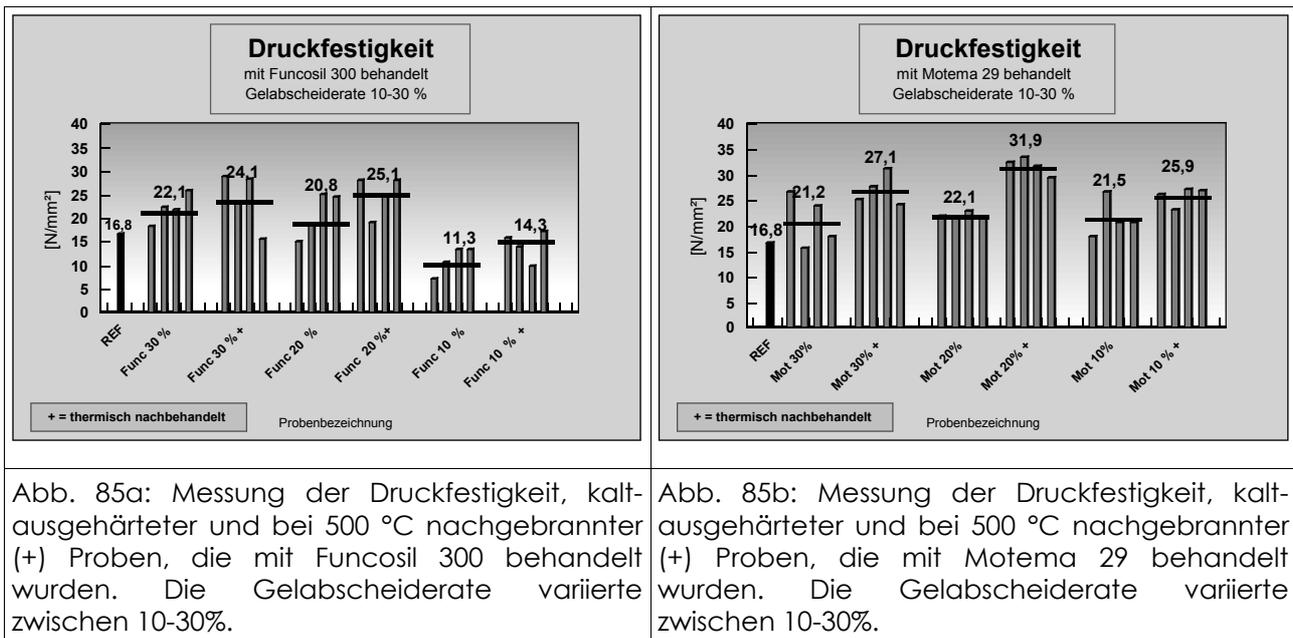
Die mit Kieselsoil behandelten Prüfkörper zeigen fast die gleichen Porositätswerte wie die unbehandelte Referenz. Die Formulierung Lithiumsilikat/Kieselsoil (1:2, Probe S 17) zeigt eine leichte Reduzierung der oberflächennahen Porosität. Alle anderen Modifizierungen haben kaum eine Veränderung der Porosität der Proben erbracht.

Es ist somit fraglich, ob und inwieweit das Kieselsoil überhaupt in den jeweiligen Prüfkörper vordringen konnte.

### 8.7.3 Druckfestigkeitsprüfung

Für die Druckfestigkeitsmessung wurden von jedem Probekörper (siehe 5.3) jeweils 6 Einzelprüfkörper formatiert. Der höchste und der niedrigste Wert je Prüfserie wurde verworfen. Über der jeweiligen Balkengruppe ist im Diagramm der Mittelwert für diese Serie (vier Einzelmessungen) gebildet.

In Abbildung 85a und b sind die Druckfestigkeitsmeßwerte von Funcosil 300 und Motema 29 in Abhängigkeit der Gelabscheiderate einander gegenübergestellt. Der Gehalt des abgeschiedenen Gels variierte zwischen 10 %-30 %.



Das vorkondensierte Ethylsilikat Motema 29 weist unabhängig von der Gelabscheiderate eine deutliche Erhöhung der Druckfestigkeit gegenüber der unbehandelten Referenz auf (Abb. 84b). Alle thermisch nachbehandelten Prüfkörper (+) besitzen gegenüber den kaltausgehärteten Proben deutlich höhere Druckfestigkeitswerte, obwohl sie weitaus geringere Gehalte an Gel im Porenraum aufweisen (vgl. 8.7.2).

Das monomere Tetraethylsilikat Funcosil 300 zeigt vor allem in der Kaltaushärtung keinen durchschlagenden Festigungserfolg. Die Druckfestigkeitswerte der Prüferien mit 30 % und 20 % Gelabscheiderate sind gegenüber der Referenz nur leicht erhöht. Bei einer 10 %-igen Abscheidung von Gel im Porenraum bleibt Funcosil 300 völlig wirkungslos. Die thermische Behandlung zeigt einen leichten Trend zu höheren Druckfestigkeitsmeßwerten, dieser ist jedoch nicht so deutlich wie an den vergleichbaren Prüferien, die mit Motema 29 behandelt wurden.

In Abbildung 86 und 87 sind die Messergebnisse der modifizierten Gele auf Basis von Funcosil 300 und Motema 29 wiedergegeben. Die modifizierten Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheiderate von 20 %.

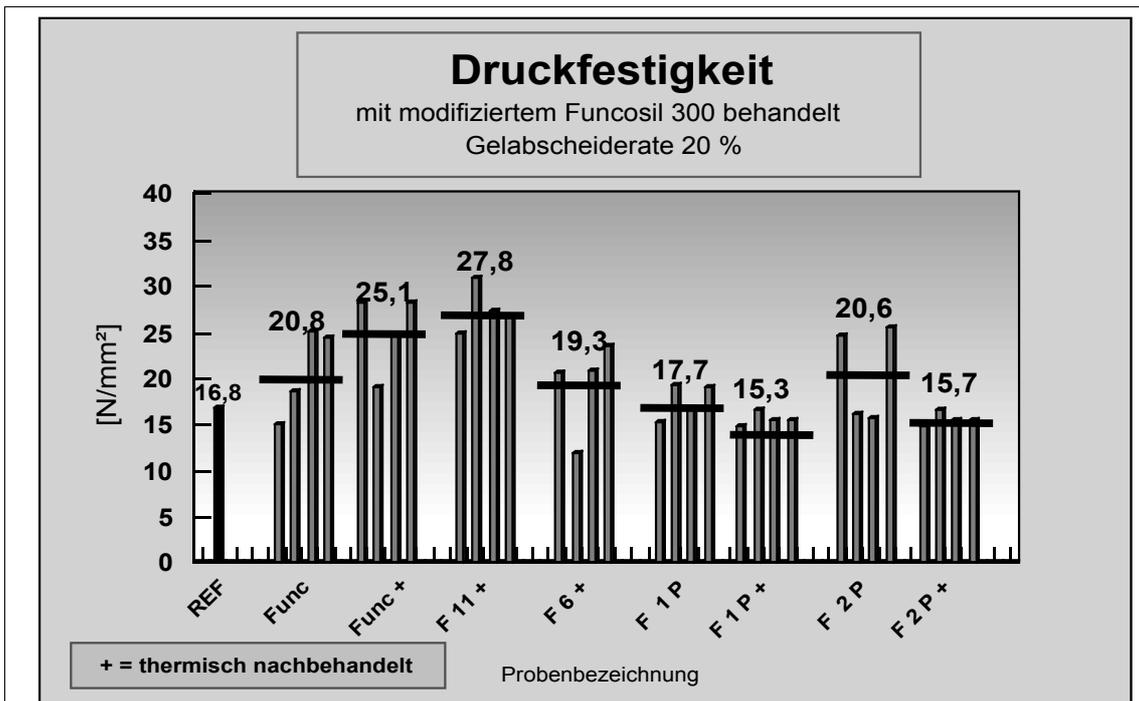


Abb. 86: Messung der Druckfestigkeit kaltaushärtender und bei 500 °C nachgebrannter (+) Proben, welche mit Festigern auf der Basis von Funcosil 300 behandelt wurden. Das Gel wurde mit unterschiedlichen Additiven modifiziert. Gelabscheiderate 20 %.

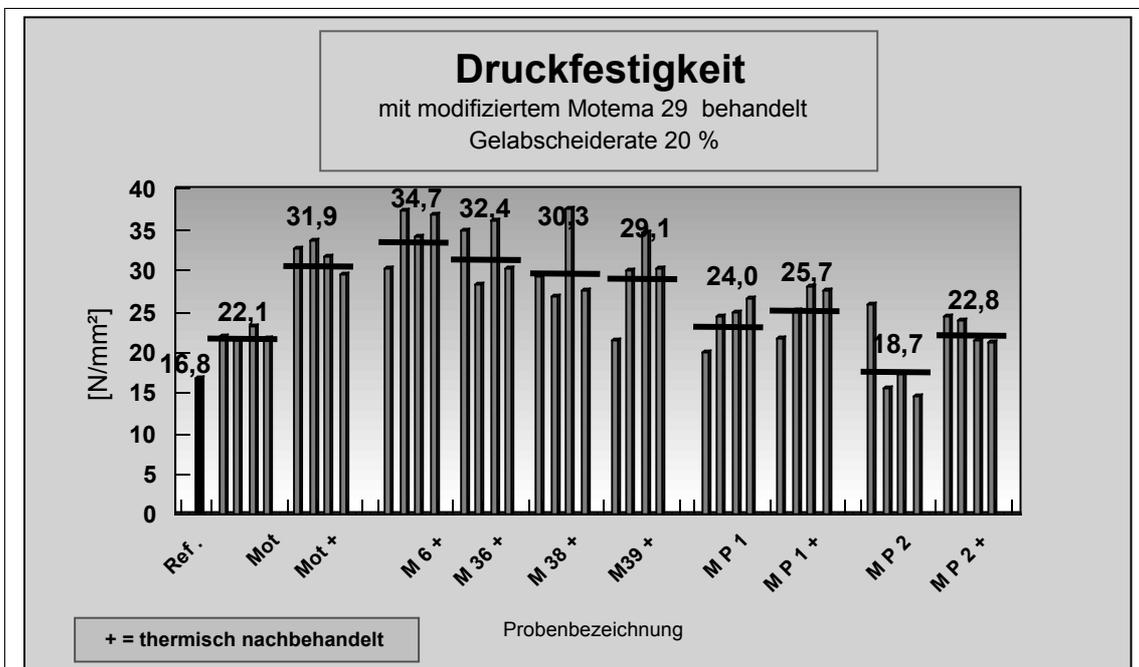


Abb. 87: Messung der Druckfestigkeit kaltaushärtender und bei 500 °C nachgebrannter (+) Proben, welche mit Festigern auf der Basis von Motema 29 behandelt wurden. Das Gel wurde mit unterschiedlichen Additiven modifiziert. Gelabscheiderate 20 %.

Der Vergleich von Abbildung 85 und 86 zeigt deutlich, daß auch die modifizierten Varianten von Funcosil 300 hinter den Werten von Motema 29 bleiben. Eine Zugabe von 0,5 Mol-% Lithiumacetat (F 11 +) zu Funcosil 300 (Func, Func +) bringt eine leichte Erhöhung der Druckfestigkeit. Auch diese Probe bleibt allerdings hinter den Festigkeitswerten von den Motema 29-Formulierungen zurück.

Der Zusatz von 3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid zu Motema 29 (M 6 +) kann die Druckfestigkeitswerte gegenüber der nichtmodifizierten Probe weiter erhöhen.

Eine Zugabe von 3-Aminopropyl-Triethoxysilan erhöht unabhängig vom KSE-Produkt die Anbindung des Gels am Gefüge nicht. Auch bei einer thermischen Nachbehandlung der Proben kann keine Festigungssteigerung erreicht werden (F 1 P +, F 2 P +, M 1 P +, M 2 P +).

Ein Grund für das schlechte Abschneiden aller Funcosil 300-Formulierungen kann die inhomogene Verteilung des Festigungsmittels im Prüfkörper sein. Durch die nachgewiesene Rückwanderung des Gels während der Kaltaushärtung kam es wohl zu einer Umverteilung des Gels in die oberflächennahen Zonen des Prüfkörpers.

In Abbildung 88 sind die Druckfestigkeitswerte der drei nicht modifizierten KSE-Systeme mit einer Gelabscheiderate von 20 % aufgetragen.

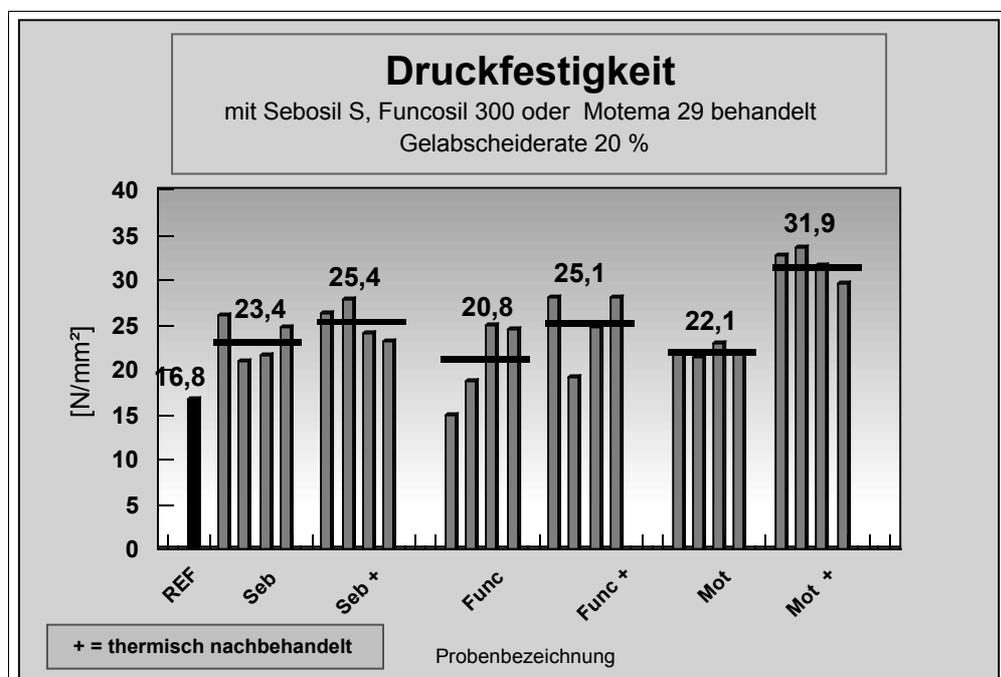


Abb. 88: Vergleich der Druckfestigkeitswerte von Sebosil S, Funcosil 300 und Motema 29 vor und nach thermischer Behandlung. Gelabscheiderate 20 %

Die mit Sebosil S behandelten Proben (Seb) wiesen bessere Werte in der Druckfestigkeit auf, als mit Funcosil 300 (Func) oder Motema 29 behandelte Prüfkörper (Mot). Durch eine thermische Nachbehandlung wird bei der mit Sebosil S behandelten Probe keine weitere Festigkeitssteigerung erreicht. Eine wesentliche Erhöhung zeigen vor allem die mit Motema 29 getränkten Prüfkörper.

In Abbildung 89 sind die modifizierten Kieselol-Systeme den nicht modifizierten KSE-Produkten gegenübergestellt. Die Gelabscheiderate ist bei allen Serien auf 10 % reduziert.

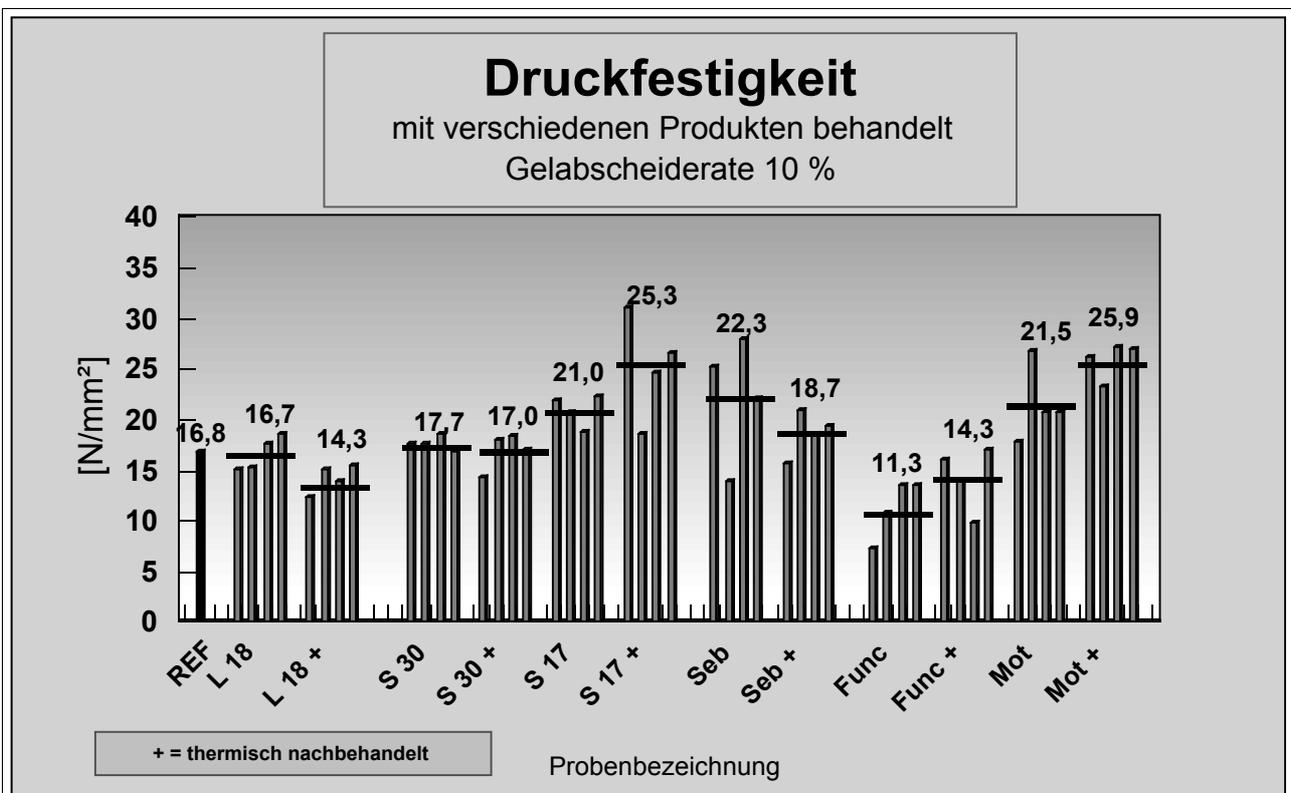


Abb. 89: Gegenüberstellung der Druckfestigkeitswerte von modifizierten Kieselolen, Sebosil S, Funcosil 300 und Motema 29. Die Gelabscheiderate betrug jeweils 10 %.

Erwartungsgemäß sind die Druckfestigkeitswerte bei einer Gelabscheiderate von 10 % geringer als bei höheren Gelabscheideraten. Dennoch kann Syton X 30, gemischt mit Betol 22 (2:1) (S 17) auch bei niedriger Konzentration eine leichte Festigkeitssteigerung gegenüber der Referenz erreichen. Eine thermische Nachbehandlung wirkt sich auch hier weiter positiv aus.

Die Modifizierung von Levasil 500/15 mit 3 Mol-% TBAH (L 18) bleibt wirkungslos und ähnlich wie Funcosil 300 unterhalb des Referenzwertes.

Bei den Prüfserien L 18, L18 +, S 30 und S 30 + ist es ohnehin fraglich, ob die ermittelte Druckfestigkeit nicht dem unbehandelten Ausgangswert entspricht, da die Mittelaufnahme nicht klar belegt werden konnte (Kap. 8.7.1, Abb. 80).

### 8.7.4 Bestimmung des E-Moduls und der Ultraschalllaufzeit

Zur Kontrolle des Konservierungserfolgs erwies sich die Messung der Ultraschalllaufzeit und des E-Moduls als nicht zielführend. Bereits von PIIRI et al. (1999) konnte nachgewiesen werden, daß diese Methode nicht immer zur Kontrolle des Konservierungserfolgs bei baukeramischen Materialien anwendbar ist.

In Abbildung 90 sind die Werte für die Ultraschallgeschwindigkeit und dem E-Modul für Funcosil 300, Sebosil S und Motema 29 einander gegenübergestellt. Es wurden jeweils 5 Einzelmessungen durchgeführt. Der höchste und der niedrigste Wert je Prüfserie wurde verworfen. Über der jeweiligen Balkengruppe ist im Diagramm der Mittelwert für diese Serie (drei Einzelmessungen) gebildet.

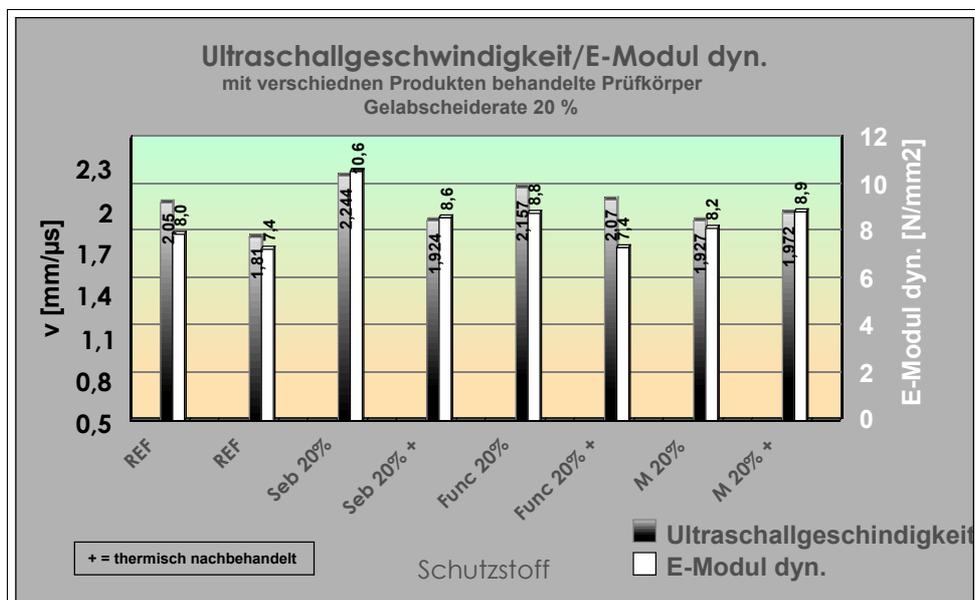


Abb. 90: Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit und des E-Moduls an Prüfkörpern, die jeweils mit Sebosil S, Funcosil 300 oder Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug 20 %.

Im Gegensatz zur Druckfestigkeit (Abb. 88) zeigen sich keine wesentlichen Veränderungen der Ultraschallgeschwindigkeit und des E-Moduls bei einer Behandlung der Prüfkörper mit unterschiedlichen Festigern. Eine Erhöhung der

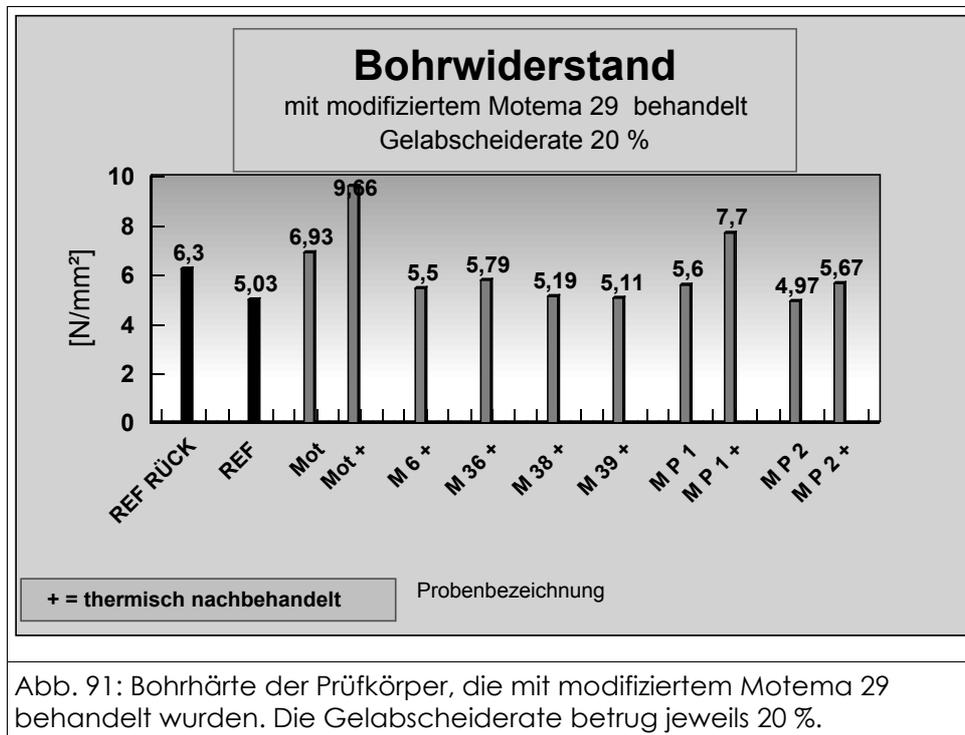
Werte läßt sich lediglich bei der getrockneten Probe von Sebosil S feststellen. Auffällig ist auch, daß bei den kaltausgehärteten Proben von Sebosil S und Funcosil 300 die Ultraschallgeschwindigkeit und der E-Modul höhere Werte erreichen, als bei gleichartigen getemperten Proben. Anscheinend sinken die Parameter, wenn durch den Temperprozess überflüssige Reaktionsprodukte aus dem Porenraum entfernt werden. Offenbar ist hier vor allem der Porenfüllgrad der Proben entscheidendes Kriterium für die Höhe der Meßwerte.

Die Prüfmethode kann allerdings auch gute Resultate an Laborprüfkörpern erzielen, wenn beispielsweise eine Mehrfachtränkung durchgeführt wird (IFFERT-SCHIER 2000). Dabei zeigte sich, daß das keramische Material mit einer geringeren Porosität (24 %) nach Festigung eine weitaus stärkere Veränderung von E-Modul und Ultraschallgeschwindigkeit (unbehandelt 2,19 km/s, zweifache Tränkung 3,23 km/s) aufzeigen als porösere Ziegel (33 % Porosität).

### 8.7.5 Bestimmung der Bohrhärte

An allen Prüfkörpern wurden jeweils 3 Bohrungen mit einem 3 mm-Bohrer durchgeführt. Die Messungen wurden dabei jeweils mit dem gleichen Bohrer durchgeführt. Vorversuche zeigten, daß der Bohrerabrieb bei diesem Material zu vernachlässigen ist. Allerdings bereitete dieses Material Probleme bei der Bohrung eines Tiefenprofils bis in 3 cm Tiefe. Das äußerst feinporige Material kann in seinen Poren nur geringe Mengen an Bohrmehl in sich aufnehmen, und so verfälschen sich die Werte der Bohrfortschrittsgeschwindigkeit ab einer Tiefe von > 1 cm durch Behinderung des Bohrmehltransports (Kompaktierung). Für die Auswertung der Bohrhärte wurde daher die reziproke Bohrfortschrittsgeschwindigkeit nur zwischen 2 und 7 mm Tiefe bestimmt. Die Werte wurden durch eine trigonometrische Korrekturfunktion ( $\arctan$ ) umgerechnet; die auf diese Weise erhaltenen Werte korrelieren mit der Biegezugfestigkeit des jeweiligen Materials. Von den drei Einzelwerten wurde jeweils ein Mittelwert gebildet und im Diagramm aufgetragen. Mit dieser Methode konnte die zuvor gezielt durchgeführte Schädigung der Prüfkörper gut nachgewiesen werden. Der Mittelwert aus 6 Einzelmessungen am unbeschädigten Rückstellmuster ergab einen Bohrwiderstand von 6,3. Bei den vorgeschädigten Proben sank der Bohrwiderstand auf 5,03 (Mittelwert aus 15 Einzelmessungen). Die Schädigung erbrachte eine deutliche Reduzierung des Bohrwiderstands im oberflächennahen Bereich.

In Abbildung 91 ist die Bohrhärte für die mit modifizierten Festigern auf Basis von Motema 29 behandelten und ggf. nachgebrannten Prüfkörper wiedergegeben. Die rezeptierten Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheidrate von 20 %. Es wurde für jede Probe hierfür aus jeweils drei Einzelmessungen ein Mittelwert gebildet.



Das Ergebnis der Mikrobohrhärteprüfung fällt (im Gegensatz zur Druckfestigkeitsprüfung) für die modifizierten Varianten von Motema 29 nicht so gut aus. Allerdings zeigt sich, daß eine anschließende thermische Nachbehandlung immer eine Festigungssteigerung mit sich bringt (Mot +, M P 1 +, M P 2 +). Das nichtmodifizierte und getemperte Gel (Mot +) zeigt die höchste Festigungssteigerung gegenüber der vorgeschädigten Referenz.

Die Modifizierung mit verschiedenen Bor-Komponenten und anschließendem Temperprozess zeigt bei der Bohrhärteprüfung keine überzeugende Steigerung des Bohrwiderstands (M 6 +, M 36 +, M 38 +, M 39 +).

In Abbildung 92 ist die Bohrhärte für die modifizierten Gele auf Basis von Funcosil 300 aufgezeigt. Die rezeptierten Formulierungen besitzen auch hier alle eine Gelabscheiderate von 20 %.

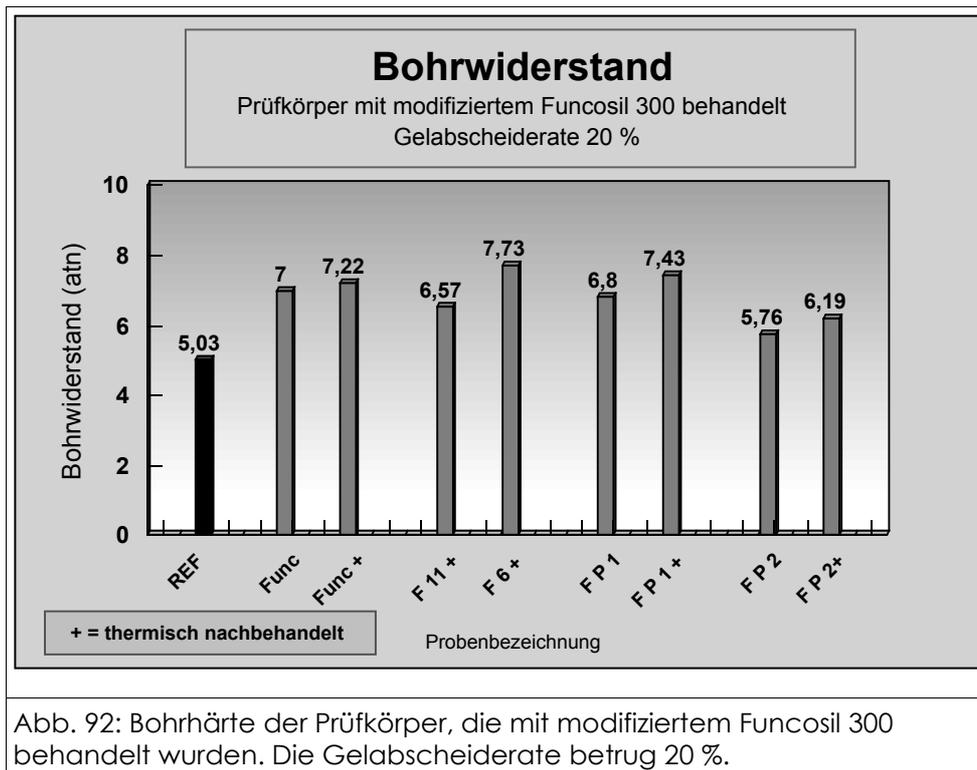
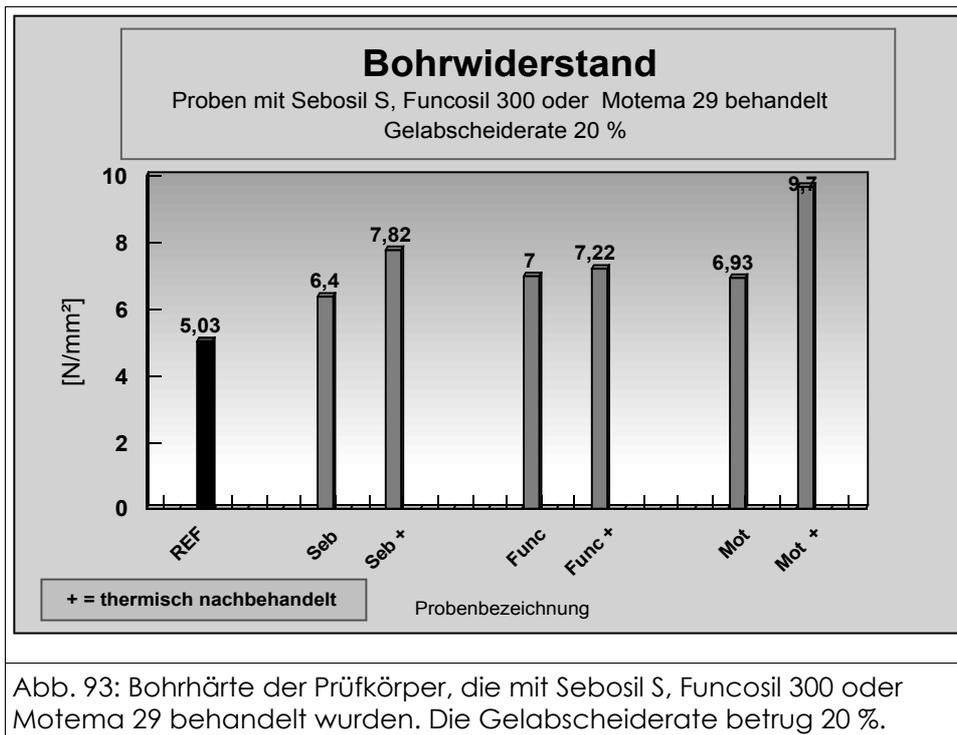


Abb. 92: Bohrhärte der Prüfkörper, die mit modifiziertem Funcosil 300 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug 20 %.

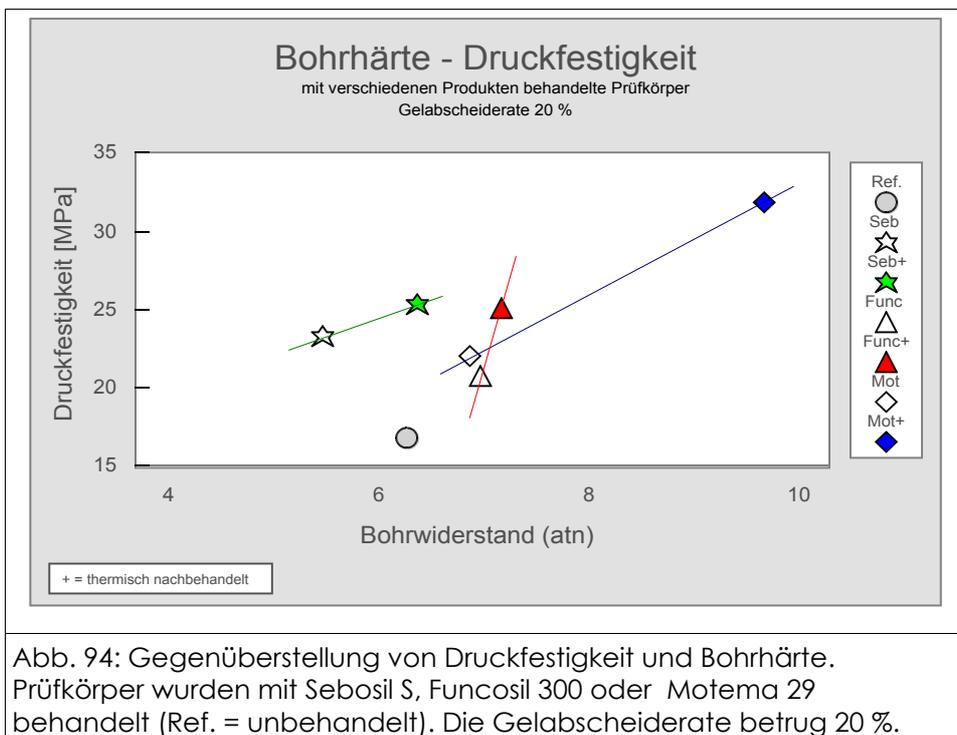
Im Vergleich zu den Ergebnissen von mit Motema 29 behandelten Prüfkörpern sind die Werte bei den mit Funcosil 300 behandelten Proben im Durchschnitt höher. Alle Proben zeigen einen deutlichen Anstieg der Bohrhärte nach der strukturellen Festigung. Auch hier zeigt sich ein leichter Trend zu höheren Werten des Bohr widerstands durch den Temperprozess.

Ein Grund für die starke Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Mikrobohrhärte und denjenigen der Druckfestigkeit ist höchstwahrscheinlich in der Rückwanderung des Gels bei einer Festigung mit Funcosil 300 zu suchen. Für die Bestimmung des Bohr widerstands wurde die Bohrtiefe zwischen 2 mm und 7 mm herangezogen, also genau die Zone, welche niedrigere Porositätswerte für die meisten Funcosil behandelten Prüfkörper aufgezeigt hat (vgl. 8.7.1). Dies bedeutet allerdings auch im Umkehrschluß, daß durch eine Mehrfachtränkung mit Funcosil 300 auch ein ausreichender Festigungserfolg erzielt werden könnte. Allerdings müßte der Prüfkörper dazu so vorkonditioniert werden, daß eine Rückwanderung von Funcosil 300 nicht stattfindet.

In Abbildung 93 ist die Bohrhärte für die auf Basis von Sebosil S, Funcosil 300 oder Motema 29 gefestigten und teilweise nachgebrannten Prüfkörper dargestellt. Die Gelabscheiderate betrug bei allen Produkten 20%.



Alle behandelten Proben zeigen einen deutlichen Anstieg der Bohrhärte gegenüber der vorgeschädigten Referenzprobe. Ein Trend zu höheren Werten nach dem Temperprozess ist bei allen Proben erkennbar (Seb +, Func +, Mot +), bei Sebosil S und Motema 29 allerdings deutlich stärker ausgeprägt als bei Funcosil 300. In Abbildung 94 sind die Druckfestigkeitswerte gegen die Bohrhärte aufgetragen.



Alle Varianten zeigen nach der thermischen Behandlung einen Anstieg der Bohrhärte und der Druckfestigkeitswerte. Nach Kaltaushärtung erreichen die mit Sebosil S behandelten Prüfkörper nicht einmal die Bohrhärte der unbehandelten Referenzprobe; nur geringfügige (fast identische) Festigkeitsanstiege zeigten Kaltbehandlungen mit Motema 29 und Funcosil 300.

Im Gegensatz dazu bleibt der thermisch bedingte Festigkeitszuwachs mit Funcosil 300 behandelten Prüfkörpern deutlich hinter den mit Motema 29 behandelten Proben zurück.

Alle mit Kieselsol behandelten Prüfkörper erreichten Bohrwiderstandswerte, die unterhalb des Wertes für die vorgeschädigte Referenzprobe lagen. Auf eine Darstellung wird deshalb hier verzichtet.

### 8.7.6 Adsorptionsisothermen an gefestigten Proben

In Abschnitt 8.5 wurden die Sorptionsisothermen von getemperten Gelen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß zwischen den einzelnen Produkten und deren Modifizierungen große Unterschiede in der aufgenommenen Adsorbatmenge bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten auftraten. Deshalb wurde auch an allen gefestigten Proben die Sorptionsisotherme (in steigender relativer Luftfeuchte) bestimmt. Die Sorptionsisotherme wurde von 0 % r. h. (Lagerung über Trockengel), 12 % r. h., 35 % r. h., 58 % r. h., 84 % r. h., 96 % r. h. und bei 100 % (Wasserlagerung) gemessen. Im Gegensatz zu den Gelen konnte jedoch bei den gefestigten Proben keine Gewichtszunahme zwischen 0 % r. h. und 12 r. h. gemessen werden. Im weiteren wird zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede in der Adsorption zwischen den jeweiligen Proben nur ein Teilausschnitt bei 58 % r. h. und von 12 % r. h. bis 96 % r. h. vorgestellt.

In Abbildung 95a/b ist das Sorptionsverhalten für Prüfkörper, die mit modifizierten Festigern auf Basis von Motema 29 behandelt wurden, einander gegenübergestellt. Die rezeptierten Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheidrate von 20 %.

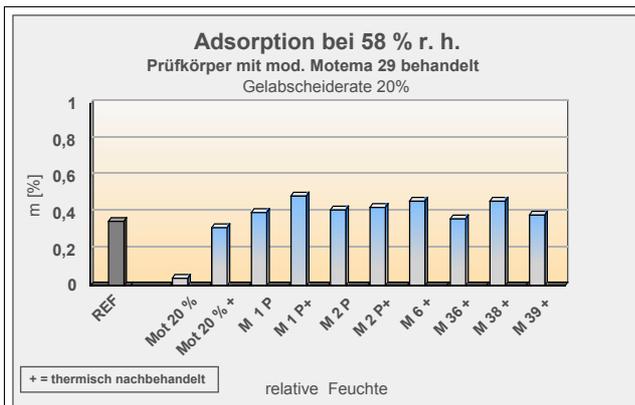


Abb. 95a: Adsorption bei 58 % r. h. von Prüfkörpern, die mit modifizierten Festigern auf der Basis von Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug bei allen Rezepturen 20%.

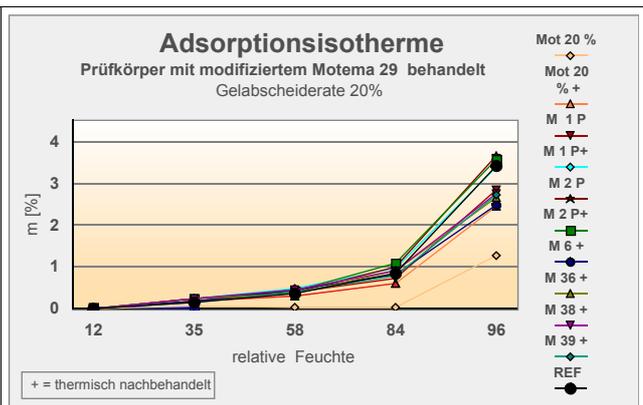


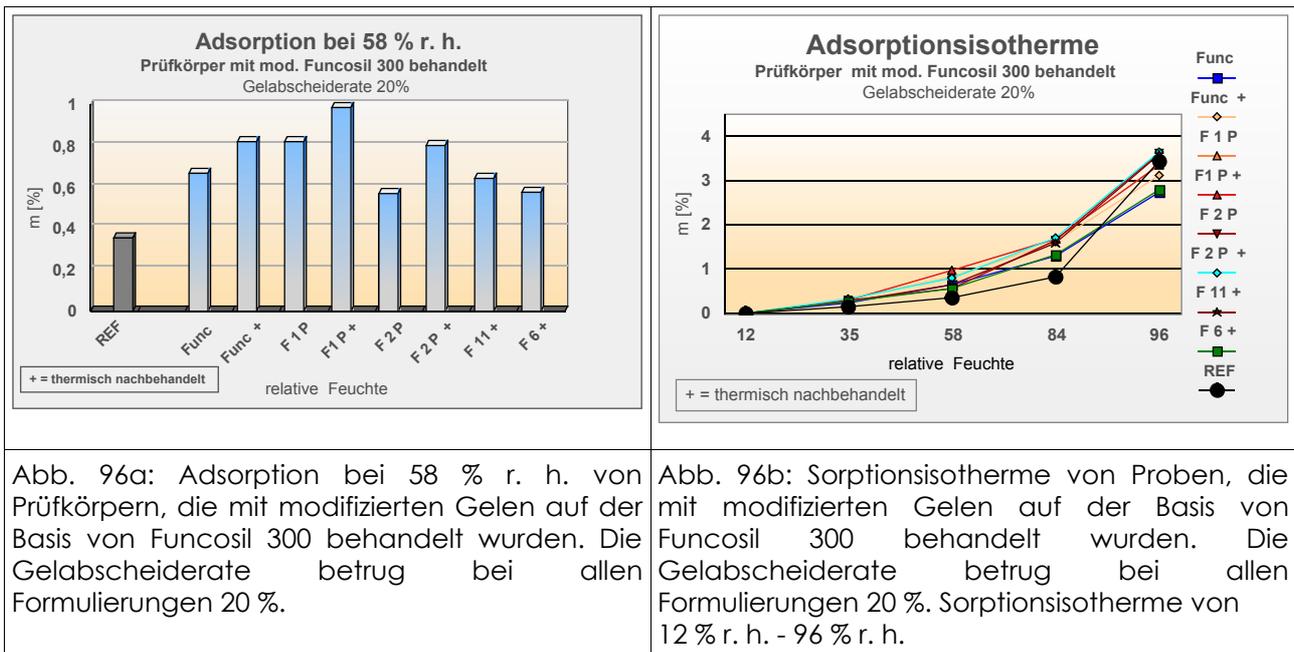
Abb. 95b: Sorptionsisotherme von Prüfkörpern, die mit modifizierten Festigern auf der Basis von Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug bei allen Rezepturen 20%. Sorptionsisotherme von 12 % r. h. - 96 % r. h.

Ohne Modifizierung besitzt Motema 29 nach der Kaltherhärtung eine deutliche Resthydrophobie (Mot 20 %). Die Isotherme verläuft charakteristisch nach dem Haupttyp III (vgl. 4.3.6). Bis 84 % r. h. tritt keine Adsorption ein, erst bei höheren relativen Luftfeuchten ( 84 % r. h. -96 % r. h.) kann eine Sorbataufnahme gemessen werden. Wird diese nicht modifizierte Variante thermisch nachbehandelt, so verliert sie erwartungsgemäß ihren hydrophoben Charakter (Mot 20 % +), sie verbleibt aber unterhalb des Isothermenverlaufs der Referenzprobe.

Wird zu Motema 29 1,25 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan hinzugegeben ( M 1 P, M 1 P +), bleibt der Gehalt an aufgenommenem Adsorbat unterhalb der Menge des Referenzprüfkörpers. Dies ist erstaunlich, da die Sorptionsmessungen am reinen Gel bei einem Additivzusatz von 1,25 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan (M 1P) eine deutliche Erhöhung der zugänglichen Oberfläche des Gels zur Folge hatte (vgl. Kap. 8.5, Abb. 72b)

Alle anderen Formulierungen zeigen eine höhere Sorbataufnahme bis zu einer relativen Luftfeuchte von 84 % r. h., danach zeigen nur die beiden Proben, welche mit 2,5 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan modifiziert sind, eine höhere Sorbataufnahme als die Referenzprobe ( M 2 P, M 2 P +).

In Abbildung 96a/b sind die Sorptionsisothermen für Prüfkörper, die mit modifizierten Festigern auf der Basis von Funcosil 300 behandelt wurden, einander gegenübergestellt. Die rezeptierten Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheiderate von 20 %.



Alle mit Funcosil 300 behandelten Proben zeigen bei 58 % r. h. starke Erhöhung des aufgenommenen Adsorbats gegenüber der unbehandelten Referenz (Abb. 96a). Ab 84 % r. h. nähern sich die Kurvenverläufe einander an. Eine thermische Behandlung der Proben erhöht in diesem Falle immer die zugängliche Oberfläche im Prüfkörper. Allerdings bleibt im höheren Luftfeuchtebereich die nicht modifizierte Variante von Funcosil 300 (Func 20 % +) auch nach dem Temperprozess unterhalb der unbehandelten Referenz.

Im Vergleich zu den mit Motema 29 behandelten Prüfkörpern liegen die Werte bei 58 % r. h. für Funcosil 300 getränkte Proben um ca. ein Drittel höher. In diesem Bereich bildet offenbar Funcosil 300 auch als dünner Film im Porenraum eine deutlich meßbare Mikroporosität aus. Diese Ergebnisse bestätigen ähnliche Resultate, wie die von SATTLER (1992), der bei der Behandlung von Sandstein mit einem niedermolekularen KSE-Produkt (Wacker OH) in dem mittleren Luftfeuchtebereich ein ähnliches Phänomen detektieren konnte.

In Abbildung 97a/b wird das Adsorptionsverhalten für Prüfkörper, die mit Sebosil S, Funcosil 300 oder Motema 29 behandelt wurden, miteinander verglichen. Die Festiger besitzen alle eine Gelabscheiderate von 20 %.

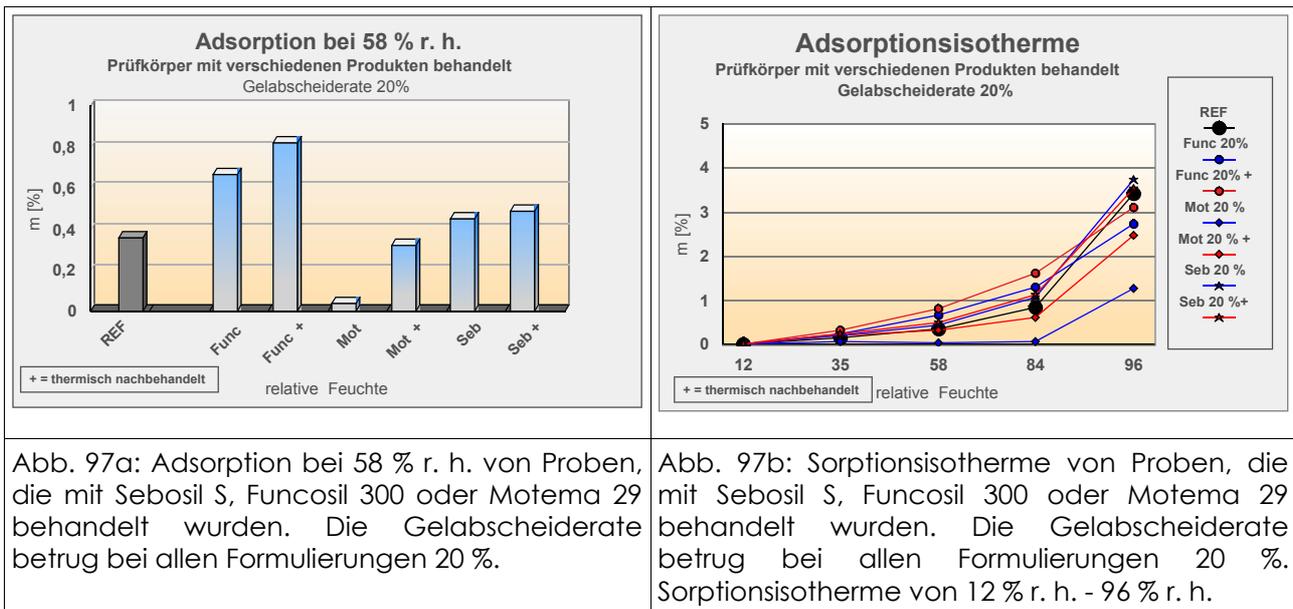


Abb. 97a: Adsorption bei 58 % r. h. von Proben, die mit Sebosil S, Funcosil 300 oder Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug bei allen Formulierungen 20 %.

Abb. 97b: Sorptionsisotherme von Proben, die mit Sebosil S, Funcosil 300 oder Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug bei allen Formulierungen 20 %. Sorptionsisotherme von 12 % r. h. - 96 % r. h.

Proben die mit Funcosil 300 oder Sebosil S behandelt wurden zeigen eine eindeutige Erhöhung der Sorbataufnahme gegenüber der Referenzprobe bei 58 % r. h., wobei die Werte für Funcosil 300 höher sind als für Sebosil S. Bei relativen Feuchten über 84 % r. h. gleichen sich die Sorptionsverläufe wieder an. Die gemessenen Sorbatmengen bei 96 % r.h. für Funcosil 300 liegen sogar leicht unter dem Wert der Referenzprobe.

Prüfkörper, die mit Motema 29 getränkt wurden, zeigen keine Ausbildung einer Mikroporosität im Porenraum, vielmehr kann bei der kaltausgehärteten Probe eher eine Resthydrophobie detektiert werden. Die getemperte Probe überschreitet nicht die Sorbatmenge der Referenz. Auch bei 96 % r. h. bleiben die Werte für mit Motema 29 getränkte Prüfkörper unterhalb der unbehandelten Probe.

Ein Vergleich dieser drei Produkte zeigt, daß KSE-Systeme (Sebosil S, Funcosil 300) die eher eine faserförmige Gelstruktur aufbauen, eine sekundäre Porosität im Porenraum eines Gefüges erzeugen. Die neu ausgebildeten Poren besitzen offenbar einen Radius in der Größenordnung von  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  m, da eine Zunahme des Adsorbats im mittleren Luftfeuchtebereich eintritt (vgl. Kap. 4.3.6, Abb. 14).

Die Proben, die mit modifiziertem Kieselöl behandelt wurden, wiesen sehr ähnliche Isothermenverläufe wie die unbehandelte Referenz auf. Da offensichtlich die Mittelaufnahme sehr gering war ( vgl. 8.7.1), wird hier auf eine Darstellung dieser Isothermenverläufe verzichtet.

### 8.7.7 Hygrische Dilatation

Die hygrische Längenänderung eines mineralischen Festkörpers ist ein indirektes Maß für seine Verwitterungsanfälligkeit am Bauwerk. Verfügt ein Material über

starke Dehnungs- und Schwindungseigenschaften, so wird das Gefüge des Baustoffs bei hygri-schen Wechselzyklen einer starken mechanischen Belastung ausgesetzt. Die fortwährenden Dehnungs- und Schwindungsvorgänge können zu einer massiven Zerrüttung des Gefüges führen.

Die Bestimmung der hygri-schen Dilatation erfolgte durch eine 48-stündige Unterwasserlagerung.

In Abbildung 98 sind die Ergebnisse der hygri-schen Dilatation von Prüfkörpern, die mit modifizierten Festigern auf Basis von Motema 29 behandelt wurden, einander gegenübergestellt. Die rezeptierten Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheiderate von 20 %.

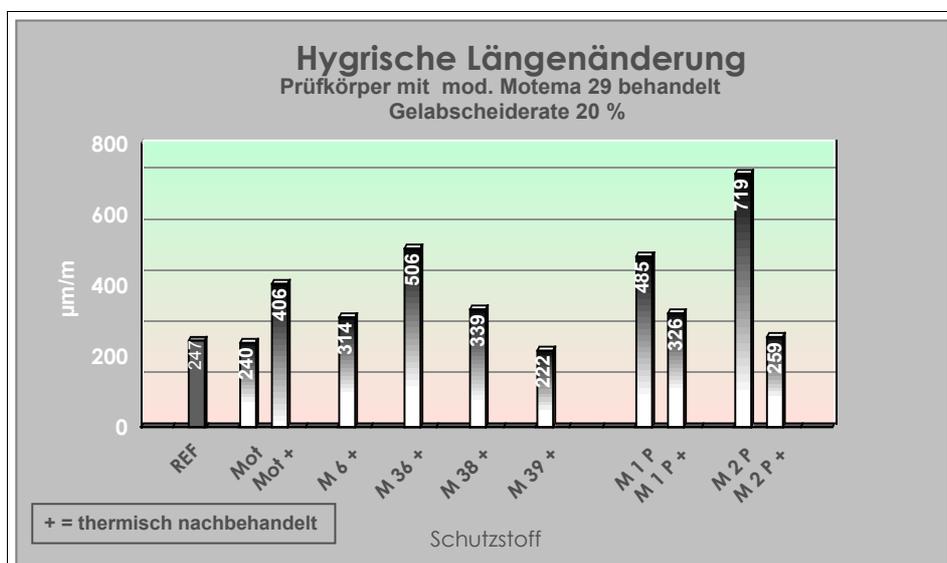


Abb. 98: Hygri-sche Dilatation von Prüfkörpern, die mit modifizierten Festigern auf Basis von Motema 29 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug 20 %.

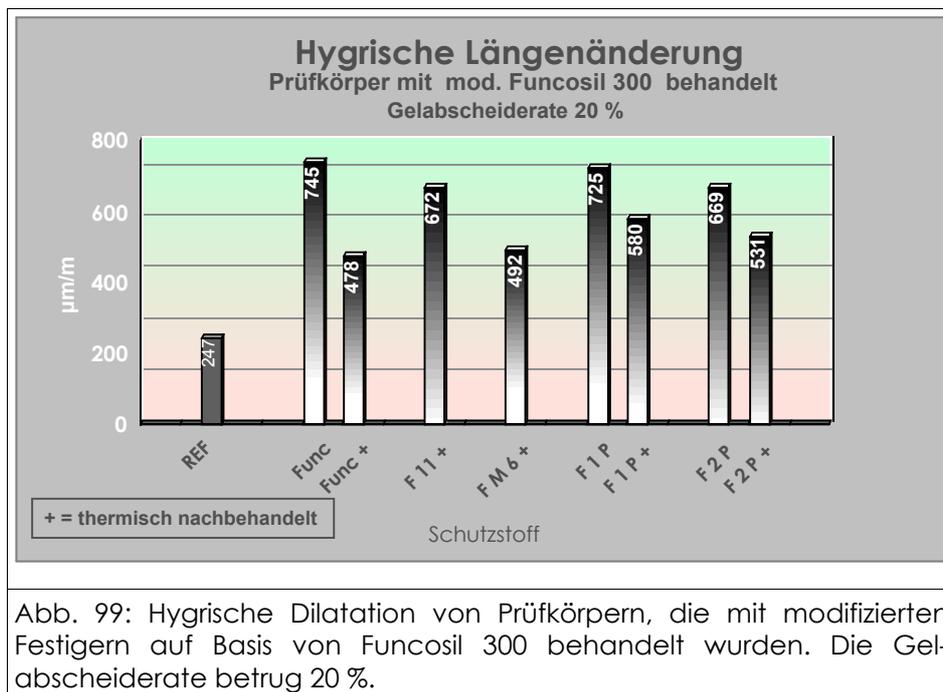
Eine Festigung durch Motema (Mot) in Kaltaushärtung führt zu keiner Steigerung der hygri-schen Längendehnung gegenüber dem unbehandelten Prüfkörper. Wird nach der Kaltaushärtung ein Temperprozess durchgeführt, dehnt sich der Prüfkörper stärker bei Wasserlagerung.

Die Modifizierung von Motema mit 3 Mol-% Bor-Tris-Trimethylsiloxid (M 6 +) und 3 Mol-% Borsäure (M 38+) bringen hingegen nur eine leichte Erhöhung der hygri-schen Dilatation mit sich. Wird neben der Borsäure (2-Mol %) noch 2 Mol-% Natriumacetat der Formulierung hinzugegeben (M 36 +), dann erhöht sich die hygri-sche Längenänderung auf einen Wert von 506 µm/m. Eine Zugabe von 2 Mol-% Natriumtetraborat (M 39 +) führt hingegen zu keiner Steigerung der hygri-schen Dehnwerte.

Bei einer Zugabe von 1,25 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan (M 1 P) steigt die

Längenänderung bei Kaltaushärtung drastisch an. Wird der Zusatz auf 2,5 Mol-% (M 2 P) gesteigert, dehnt sich die Probe nochmals um ca. ein Drittel mehr. Werden die Proben getempert (M 1 P +, M 2 P +), sinken die Werte auf ein moderates, der Referenzprobe vergleichbares Maß.

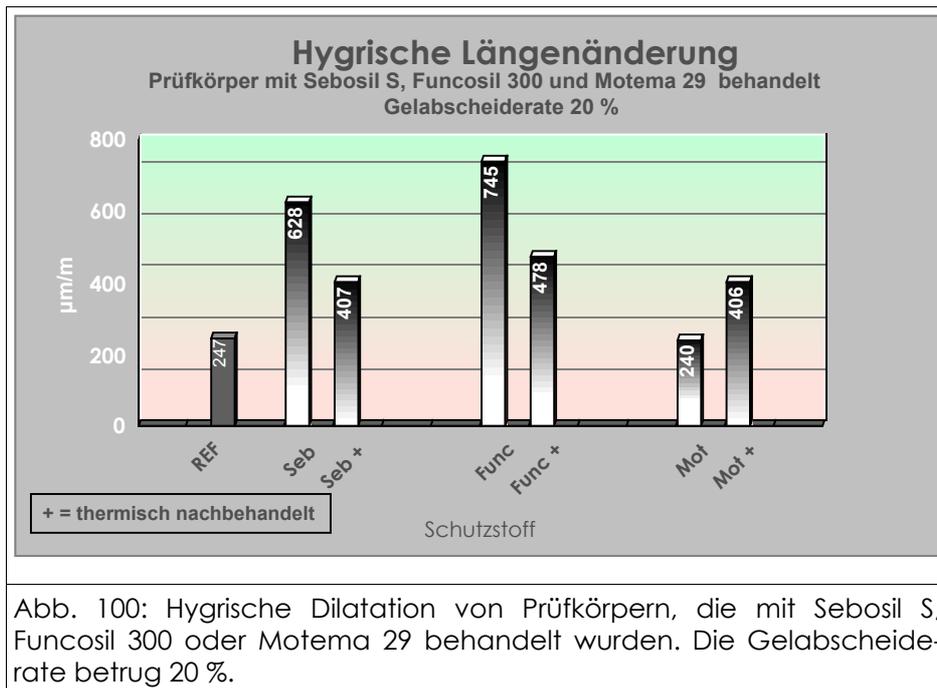
In Abbildung 99 werden die Ergebnisse der hygri-schen Dilatation für Prüfkörper, die mit modifizierten Festigern auf Basis von Funcosil 300 behandelt wurden, miteinander verglichen. Die rezeptierten Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheiderate von 20 %.



Bei einer Behandlung der Proben mit Funcosil 300 oder dessen modifizierten Varianten erhöht sich die hygri-sche Längendehnung um ein Vielfaches des Ausgangswertes der unbehandelten Probe. Ein nachfolgender Temperprozess kompensiert die Dehnung nur teilweise (Func +, F 1 P +, F 2 P +).

Im Mittel liegen die Werte für die Funcosil behandelten Proben wesentlich höher als bei einer Behandlung mit Motema 29 (Abb. 97).

In Abbildung 100 sind die Ergebnisse der hygri-schen Dilatation für Prüfkörper, die mit Sebosil S, Funcosil 300 oder Motema 29 behandelt wurden, einander gegenübergestellt. Die Formulierungen besitzen alle eine Gelabscheiderate von 20%.



Bei Prüfkörpern, die mit Sebosisil S (Seb) oder mit Funcosil 300 (Func) behandelt wurden, steigt die hygrische Dehnung nach der Kaltaushärtung gegenüber der unbehandelten Referenz beträchtlich an. Werden diese Proben im Anschluß daran getempert, so kann das hohe Niveau der Dehnung nach Kaltaushärtung um ca. ein Drittel reduziert werden.

Proben, die mit Motema 29 getränkt wurden, zeigen nach der Kalterhärtung keine Erhöhung der hygrischen Dehnung. Nach dem Temperprozess ist dagegen ein Anstieg zu verzeichnen.

Nach dem Temperprozess gleichen sich also die Werte für die hygrische Dehnung bei allen Produkten an.

Da die mit Funcosil 300 getränkten Prüfkörper bei weitem die höchsten Werte der hygrischen Dehnung erreichten, wurde im nächsten Diagramm die hygrische Längenänderung der Prüfkörper in Abhängigkeit von ihrer Wasseraufnahme vergleichend dargestellt. Die Gelabscheiderate von Funcosil differierte dabei zwischen 10 %, 20 % und 30 % (Abb. 101).

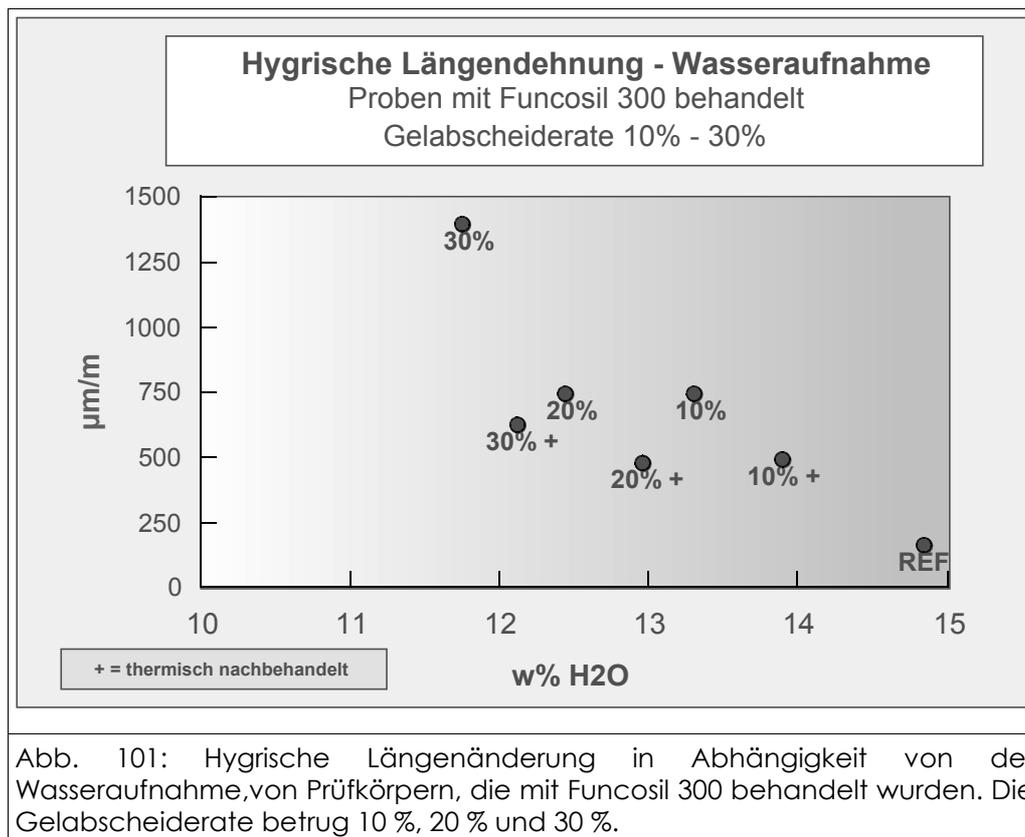


Abb. 101: Hygrische Längenänderung in Abhängigkeit von der Wasseraufnahme, von Prüfkörpern, die mit Funcosil 300 behandelt wurden. Die Gelabscheiderate betrug 10 %, 20 % und 30 %.

Bei unverdünnter Tränkung von Prüfkörpern mit Funcosil 300 (Gelabscheiderate 30 %) steigert sich die hygrische Dehnung um nahezu 100% gegenüber den Proben, die mit verdünnten Formulierungen behandelt wurden. Wird dieser Prüfkörper jedoch einer thermischen Nachbehandlung unterzogen, dann fällt der Wert ungefähr auf ein Niveau, das bei einer Kaltaushärtung mit einer Gelabscheiderate von 10-20 % erreicht wird.

Unabhängig von der eingesetzten Konzentration des Gels wird durch eine thermische Nachbehandlung immer einer Reduzierung der hygrischen Dehnung gegenüber der Kaltaushärtung erzielt und dies obwohl der wasserzugängliche Porenraum dabei stets zunimmt. Allerdings wird der ursprüngliche niedrige Ausgangswert der unbehandelten Referenz nicht mehr erreicht.

Fazit ist, daß vorkondensierte KSE-Systeme (Motema 29) bei Kalterhärtung im Porenraum die hygrische Dehnung des Materials kaum verändern. Wird hingegen monomeres Ethylsilikat ( Funcosil 300) zur strukturellen Festigung eingesetzt, dann vervielfacht sich der hygrische Dehnwert gegenüber dem unbehandelten keramischen Ausgangsmaterial. Ein Grund für diese Veränderung nach der Festigung mit Funcosil 300 kann die Bildung einer sekundären Mikroporosität sein. Bei Siliconharzverbindungen wurde eine ähnliche Korrelation zwischen Molekülgröße und hygrischem Dehnwert gefunden; so zeigte ein überwiegend monomeres Siliconharz nach der Filmbildung im Porenraum von Naturstein eine weitaus höhere hygrische Dehnung als ein Produkt, das hauptsächlich oligomere

Bestandteile besaß (MÖLLER et al. 1992).

Nach dem Temperprozess zeigen alle Prüfkörper eine Erhöhung der Wasseraufnahme und somit eine Steigerung des zugänglichen Porenraumes. Wie bereits MÖLLER et al. (1992) an hydrophobierten Proben nachweisen konnten, steht die prozentuale Wasseraufnahme eines porösen Körpers nicht immer in Korrelation zu seiner hygrischen Dehnung. Anscheinend ist die unterschiedliche Ausbildung eines sekundären Porengefüges im gefestigten Prüfkörper verantwortlich für die konträren Ergebnisse der hygrischen Dehnung bei der Anwendung von oligomeren oder monomeren Produkten.

### 8.7.8 Gefügeanalytik durch Rasterelektronenmikroskopie

Abgeschiedenes Gel in einem gebrannten silikatischen Erzeugnis zu detektieren gestaltet sich sehr schwierig, da der Gelfilm äußerst dünn ist und zudem sich nicht von den partiell gebildeten eutektischen Schmelzphasen im keramischen Material unterscheiden läßt. Dieses Problem hat sich in der Bauwerksdiagnostik bereits mehrfach gestellt; so hat SCHLÜTTER (2002) deshalb die Gelanbindung an historischer keramischer Bauzier hauptsächlich in den Oberflächenzonen untersucht, da sie innerhalb des Gefüges nicht eindeutig detektierbar waren.

In Abbildung 102a/b sind die unbehandelte Referenzprobe und eine Probe, die mit Motema 29 getränkt und anschließend getempert wurde (Gelabscheiderate 30 %), einander gegenübergestellt.

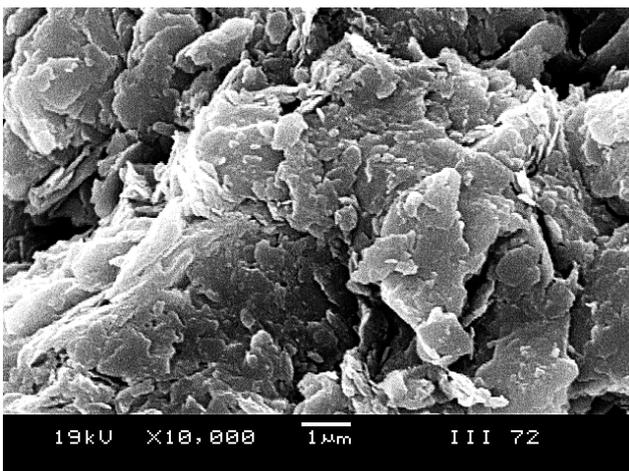


Abb. 102a Oberflächensituation einer unbehandelten Referenzprobe.

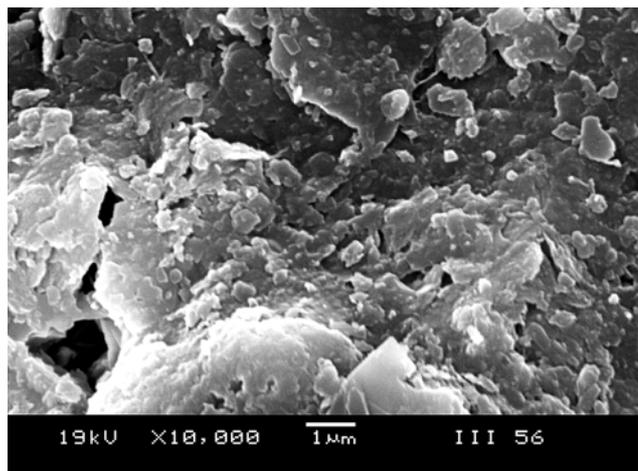


Abb. 102b: Probe wurde mit Motema 29 behandelt und anschließend getempert.

Die Oberflächenmorphologie zeigt leicht erkennbare Tonmineralrelikte als kleine, aufliegende Plättchen. Nach einer Behandlung mit Motema 29 und anschließender Temperung werden die Plättchen vom Festiger umschlossen; eine Schrumpfrißbildung kann hier nicht detektiert werden.

In Abbildung 103a ist ein analoger Prüfkörper dargestellt, der mit Funcosil 300 getränkt und anschließend thermisch nachbehandelt wurde. Abbildung 101b zeigt zum Vergleich einen Prüfkörper, der dem gleichen Verfahren unterzogen wurde, allerdings mit einem anderen Festiger (Sebosil S). Beide Festiger überziehen die Tonmineralrelikte mit einem glasartigen Film.

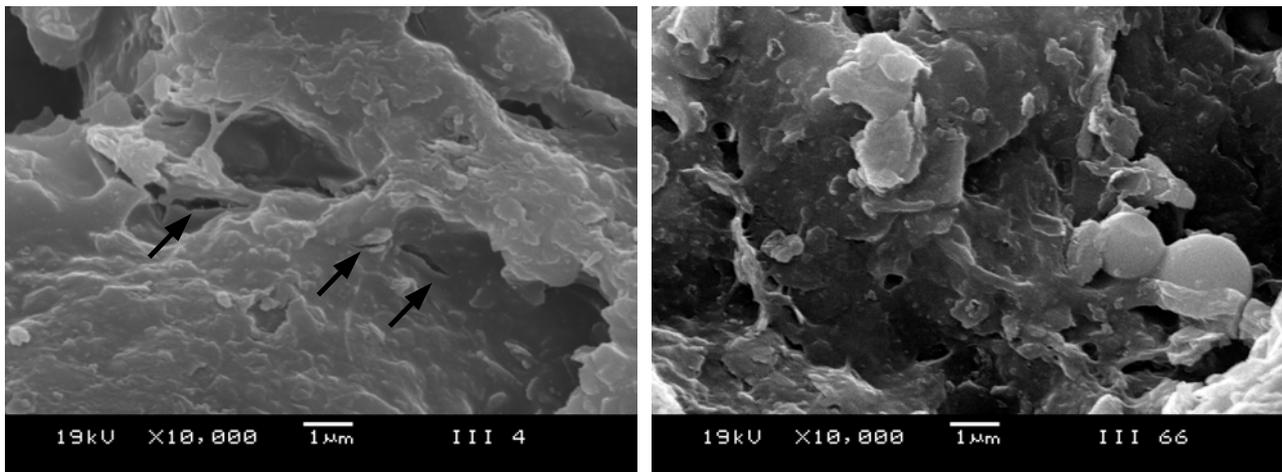


Abb. 103a: Probe wurde mit Funcosil 300 behandelt und anschließend getempert.

Abb. 103b: Probe wurde mit Sebosil S behandelt und anschließend getempert.

Funcosil 300 neigt bei dick aufgetragenen Filmen nach der Kaltaushärtung und anschließendem Temperprozess zu Schrumpfrißbildung. Die thermische Behandlung führte dabei zu keiner weiteren Veränderung der Gelmorphologie. Das ein durch KSE-Behandlung abgeschiedenes Gel im Porengefüge von Natursteinen zu Schrumpfrißbildung führt, wurde mehrmals Rasterelektronenmikroskopisch belegt (SNETHLAGE & KLEMM 1978, SATTLER 1992).

Eine Behandlung mit Sebosil S führt in diesem Fall nicht zu Bildung von Schwindungsrissen. Aufgrund der größeren Partikel des Ausgangsprodukts können auch dickere Filme ohne Schwundrisse ausgebildet werden.

In Abbildung 104a ist ein Prüfkörper dargestellt, der mit einem modifizierten (Zugabe von 1,25 Mol-% 3-Aminopropyl-triethoxysilan) Motema 29 getränkt und anschließend thermisch nachbehandelt wurde. Abbildung 104b zeigt zum Vergleich einen Prüfkörper, der mit einem modifizierten Kieselsohl (Syton X 30/Betol 22, 2:1, S17) behandelt wurde.

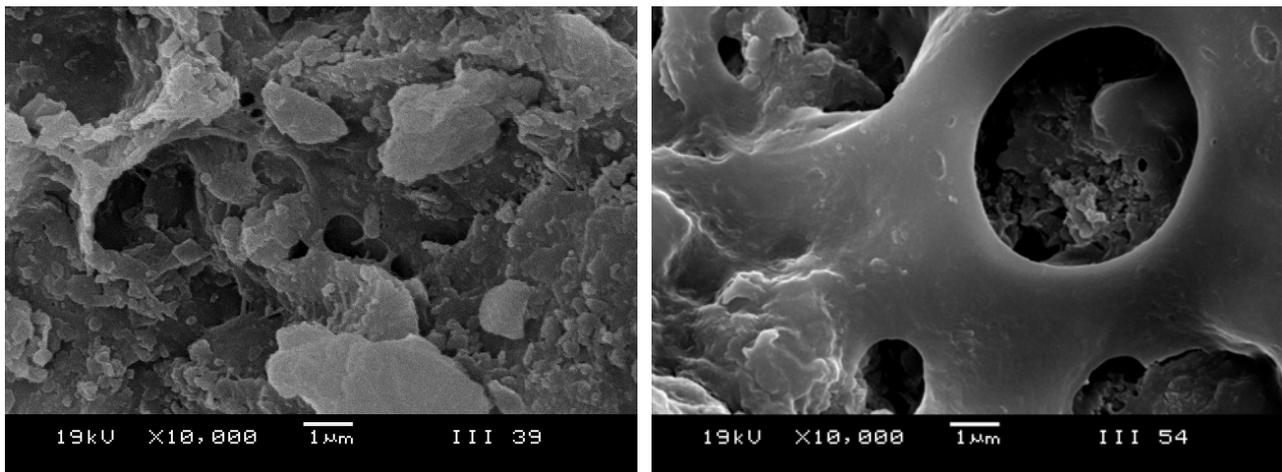


Abb. 104a: Die Probe wurde mit modifiziertem Motema 29 (M 1 P) behandelt und anschließend getempert.

Abb. 104b: Die Probe wurde mit einem modifiziertem Kieselsol behandelt. Die Probe wurde nur getrocknet.

Die Modifizierung von Motema 29 mit 1,25 Mol-% 3 Aminopropyl-triethoxysilan führt zu einer Veränderung der Gelmorphologie (vgl. Abb. 102b). Eine qualitativ gute, filmbildende Verbrückung der einzelnen Gefügebestandteile ist erkennbar.

In Abbildung 104b ist abgeschiedenes Gel durch Kieselsolbehandlung dargestellt. Ein Vergleich der Oberflächenmorphologie (Abb. 104a/b) beider Proben zeigt die unterschiedliche Größe die jeweiligen Gelstruktureinheiten beider Systeme. Dies erklärt eindrucksvoll das schlechte Eindringverhalten der Solsysteme bei diesem feinporigem Gefüge.

## VI Diskussion der Ergebnisse

Für die Salzsäure-Schädigung von baukeramischem Material werden physikalische Prozesse wie Kristallisations- oder Hydratationsdruck verantwortlich gemacht. Die Bedeutung chemischer Wechselwirkungen von wässrigen Lösungen mit baukeramischen Mineralgrenzflächen konnte hier vor allem für niedrig gebranntes Material nachgewiesen werden. Bei der Verwitterung von Baukeramik, die aus überwiegend illitischen und zugleich kalkarmen Tonen hergestellt ist, spielt die Verfahrenstechnologie eine tragende Rolle. Wird die Keramik zu niedrig gebrannt, entstehen mehrere Angriffspunkte, die eine Salzsäure-Schädigung beschleunigen können:

geringere Porendurchmesser, feinporigeres Gefüge im Vergleich zu einem höher gebranntem Material

die Verfestigung des Gefüges ist mangelhaft, da sich noch keine Glasphase bilden konnte

Kationen können an Tonmineralrelikten adsorbiert bzw. ausgetauscht werden

Oxide und Hydroxide sind nicht im Gefüge fixiert bzw. umschlossen (z. B. Fe-Oxid)

hygrische Dilatations-Prozesse belasten das schlecht verfestigte Gefüge

Im weiteren wird näher erläutert, welche Konsequenzen diese Faktoren für die Verwitterungssituation am Bauwerk besitzen.

Meist ist ein niedrig gebranntes keramisches Bauteil neben optimal gebrannter Ware im Verbund eingebaut. In Abbildung 105 ist der niedrig gebrannte und vorgeschädigte Ziegel (Probe ZG 1, Landshut, Burg Trausnitz) im Verbund mit seiner Umgebung dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Rückwitterung bis in mehrere Zentimeter Tiefe.



Abb. 105: Geschädigter niedrig gebrannter Ziegel im Verbund.  
Probe ZG 1, Landshut Burg Trausnitz.

In Abhängigkeit von der Brenntemperatur verändern sich die Porengrößen des keramischen Gefüges. Im vorliegenden Realfall hat die Probe ZG 1 einen mittleren Porendurchmesser von  $1,8 \mu\text{m}$ . Ein intakter Ziegel gleicher Rohstoffzusammensetzung hingegen besitzt einen mittleren Porendurchmesser von  $5,5 \mu\text{m}$ . Umrahmt werden diese Bauteile vom bauzeitlichen Kalkmörtel. In der Literatur (GARRECHT 1992) werden für einen nachgestellten historischen Kalkmörtel Porendurchmesser mit zwei Maxima angegeben: Der größte Teil der Poren besitzt einen Durchmesser von  $20 \mu\text{m}$ , ein kleinerer Teil  $0,4 \mu\text{m}$ . Dies bedeutet, daß ein niedrig gebrannter Ziegel aufgrund seines feinporösen Gefüges bei direkter Beregnung (zunächst) weniger Wasser pro Zeiteinheit aufnehmen kann als ein Kalkmörtel oder ein optimal gebrannter Ziegel.

Wie von KRUS (1995) bereits nachgewiesen, kann ein feinporiges Material, das unmittelbar an einen grobporigen wassergesättigten Baustoff angrenzt, diesem mit großen Poren ausgestatteten Festkörper langsam das Wasser entziehen. Nach der Beregnung kann der Niedrigbrandziegel also aufgrund seiner Feinporigkeit und der daraus resultierenden höheren Saugspannung das Wasser aus den gefüllten groben Poren von angrenzenden Materialien allmählich in sich „aufsaugen“. Dieser Prozeß der Umverteilung verläuft mit geringerer Geschwindigkeit als die Kapillarwasseraufnahme bei den grobporigen Nachbarziegeln. Der feinporöse Niedrigbrandziegel wirkt in diesem Verbund also wie ein Schwamm, der alle umliegenden Porenlösungen aus grobporigen Materialien in sich aufnehmen kann. Da Porenlösungen auch gelöste Salze beinhalten, führt dies zu einer gleichzeitigen Aufkonzentration der Salze im Niedrigbrandziegel.

Die aufgenommenen Porenlösungen können, aufgrund der hohen spezifischen

Oberfläche des Gefüges im Niedrigbrandziegel, mit den Tonmineralrelikten in Wechselwirkung gehen. Je nach Ionenkonzentration und Tonmineralbestand des Gefüges können Kationenadsorptions- oder Austauschprozesse stattfinden.

Bei einer Restaurierungsmaßnahme bedeutet die Ergänzung von fehlerhaftem Fugenmaterial dann auch gleichzeitig eine Belastung für einen Niedrigbrandziegel. Das gelöste  $\text{Ca}^{2+}$  kann an Tonmineralrelikten durch Ionenaustausch Alkaliionen freisetzen. Diese Reaktion kann sich auch an makroskopischen Glimmern vollziehen. Eine Infiltration von Calciumhydroxidlösung kann somit zur Entstehung leichtlöslicher Alkalisalze am Bauwerk beitragen.

Die hygri sche Dilatation des geschädigten Niederbrandziegels aus Abb. 105 liegt mit ca.  $700 \mu\text{m}/\text{m}$  um mehr als das zehnfache über den entsprechenden Werten des intakten Nachbarziegels ( $68 \mu\text{m}/\text{m}$ ). Durch Nachbrennen bei  $900^\circ \text{C}$  konnte die Dilatation mit  $58 \mu\text{m}/\text{m}$  dem intakten Umfeld angeglichen werden. Dehnungs- und Schwindungsprozesse führen zu einer mechanischen Belastung des ohnehin schlecht verfestigten Gefüges des zu niedrig gebrannten Ziegels. Eine häufige Wechselbelastung wird somit eine Zerstörung des Gefügeverbunds mit sich bringen.

Ein Restaurierungsansatz sollte deshalb zum Ziel haben, die hygri sche Dehnung des Materials herabzusetzen. Ferner sollten Schutzstoffe verwendet werden, die eine weitere Adsorption von Kationen eher verhindern, nicht jedoch fördern. Der Einsatz von Kalkwasser wäre hier mehr als fragwürdig. Denkbar wäre hingegen ein Umhüllen der reaktiven Bestandteile des Gefüges.

In dieser Arbeit wurde ein alternatives Verfahren zur strukturellen Festigung von baukeramischem Material entwickelt. Nach erfolgter Tränkung und Kaltaushärtung der keramischen Prüfkörper mit Kieselsäureester oder Kieselsäuredispersionen wurde eine thermischen Nachbehandlung durchgeführt.

Dabei kristallisierten sich drei grundsätzliche Punkte heraus, die für eine strukturelle Festigung von Baukeramik mit KSE-Systemen oder Kieselsäuredispersionen wesentlich sind.

Die Auswahl des geeigneten Festigers. Der Schutzstoff muß eine Molekülgröße bzw. Partikelgröße aufweisen, die dem zu konservierenden Gefüge angepaßt ist.

Für KSE-Festiger muß unbedingt ein ausreichendes Feuchtigkeitsangebot im Porenraum vorhanden sein, sonst können diese Systeme nicht aushärten.

Sol-Systeme sowie Sebosil S sollten nur auf salzfreien Untergründen eingesetzt werden.

Die Prüfkörper, die für diese Untersuchung herangezogen wurden, waren niedrig gebrannt (800°C) und besaßen einen mittleren Porendurchmesser von 0,14 µm.

Für die Festigung dieser Proben mit Kieselsäuredispersionen wurde durch gezielte pH-Wert-Verschiebung versucht, eine Reduzierung der Teilchengrößen zu erreichen. Die Gelabscheiderate dieser Sole wurde zusätzlich auf 10 % reduziert. Während der Tränkung der Prüfkörper wurde allerdings hauptsächlich Wasser und Ethanol von der Probe aufgesogen, der Wirkstoff chromatographierte sich dabei heraus und wurde nicht kapillar aufgenommen. Nach Trocknung zeigten die Proben zwar einen eindeutigen Massezuwachs von mehreren Prozent. Nach erfolgter Temperung offenbarte sich jedoch, daß sich an der Masse des Prüfkörpers nach der Festigung nichts geändert hatte. Die Zunahme des Prüfkörpergewichts nach Trocknung ist also höchstwahrscheinlich auf Additivrückstände oder nicht abgetrocknetes und fester im Porenraum gebundenes Wasser zurückzuführen. Dies zeigt, daß es bei einer Solfestigung wichtig ist, eine getränkte Probe bei mind. 105° C zu trocknen, um die reale Masse des eingedrungenen Sols zu bestimmen. Trotz der hier negativen Resultate der Kieselsäuredispersionen wird eine Mischung von Kieselol und Lithiumsilikat für grobporigeres Material als sehr aussichtsreich bewertet: Einerseits besitzt das gebildete Gel im getrockneten und im nachgebrannten Zustand eine geringere Oberfläche, andererseits führen offenbar bereits geringe Mengen an Sol zu einer mechanischen Festigkeitssteigerung.

Bei der Festigung mit KSE-Systemen, die eine weitaus kleinere Molekülgröße besitzen als Kieselsäuredispersionen, ist die kapillare Aufnahme der Schutzstoffe durch Tränkung hier meist kein Problem. Wird für die Konsolidierung ein Festiger eingesetzt, der überwiegend aus monomerem Ethylsilikat besteht, erfolgte nach Tränkung eine Rückwanderung an die Prüfkörperoberfläche. Diese führte aller Wahrscheinlichkeit nach während der Kaltaushärtung zu einer überhöhten Schwindung in den Oberflächenzonen der Probe. Vermutlich ist diese Rückwanderung des Schutzstoffes damit zu begründen, daß die Prüfkörper nur bei 50 % r. h. vorkonditioniert wurden. Die aus der Isotherme ablesbare, absorbierte Feuchtemenge bei Lagerung in 50 % r. h. reicht jedoch bei weitem nicht aus, um die Hydrolyse des Festigers zu initiieren. Wie bereits frühere Untersuchungen an MTMOS belegen, benötigt ein Silicium-Alkoxid genügend Feuchte, damit eine Hydrolyse in ausreichendem Maße stattfinden kann (CHAROLA et al. 1984). Es wird angenommen, daß nicht nur die spätere Auslagerung der Proben bei mindestens 75 % r. h. relevant für eine Konsolidierung ist, sondern vielmehr die vorhandene Adsorbatmenge an Wasser im Porenraum vor der eigentlichen Festigungsmaßnahme eine wesentliche Rolle spielt. Dies würde auch für andere poröse mineralische Baustoffe bedeuten, daß eine Festigung mit Kieselsäureester nur dann Erfolg hat, wenn im ausreichenden Maß adsorbiertes Wasser im Porenraum für den Start einer Hydrolysereaktion vorhanden ist. Dies könnte auch die völlig unterschiedlichen Festigungsergebnisse mit KSE-Systemen bei Kalksteinen erklären.

Beim Einsatz von einem oligomeren Ethylsilikat (Motema 29) konnten keinerlei Rückwanderungsphänomene während der Kaltaushärtung beobachtet werden. Aufgrund der größeren Baueinheiten durch die Vorkondensation des Produkts benötigt dieser Kieseleser wahrscheinlich geringere Mengen an Wasser, um im Porenraum zu hydrolysieren und Gel abzuscheiden. Weiterhin ist er durch seine höhere Viskosität im Gefüge nicht so beweglich.

Bei dem neu entwickelten Verfahren zur Konservierung von Baukeramik wurde nach erfolgter Kaltaushärtung eine thermische Nachbehandlung der Proben bei 500 °C durchgeführt. Zielsetzung hierfür war es, eine höhere Langzeitstabilität des abgeschiedenen Gels und somit des gesamten keramischen Gefüges zu erreichen. Bei diesem Verfahren ist es deshalb wichtig, einen glasähnlichen inerten Film im Porenraum zu erzeugen. Aus diesem Grund wurden den Schutzstoffen schmelzpunktherabsetzende Zusätze beigegeben.

Werden die Schutzstoffe vor der Tränkung mit unterschiedlichen Additiven modifiziert, kann sich die Struktur des erhärtenden Gels verändern. Bei Zugaben von Bor-Komponenten oder Lithiumacetat konnte nach erfolgter thermischer Behandlung bei 500 °C eine partielle Schmelzphasenbildung im Gel nachgewiesen werden.

Nahezu alle thermisch nachbehandelten Proben zeigten eine deutliche mechanische Festigkeitssteigerung gegenüber den kalt ausgehärteten Proben.

Es zeigte sich, daß der Porenraum nach KSE-Festigung und Kaltaushärtung mit Reaktionsprodukten angefüllt war, die nicht unmittelbar zur Festigung beitragen. Ca. 25-30% der abgeschiedenen Masse verblieb nach Kaltherhärtung im Porenraum.

Bei einer thermischen Nachbehandlung werden diese überflüssigen Bestandteile aus dem Gefüge entfernt. Dies führt bei der Messung der hygri-schen Dilatation zu deutlich besseren Resultaten gegenüber der kalt ausgehärteten Proben.

Der oligomere KSE Motema 29 zeigte bei allen Untersuchungen mit thermischer Nachbehandlung die besten Resultate zur strukturellen Festigung von morbider Baukeramik. Durch die Behandlung mit Motema 29 gelang sogar eine leichte Absenkung des Kurvenverlaufs der Sorptionsisotherme gegenüber der unbehandelten Referenz.

Der monomere KSE Funcosil 300 zeigte aufgrund seiner Rückwanderung im keramischen Gefüge ein sehr inhomogenes Bild. Auffallend ist hier die Ausbildung einer sekundären Porosität ( $10^{-9}$ - $10^{-8}$ m) im Porengefüge der gefestigten Baukeramik. Diese führt zu einer Erhöhung der Adsorbatmengen im mittleren relativen Luftfeuchtebereich. Eine thermische Nachbehandlung verändert diese Porosität nicht. Anscheinend entsteht die Sekundärporosität hauptsächlich bei Festigungsmitteln, die eher faserförmige bis laminare Gelstrukturen im Porenraum

ausbilden. Sebosil S weist ebenfalls diese Porenbildung auf, allerdings in geringerem Maße als Funcosil 300.

Insgesamt hat eine thermische Nachbehandlung bei diesem baukeramischen Material meist gute Ergebnisse erbracht. Allerdings ist es sehr wichtig, die Temperaturführung bei diesem Prozeß unterhalb des Quarzmodifikationspunktes („Quarzsprung“) zu halten. Eine Überschreitung könnte durch die mit der Phasenumwandlung verbundenen Dehn-/Schwindungsbeiträge zu einer Sprengung des Gefüges führen.

Die hier untersuchten Proben besaßen ein Grobkorn von max. 1mm. Eine thermische Nachbehandlung von baukeramischem Material mit größerem Zuschlag oder größeren geometrischen Abmessungen würde höchstwahrscheinlich eine Verringerung der Aufheizrate bei der thermischen Nachbehandlung erfordern.

Neben der strukturellen Festigung wären auch weitere restauratorische Maßnahmen mit diesem Verfahren möglich. So könnte beispielsweise eine Glasurergänzung, die in dieser Weise ausgeführt wird, zu einer besseren Systemkompatibilität und einer höheren Langzeitstabilität führen.

## VII Literaturverzeichnis:

- Agnini, E. & Erb, Y.: Die Konservierung zweier Terrakottenreliefs, in Arbeitsblätter der Restauratoren Heft 1, S. 83-88, (1995)
- Amman, L.: Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals, Diss. Christian-Albrechts-Universität, Kiel, (2003)
- Arnold, A.: Salzminerale in Mauerwerken, Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, (1981)
- Badmann, R.: Das physikalisch gebundene Wasser des Zementsteins in der Nähe des Gefrierpunkts, Diss. TU München, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, (1981)
- Balduin, H.: Differential-thermoanalytische Untersuchungen an alten Ziegeln und Mörtel, Ziegelindustrie International, 11, S. 616-621, (1978)
- Bender, W.: Die Entwicklung des deutschen Ziegeleimaschinenbaus im 19. Jahrhundert, Ziegelindustrie International, H. 9, S. 621- 635, (1996)
- Beier, W., Meier, M. & Frischat, G.: Charakterisierung von SiO<sub>2</sub>-Gelen und -Gläsern, die nach der Alkoxid-Gelmethod hergestellt wurden, Glastechnische Berichte, 58, S. 97-105, (1985)
- Beier, W., Wellrock, U. & Frischat, G. H.: Preparation of Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> gels and glasses by sol-gel methods, Glastechnische Berichte, 63, 6, S. 163-171, (1990)
- Berger, I. & Lange, P.: Zur Erscheinungsform von Eisenverbindungen in keramischen Scherben bei der REM-Untersuchung, Silikattechnik, 28, S. 332-334, (1977)
- Böhm, T., Leissner, J. & Chudek, J. A.: Investigation of glass corrosion in acid solutions with <sup>29</sup>Si-MAS-NMR, Glastechnische Berichte, 68, H.12, (1995)
- Böttger, K. & Knöfel, D.: Hinterfüllmörtel für die Restaurierung von Terrakotten, in Tagung Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke 14./15. Mai 1998, Bauhaus-Universität Weimar, Logos Verlag Berlin, (1998)
- Böttger, K., Stephan, D. & Knöfel, D.: Schlämmen für historisches Ziegel- und Terrakottenmaterial, in Tagung Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke 14./15. Mai 1998, Bauhaus-Universität Weimar, Logos Verlag Berlin, (1998)
- Brächer, L.: Ausblühungen – Entstehung und Bekämpfung, Die Ziegelindustrie, H. 4,

S.119-122, (1967)

- Brindley, G. W. & Nakahira, M: The kaolinite-mullite reaction series, I. A. survey of outstanding problems, II. Metakolinite, III. The high-temperature phases, *Journal of ceramic society*, 42, S. 311-324, (1959)
- Brindley, G. W. & Udagawa, S.: High-Temperature Reactions of Clay Mineral Mixtures and Their Ceramic Properties: I, Kaolinite-Mica-Quartz Mixtures with 25 Weight % Quartz, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 43, No. 2, S. 59-65, (1960)
- Brinker, C. J.: Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on the structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, S. 31-50, (1988)
- Borggaard, O.: Phase identification by selective dissolution techniques, in *Iron in Soils and Clay Minerals*, ed. Stucki, J., Goodman, B. & Schwertmann, S. 83-98, U., NATO ASI Series, Mathematical and Physical Science Vol. 217, Reidel Publishing Company, (1988)
- Buchwald, A.: Ionentransportprozesse zur Verminderung von Schadsalzgehalten in porösen, feuchten Mauerwerkbaustoffen, Diss., Bauhaus-Universität Weimar, (2000)
- Burckhardt, A. C.: Untersuchungen zur Destabilisierung von Tonmineralen durch experimentelle Behandlung mit Säuren, S.146f, Diss. Universität Karlsruhe, (1988)
- Butterworth, B., Arbeitsgruppe der Kommission „Ausblühungen“ & Vecchi, G.: Mauerwerksausblühungen und -flecken, *Die Ziegelindustrie*, 18, S. 664-667, 19, S. 701-704, (1965)
- Caner-Saltik, E., Schumann, I. & Franke: Stages of Damage in the Structure of Brick Due to Salt Crystallization, in *Conservation of Historic Brick Structures*, N. S., Fitz, S. & Livingston, R. A., Eds, Donhead, (1998)
- Charola, A. E.: Salts in the deterioration of porous Materials: an overview, *JAIC*, 39, S. 327-343, (2000)
- Charola, A. E., Nunberg, S., Freedland, S. & Centena, S. A.: Salt in Ceramic Bodies, part I-IV, *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments* 7, 2, S. 117-174, (2001)
- Charola, A. E., Wheeler, G. & Freund G. G.: The influence of relative humidity in the polymerisation of methyltrimethoxysilane, in *Adhesives and Consolidants*, ed Brommelle, N. S., Pye, E. M., Smith, P. 6 Thomson, G., S. 177-181, London, (1984)

- Corce, C., Draghi, A., Pennino, R. & Villarino, A.: The Restoration of Terracotta on the Façade of Saint Chiara in Rome, in *The Ceramics Cultural Heritage*, Vincenzini, P., Ed, Techna Srl, (1995)
- Correns, C. & Steinborn, W.: Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft, *Zeitschrift f. Kristallographie*, 101, S. 117-133, (1939)
- Couch, E. L. & Grim, R. E.: Boron fixation by illites, *Clay and Clay Minerals*, 16, S. 249-256, (1968)
- D'ahm, G.: Fixierung keramischer Glasuren an witterungsexponierter, engobierter Terrakotta. Untersuchung zur Eignung verschiedener Hinterfüllstoffe und Festigungsmittel, Diplomarbeit, FH Hildesheim, Holzminden/Göttingen (2003)
- Dannecker, W. & Steiger, M.: Der Einfluß von Luftschadstoffen auf die Verwitterung von Naturwerksteinen, *Steinzerfall-Steinkonservierung*, ed. Snethlage, Verlag Ernst & Sohn Berlin, (1991)
- Dietzel, A. & Saalfeld, H.: Untersuchungen an einem Dachziegel des Jahres 1565, *Berichte der DKG*, 36, H. 4, (1959)
- Dimming, A.: Untersuchung handelsüblicher Konservierungsmittel, in *Tagung Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke 14./15. Mai 1998*, Bauhaus-Universität Weimar, Logos Verlag Berlin, (1998).
- DIN EN 993-1: Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse, Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität, (1995)
- DIN ISO 9277: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren, (2003)
- Dreyer, J. & Zacharias, B.: Analyse und Modellierung des Feuchte- und Salztransportes in Baustoffen, in *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung 3. Int. Kolloquium*, Wittmann F., Ed., Esslingen, (1993)
- Duran, A., Serna, C. Fronces, V., Fernandez Navarro, J.: Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 82, S. 69-77, (1986)
- Duttlinger, W. & Knöfel, D.: Salzkristallisation und Salzschadensmechanismen, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung*, ed. Snethlage, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, (1993)

- Eckstein, Y., Yaalon, D. H. & Yariv, S.: The effect of Lithium on the cation exchange behaviour of crystalline and amorphous clays, *Israel Journal of Chemistry*, 8, S. 335-342, (1970)
- Ernst, Th., Forkel, W., von Gehlen, K.: Vollständiges Nomenklatorsystem der Tone, *Ber. Dt. Keram. Ges.* 36, S. 11-18, (1959)
- Everett, D. H.: The thermodynamics of frost damage to porous solids, *Trans. Faraday Society*, 57, S. 1541-1551, (1961)
- Falbe J. & Regitz, M.: RÖMPP Lexikon Chemie, 10 Auflage Bd. 5, S. 3842, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1998)
- Ferch, H. & Kreher, A: Synthetische Kieselsäuren, in *Chemische Technologie*, ed. Winnacker & Küchler, S. 75-90, 4. Auflage, Carl Hanser Verlag, 4. Aufl., München, (1983)
- Fischer, P.: Die Bildung des grobkeramischen Scherbens beim Brennen, 2. Teil Ausbildung des Scherbengefüges, *ZI Jahrbuch* 1987/88, (1988)
- Fischer, P.: Anmerkungen zur Brennfarbe von Tonen, *cfi/Berichte der DKG*, H. 8, S. 320-327, (1983)
- Fitzner, B. & Snethlage, R.: Einfluß der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine, *Bautenschutz + Bausanierung*, 5, Nr. 3, S. 97-103, (1982)
- Flegler S., Heckmann, J. W. & Klomprens: *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1995)
- Franke, L. & Bentrup, H.: Schlagregensicherheit und Dauerhaftigkeit von hydrophobierten Sichtmauerwerksfassaden, *Bauphysik*, 11, H. 5, (1989)
- Franke, L. & Grabau, J.: Transport of Salt Solutions in Brickwork, in *Conservation of Historic Brick Structures*, S. 167- 172, Bear, N.S., Fitz, S. & Livingston, Eds., R. A., Donhead, (1998).
- Franke, L. & Schumann, I.: Substanzerhaltung historischer Mauerwerksbauten, Entwicklung von Methoden zur Beschreibung und Charakterisierung von Umweltschäden am Ziegelmauerwerk, *Forschungsbericht* 108 07013/03 Umweltbundesamt, (1994)
- Freund, F. & Gentsch, H.: H<sub>2</sub>-Abspaltung bei der Entwässerung von Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> und Kaolinit-Einkristallen, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 44, S. 51-58, (1967)

- Freyburg, S.: Beitrag zur Erhaltung historischer Terrakotten des norddeutschen Raumes, *Ziegelindustrie International* 9, S. 564-575, 10, S. 796-803, (1995).
- Freyburg, S.: Gefügeausbildung und Dauerhaftigkeit von Ziegeln, *Ziegelindustrie International* 5, S. 32-42, (2001)
- Freyburg, S.: Baukeramisches Gefüge und Dauerhaftigkeit – ein Beitrag zur Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke, Diss. Bauhaus-Universität Weimar, (2004)
- Garrecht, H., Hilsdorf, H., Kropp, J.: Simulation von Feuchtevorgängen im Mauerwerk, in *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung 3. Int. Kolloquium*, Wittmann F., Ed., Esslingen, (1993)
- Garrecht, H. Porenstrukturmodelle für den Feuchtehaushalt von Baustoffen mit und ohne Salzbefrachtung und rechnerische Anwendung auf Mauerwerk, Diss. Massivbau und Baustofftechnologie, TH Karlsruhe, (1992)
- Geich, H.: Siliconimprägnierung von Grobkeramik, *Ziegelindustrie International*, 8, S. 24-29, (2001)
- Gillies, K. & Cox A.: Decay of medieval stained glass at York, Cantebury and Carlisle, Part1, *Glastechnische Berichte*, 61, Nr. 3, S. 75- 84, Part 2: 61, Nr. 4, S. 101-107, (1988)
- Grätz, R.: Porenkenndaten als Maß für die Bildung schädlicher Ausblühsalze in keramischen Scherben, *ZI International*, 10, S. 603-615, (1979)
- Graf, W.: Kieselsäureester, in *Chemische Technologie*, Bd. 3, Anorganische Technologie, ed. Winnacker, Küchler, S. 93-95, 4. Aufl., Hanser Verlag, München, (1983)
- Grassegger, G.: Mineralogische Prozesse bei der Bausteinverwitterung, in *Denkmalpflege und Naturwissenschaft II Natursteinkonservierung*, Snethlage, R., Ed., S. 119-135, Fraunhofer IRB, (1998).
- Haage, R.: Ausblühungen an Ziegeln und Mauerwerk -Entstehung, Beseitigung, Vermeidung-, *Ziegelindustrie International*, 4, S. 170-175, (1991)
- Hashimoto, I. & Jackson, M. L.: Rapid Dissolution of Allophane and Kaolinite-Halloysite after Dehydration, *Clay and Clay Minerals Proceedings of the seventh national conference on clays and clay minerals*, Washington, D. C., October 20-23 1958, ed. Bates, Bradley et. al., S. 102-113, (1959)
- Herm, CH., Pfefferkorn, S. & Snethlage, R.: Historische Verfahren und

Handelsmarken in der Steinkonservierung 1840 bis 1940, Denkmalpflege und Naturwissenschaft Natursteinkonservierung II, ed. Snethlage, R., Stuttgart, (1998)

Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 6. Auflage, S. 31-38, Thieme Verlag, Stuttgart, (2002)

Heuschkel, H., Heuschkel, G. & Muche, K.: ABC Keramik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, S. 283, Leipzig, (1990)

Hinz, W.: Silikate Bd. 1, S. 230-239, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, (1970)

Hinz, W. et. al.: Silicat Lexikon, Akademie – Verlag, S. 378, 380, Berlin, (1985)

Hüsing, N. & Schubert, U.: Aerogele-luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften, Angewandte Chemie, 110, S. 22-47, (1998)

Hirschwald, J.: Die Prüfung natürlicher Bausteine auf ihre Verwitterungsbeständigkeit, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, (1908)

Hohmann, M., Buchwald, A. & Kaps, Ch.: Zur Reaktivität von Recycling-Materialien in alkali-aktivierten Bindersystemen, Recycling 2001, 12.10.01, Weimar, (2001)

Iberg, R., Peters, T. & Mumenthaler, T.: Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton, Tonindustrie-Zeitung, 96, Nr. 2, S. 34-37, (1972)

Iffert-Schier, S.: Einsatz von Festigungsmitteln zur Konsolidierung der Tragfähigkeit von bestehendem Mauerwerk, Diss. Universität Hannover, (2000)

Iler, R. K.: The chemistry of silica, John Wiley & Sons, New York, (1979)

Kaşgöz, A., Misono, T. & Abe, Y.: Sol-gel preparation of borosilicates, Journal of Non-Crystalline Solids, 243, S. 168-174, (1999)

Kerl, B.: Handbuch der gesamten Thonwarenindustrie, Schwetschke & Sohn, Braunschweig, (1879)

Kieslinger, A.: Verwitterungsprobleme an Ziegelmauerwerk, Die Ziegelindustrie, H. 9/10, S. 356-360, (1962)

Kießl, K. & Gertis, K.: Feuchtetransport in Baustoffen, Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen, 13, Universität Essen-Gesamthochschule, Essen, (1980)

Knöfel, D.: Ursachen der Natursteinverwitterung- Natursteinschäden an Bauwerken,

Teil 1 u. 2, Bautenschutz und Bausanierung, 3, H. 2/3, S. 48-55, 96-103, (1980)

Kocher, M. Quelldruckmessungen und thermische Druckmessungen an ausgewählten Sandsteinen, Diss. Fakultät Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians- Universität, München, (2004)

Köster, H. M.: Beschreibung einzelner Tonminerale, ed. Jasmund, K. & Lagaly, G.: Tone und Tonminerale, Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1993)

Künzel, H.: Trocknungsblockade durch Mauerversalzung, Bautenschutz & Bausanierung, 14, S. 63-66, (1991)

Konow von, T.: Saltvittring i tegel – saltvittringmekanismer, Technical Research Centre of Finland, swedish, engl. abstr., VTT Research Notes 1003, (1989)

Konow von, T.: Mechanisms of brick deterioration due to salts: New results on salt behaviour from in-situ studies at the Suomenlinna fortress in Finland, Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege, 7, H. 6, S 675-688, (2001)

Krause, E., Berger, I., Kröckel, O. & Maier, P. Technologie der Keramik, Band 3, Thermische Prozesse, S. 137, Verlag für Bauwesen, Berlin, (1985)

Krompholz, R.: Benutzerhandbuch für Geotron Ultraschallmeßtechnik, Consonic 60, Pirna, (1999)

Krus, M.: Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretische Grundlagen und neue Meßtechniken, Diss. Universität Stuttgart, (1995).

Lagaly, G. Praktische Verwendung und Einsatzmöglichkeiten von Tonen, Reaktionen der Tonminerale, S. 89-104, S. 363, ed. Jasmund, K. & Lagaly, G., Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1993)

Lefèvre, R. A., Grègoire, M., Derbez, M. & Ausset, P.: Origin of sulphated grey crusts on glass in polluted urban atmosphere: stained glass windows of Tours Cathedral (France), Glastechnische Berichte, 71, Nr. 3, S. 75-80, (1998)

Lehmkuhl, T.: Injektionsfähige Hinterfüllmassen auf der Basis kolloidaler Kieselsäure-dispersion zur Fixierung dünner Schuppen und Schalen an Objekten aus Baumberger Kalksandstein, Diplomarbeit Fachhochschule Köln, Fachbereich Restaurierung und Konservierung von Kunst- und Kulturgut, Köln, (1990)

- Leonhardt, H., Lukas, R., Kießl, K.: Handgeräte zur vereinfachten vor-Ort-Bestimmung bauphysikalischer Kennwerte von Gesteinsoberflächen. In: R.Snethlage (ed.): Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm Steinzerfall - Steinkonservierung, Band 1, 243 - 254, Ernst & Sohn, Berlin, (1991).
- Letsch, J. & Noll, W.: Phasenbildung in einigen keramischen Teilsystemen bei 600°C – 1000°C in Abhängigkeit der Sauerstoffugazität, cfi/Berichte der DKG, H. 7, S. 259- 267, (1983).
- Lickfeld, K. G.: Elektronenmikroskopie, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, (1979)
- Lotzmann, S.: Pilotprojekt: Kampischer Hof Stralsund - Erhaltung von Bauwerken mit Ziegel-/Backsteinschäden im norddeutschen Raum - Erforschung unterschiedlicher Schadensphänomene, -prozesse und Einflussfaktoren, insbesondere Randzonen- und Kernverlust, in ibac Mitteilungen, RWTH Aachen, Sasse, H. & Schiessel, P., Eds., S. 82-83, (1996)
- Mackenzie, R. C. & Meldau, R.: Einfluß der Feinstmahlung auf die Kristallstruktur von Glimmern, Berichte der DKG, 33, H. 7, S. 222-228, (1956)
- Maggetti, M. & Radczewski, O. E.: Zur Brennfarbe eisenhaltiger Tone, Keramische Zeitschrift, 27, Nr. 9, S. 464 – 468, (1975)
- Marschner, H.: Verwitterung und Konservierung von historischem Fensterglas. Bericht über Arbeiten am Zentrallabor des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege 1981-1984..., Glaskonservierung, S. 123-167, (1985)
- Mehra, O. P. & Jackson, M. L.: Iron oxid removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, Clays Clay Min. 7, 317-327, (1960)
- Meng; B. & Schießl, P.: Wechselseitige Beziehung zwischen Parametern des Porenraumes und des Feuchtetransports bei Sandstein, Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung, Bd. 2, S. 227-236, Ernst & Sohn, Berlin, (1990)
- Meng, B.: Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtetransportvorgängen, Diss. Aachener Beiträge zur Bauforschung, Bd. 3, Verlag Augustinus Buchhandlung, (1993)
- Möller, U., Schuh, H. & Wendler, E.: Längenänderungsverhalten hydrophobierter Sandsteine.- Bautenschutz und Bausanierung, H.4, S.46-49, (1992)
- Moore, D. M. & Reynolds, R. C.: X-Ray Diffraction and the Identification an Analysis of Clay Minerals, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, (1997)

- Mosquera, M., Bejarano, M. de la Rosa-Fox, N. & Esquivias, L.: Producing Crack-Free Colloid- Polymer Hybrid Gels by Tailoring Porosity, *Langmuir*, 19, 951-957, (2003)
- Müller, G.: Methoden der Sediment-Untersuchung, Sedimentationsanalyse, S. 81-90, E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Nägele u. Obermiller, Stuttgart, (1964)
- Müller, W. & Hähnert, M.: Zum Mechanismus des Alkaliionentransports in Gläsern, *Silikattechnik*, 32, H. 2, S. 55-56, (1981)
- Murad, E. & Wagner, U.: The thermal behaviour of an Fe-rich Illite, *Clay Minerals*, 31, S. 45-52, (1996)
- Pauls, N.: Ausblühungen: Ursache - Vermeidung - Beseitigung, *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, S.145-174, (1986).
- Perander, T. (von Konow): Neue Theorien der Ziegelverwitterung, in *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung Intern. Kolloquium Esslingen*, S. 367- 371, Wittmann, Ed., Esslingen, (1983).
- Peters, T. & Jenni, J. P.: Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen, *Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie*, L. 50, Kümmerly & Frey, Geographischer Verlag, Bern, (1973)
- Petzhold, A. & Hinz, W.: *Silikatchemie*, S. 182-188, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, (1979)
- Piiri, L., Grassegger, G., Ilomets, T. & Weigele, J.: Neue Restaurierungstechniken für geschädigte Terrakottenkeramik als historische Bauzier am Beispiel der St. Johanniskirche in Tartu. Endbericht für die VW-Stiftung Hannover, VW Projekt I/70 525, 119 S, (1999).
- Pühringer, J.: Salzwanderung und Verwitterung durch Salze, in *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung Intern. Kolloquium Esslingen*, S. 361-366, Wittmann, Ed., Esslingen, (1983).
- Pühringer, J.: Hygrothermic Deterioration of Materials by Salts – a Technical Approach, *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege*, 8, H. 4, S. 349-370, (2002)
- Ratzenberger, H.: Einfluß wasserlöslicher Salze auf Trocknungs- und Scherbenausblühungen bau- und grobkeramischer Materialien, S. 636-644, *Ziegelindustrie International*, (1987a)

- Ratzenberger, H.: Einfluß der mineralogischen Zusammensetzung bau- und grobkeramischer Rohstoffe auf Scherbenausblühungen, *Silikattechnik*, 38, H. 8, S. 262-265, (1987)
- Reimer, L. & Pfefferkorn, G.: *Rasterelektronenmikroskopie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, (1977)
- Rentsch, W. & Krompholz, G.: Die Bestimmung der Poissonschen Zahl durch Schallgeschwindigkeitsmessungen, *Wiss. Zeitschr. d. Hochschule für Bauwesen Leipzig, Sonderdruck*, (1963)
- Rocha, J. & Klinowski J.: Festkörper-NMR-Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Metakaolinit, *Angewandte Chemie*, 102, Nr. 5, S. 539-541, (1990)
- Rosenthal, G.: Über Ausblühungen, über die Frostbeständigkeit und über Silikonisierung von Ziegeln, 1. Fortsetzung und Schluß, S. 7-10, *Die Ziegelindustrie*, H. 1, (1964)
- Rust, G.: Erfahrungen über die Bildung von Magnesiumsulfat-Ausblühungen an Dachziegeln, *Die Ziegelindustrie*, H. 2, S. (1966)
- Salmang, H. & Scholze, H.: *Keramik, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, S. 208, (1982)
- Sattler, L.: Untersuchungen zur Wirkung und Dauerhaftigkeit von Sandsteinfestigungen mit Kieselsäureester, *Diss.*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, (1992)
- Schlütter, F.: Mikroskopische Schadensanalyse und Konservierungskontrolle am Beispiel historischer Terrakotten und Ziegel, *Diss.* Bauhaus-Universität, Weimar, (2002)
- Schmidt, E.: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Mauerwerksausblühungen, *Die Ziegelindustrie*, H. 18, S. 668-671, H. 19, S. 691-700, (1965)
- Schmidt, E.: Mauerwerksausblühungen, *Das Baugewerbe*, H. 8, 15, S. 3-15 (1968)
- Schmidt, E.: Auswirkungen der Rohmaterialeigenschaften auf die Ausblühneigung von Ziegeleierzeugnissen, S. 373- 411, *Ziegeltechnisches Jahrbuch*, ed Rügge F., Bauverlag, Wiesbaden, (1973)
- Schmidt, H.: Neuere Erkenntnisse über den Einfluß des Mineralbestandes auf die stofflichen Eigenschaften von grobkeramischen Massen und Erzeugnissen. *Fortschritte der Mineralogie*, 59, S. 227-266, (1981).

- Scholze, H.; Helmreich, D. & Bakradjiev, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren, *Glastechnische Berichte*, 48, S. 237-247, (1975)
- Scholze, H.: *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, S. 265-280, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1977)
- Scholze, H.: Bedeutung der ausgelaugten Schicht für die chemische Beständigkeit: Untersuchungen an einem Kalk-Natronsilicatglas, *Glastechnische Berichte*, 58, Nr. 5, S. 116-124, (1985)
- Schreiner, M.: Deterioration of stained medieval glass by atmospheric attack, Part 2. Secondary ion mass spectrometry analysis of naturally weathered glass surfaces, *Glastechnische Berichte*, 61, Nr. 8, S. 223-230, (1988)
- Schüller, K.-H: *Keramik*, in *Tonminerale und Tone* S. 290, ed. Jasmund, K. & Lagaly, G., Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1993)
- Schumann, I.: Zur nachträglichen Bestimmung der Brenntemperatur und zum Einfluß der Brenntemperatur auf die chemische Beständigkeit von Ziegeln, Diss. Technische Universität Hamburg-Haarburg, Shaker Verlag, Aachen (1997)
- Seebach, J.: *Praktische Anwendungen von Erkenntnissen des Ziegelprojektes*, in *Tagung Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke 14./15. Mai 1998*, Bauhaus-Universität Weimar, Logos Verlag Berlin, (1998).
- Segnit, E. R. & Anderson, C. A.: 16-Scanning Electron Microscopy of Fired Illite, *Transaction of the British Ceram. Society*, 71, S. 85-88, (1972).
- Smith, B. F. L. & Mitchell, B. D.: Characterization of poorly ordered minerals by selective chemical methods, in *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, ed. Wilson, M. J., S. 275-294, Chapman and Hall, New York, (1987)
- Snethlage, R.: *Steinkonservierung 1979-1983*, Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, S. 47-49, Verlag Karl M. Lipp, München (1983)
- Snethlage, R. & Klemm, D. D.: Scanning electron microscope investigation on impregnated sandstones, in *Mamillian, M. ed., UNESCO-RILEM Symp. Deterioration and Protection of Stone Monuments*, S. 5-7, Paris, (1978)
- Snethlage, R., Wendler, E.: *Moisture Cycles and Sandstone Degradation*. In: Baer, N.S. & Snethlage, R. (eds.): *Saving our Architectural Heritage*. The

Conservation of Historic Stone Structures. Report of the Dahlem Workshop, Berlin, March 3 - 8, 1996, 7 - 24 (1997).

- Snethlage, R.: Messungen zur Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen an Sandsteingebäuden, Bautenschutz & Bausanierung, Sonderheft Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege 17./18. Dez., S. 16-19, Mainz, (1986)
- Snethlage, R. & Wendler, E.: Chemical compounds of Stone Structures, Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim, (2001)
- Spauszus, S.: Werkstoffkunde Glas, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1974)
- Stark, J. & Stürmer, S.: Bauschädliche Salze, Schriften der Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Weimar, (1996)
- Stegmüller L., Ney, P. & Schmied, W.: Die Bildung von Ausblühsalzen auf Ziegelei-Erzeugnissen auf Grund von Reaktionen nach dem Brande, Die Ziegelindustrie, H. 15, S. 579-584, (1955)
- Steger, W.: Quantitative chemical determination of muskovite in clays, Proceedings of the swedish society for clay research, (Abstract), Clay Mineral Bulletin, Vol. 2, Nr. 9, S. 23, (1953)
- Steiger, M.: Crystal growth in porous materials-I: The crystallization pressure of large crystals, II Influence of crystal size on the crystallization pressure, Journal of Crystal Growth, 282, S. 455-469, 470-481, (2005)
- Steinhäuser, U. & Wendler, E.: Gips als Gefügebestandteil verwitterter Naturstein- und Malschichtoberflächen, in 8. Fachtagung "Natursteinsanierung Bern 2001", Interacryl, (2001)
- Stürmer, S.: Injektionsschaummörtel für die Sanierung historischen Mauerwerkes unter besonderer Berücksichtigung bauschädlicher Salze, Diss. Bauhaus-Universität Weimar, (1997)
- Tabodela, M. M. & Ferrandis, A.: The Mica Minerals, in The differential thermal investigation of clays, ed. Mackenzie, R. C., Mineralogical Society, London, (1957)
- Tourneret, L., Berger, F., Mavon, C. & Chambaudet, A.: Ausblühungen – Studie zur Bildung von Calciumsulfat während des keramischen Brandes, Ziegelindustrie International, 6, S. 15-25, (1999)

- Tributh, H. & Lagaly, G. A.: Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen, GIT Fachz. Lab. 6, S. 524-529, (1986)
- Tributh, H.: Qualitative und „quantitative“ Bestimmung der Tonminerale in Bodentonen, Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen, Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e. V.- DTTG 1991, Tributh, H. & Lagaly, G. Ed., Gießen, (1991)
- Vogel, W. : Glas Chemie, S. 108-110, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1992)
- Voskuli, J. Van der Giesen, D. M. & Vermeulen, P. C. B.: Die Farbbildung in roten und gelben Ziegelscherben, Sprechsaal, 92, S. 529-533, (1959)
- Weij van der, F. W.: The Action of Tin Compounds in Condensation-type RTV Silicone Rubbers, Makromol. Chem., 181, S. 2542-2548, (1980)
- Weiss, A.: Der Kationenaustausch bei Mineralen der Glimmer-, Vermikulit- und Montmorillonitgruppe, Bd. 297, H. 5-6, S. 257-286, (1958)
- Weiss, G.: Die Eis- und Salzkristallisation im Porenraum von Sandsteinen und ihre Auswirkungen auf das Gefüge unter besonderer Berücksichtigung gesteinspezifischer Parameter, Münchner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe B, Allgemeine und Angewandte Geologie, Verlag Friedrich Pfeil, München, (1992)
- Wendler, E.: BMFT-Pilotprojekt, Erhaltung historischer Terrakotten Schloß Schwerin, Zustandserfassung. Versuche zur Entsalzung und Festigung, Gutachten unveröffentl., (1995)
- Wendler, E.: BMFT-Pilotprojekt, Erhaltung historischer Terrakotten Schloß Schwerin, Objektanwendung von Schlämmsystemen, Gutachten unveröffentl., (1998a)
- Wendler, E.: Mörtel für die Steinrestaurierung - Steinerfüllung, IfB-Workshop, 26. - 27. Juni 1998, Kloster Nimbschen, (1998b)
- Wendler, E. & Sattler, L.: Untersuchung zur Dauerhaftigkeit von Steinhkonservierungen mit siliziumorganischen Stoffen, Bautenschutz & Bausanierung, Sonderausgabe 1989, Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege, 2. Statusseminar des BMFT, 14./15. Dez. 1988, Wuppertal, S. 70-75, (1989)
- Wendler, E. & Sattler, L.: Bohrwiderstandsmessung als zerstörungsarmes Prüfverfahren zur Bestimmung des Festigkeitsprofils in Gesteinen und Keramik. In: Wittmann, F.H., Gerdes, A. (eds): "Werkstoffwissenschaften und Bausanierung", 4. Int. Koll. 17.-19.12.1996, Technische Akademie

Esslingen, (1996), 145 - 160.

- Wendler, E. & Steinhäuser, U.: Ettal, Schloß Linderhof, Terrakottenbüste Ludwig XIV, Konservierungskonzept zur Stabilisierung und Ergänzung geschädigter Bereiche an der Terrakottenbüste, Untersuchungsbericht unveröff., (2003)
- Wendler, E. & Steinhäuser, U.: Feldafing, Roseninsel im Starnberger See, Casino. Figurale Brüstungswangen aus Terrakotta, Südterrasse. Konservierungskonzept zur Stabilisierung und Ergänzung geschädigter Bereiche an der keramischen Bauzier, Untersuchungsbericht unveröff., (2002)
- Wesche, K.: Baustoffe für tragende Bauteile, 1. Band, 2 Aufl, Wiesbaden, (1981)
- West, A. R.: Grundlagen der Festkörperchemie, Thermische Analyse, S. 215-220, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992)
- Wheeler, G.: Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, ed. The Getty Conservation Institute, Research in conservation, (2005)
- Wiegel, E. Über die Angreifbarkeit von technischen Natron-Kalk-Gläsern durch Neutralsalzlösungen bei verschiedener Temperatur und verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen, Glastechnische Berichte, 42, H. 7, S.277-284
- Wilde, P. M., Forkel, K. Nofz, M. & Wihsman G.: Untersuchungen zur Korrosion von Silikatgläsern nach Langzeitlagerung in einem wäßrigen, basischen, zementanalogen Medium bei Raumtemperatur mittels Anwendung der Elektronenstrahlmikroanalyse, Silikattechnik, 38, H. 6, S. 183-186, (1987)
- Winkler, E. & Wilhem, F. J.: (zitiert in Weiss, 1992), Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere. Geol. Society American Bulletin, 81, S. 567-572, (1970)
- Winkler, H. G. F.: Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse, Berichte der DKG, H. 10, 31, S. 337-343, (1954)
- Wishmann, F. G., Forkel, K., Nofz, M., Bretschneider, M., Mittelstädt, M., Masthoff, R. & Polska, U.: Vergleich verschiedener alkalischer Medien zur Testung der Zementresistenz von Gläsern, Silikattechnik, 38, H. 2, S. 66-68, (1987)
- Wojnárovits, I. & Fodor, M.: Modelling of chemical and morphological changes of silicate fibers used in a Portland cement matrix, Glastechnische Berichte, 64, H. 6, S. 155-160, (1991)

Zachariasen, W. H.: Die Struktur der Gläser, Glastechnische Berichte, 11, H. 4, S.120-123, (1933)