

# Zur Ermittlung des Langzeitverhaltens hydrophobierter Natursteinoberflächen unter dem Einfluss der natürlichen Verwitterung

Von der Fakultät Architektur und Bauingenieurwesen der Technischen  
Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin  
der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M. Sc. Franziska Braun  
aus Weissenburg in Bay.

1. Gutachterin: Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Jeanette Orlowsky
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Middendorf

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2021



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand zum Großteil während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Werkstoffe des Bauwesens der Technischen Universität Dortmund im Rahmen des DFG-Forschungsprojektes „Einfluss von Steinkonservierungen auf die langfristige Natursteinverwitterung“. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Zunächst möchte ich mich besonders bei Frau Prof. Dr.-Ing. Jeanette Orlowsky bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben hat, bei ihr am Lehrstuhl zu promovieren. Durch das mir entgegengebrachte Vertrauen konnte ich eigene Ideen verfolgen und weiterentwickeln. Für die regelmäßigen und wertvollen Ratschläge sowie die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen möchte ich mich ebenfalls bedanken, da sie der Arbeit die richtige Orientierung gaben.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Middendorf für sein Interesse an dieser Arbeit und die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Prof. Dr. Stefan Brüggerhoff möchte ich mich für das Überlassen der Proben aus der BMFT-Freilandexpositionsstudie bedanken und für die vielen Diskussionen und Anregungen beim Verfassen dieser Arbeit.

Auch bei meinen Kollegen und den Jungs aus der Halle möchte ich mich herzlich für das angenehme und kollegiale Arbeitsumfeld bedanken. Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Monika Sander bedanken, die nicht nur für wissenschaftliche Anliegen - und für die Durchführung zahlreicher Quecksilberdruckmessungen - stets zur Stelle war, sondern auch für persönliche Anliegen immer ein offenes Ohr hatte. Ein großes Dankeschön geht auch an meine Kollegin M. Sc. Melanie Groh und an meine Studenten, ohne deren Hilfe die zahlreichen Versuche nicht hätten durchgeführt werden können.

Auch bei der Probenabholung erhielt ich tatkräftige Unterstützung von Herrn Franz Moll von Ars Restauro UG, meinem Bruder Andreas und den zahlreichen Helfern Vor-Ort, ohne deren engagierte Mitarbeit der Standortrückbau nicht möglich gewesen wäre.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Christian Rehorn bedanken, der mir die Feinheiten der NMR-Technik und die Begeisterung für die NMR-MOUSE näher gebracht hat. Ebenfalls möchte ich Herrn Dimitri Kukui und Herrn Niklas Götte für die Durchführung der REM-Analysen am WPT, Fachgebiet Werkstoffprüftechnik, TU Dortmund, danken.

Meinen Kollegen am IFS, und insbesondere Frau Dr. Karin Kraus möchte ich für die zahlreichen Gespräche und das Korrekturlesen von ganzem Herzen danken. Auch Herrn Dr. Andreas Stammer sei herzlich für seine stetige Bereitschaft zu interessanten Diskussionen zur Chemie siliziumorganischer Steinschutzstoffe gedankt. Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau M. A. Carolin Rathsam für das Korrekturlesen und ihren Beistand bedanken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und insbesondere bei Thomas bedanken. Vielen Dank für die unentwegte Unterstützung und den liebevollen Rückhalt.

*Je steiniger der Weg, desto wertvoller das Ziel.*



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Motivation .....	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise .....	2
2	Stand der Forschung .....	5
2.1	Natursteinverwitterung, Schadensmechanismen und Schadensbilder am Bauwerk .....	5
2.1.1	Interne bestimmende Faktoren .....	5
2.1.1.1	Petrographie .....	5
2.1.1.2	Petrophysik .....	8
2.1.2	Externe bestimmende Faktoren .....	10
2.1.2.1	Physikalische Verwitterung .....	11
2.1.2.2	Chemische Verwitterung .....	14
2.1.2.3	Biologische Verwitterung .....	15
2.2	Steinschutzstoffe auf siliziumorganischer Basis .....	17
2.2.1	Siliziumorganische Hydrophobierungsmittel .....	17
2.2.2	Chemismus und Eigenschaften siliziumorganischer Hydrophobierungsmittel .....	19
2.2.3	Einsatz am Bauwerk .....	23
2.3	Dauerhaftigkeit von hydrophobierenden Imprägnierungen .....	25
2.3.1	Modelle zur Abnahme der hydrophoben Wirkung .....	25
2.3.2	Grundlagen zur Ermittlung der Wirksamkeit .....	26
2.4	Zerstörungsfreie und tiefenabhängige Analysen mittels Kernspinresonanz (NMR) .....	31
2.4.1	Physikalische Grundlagen der NMR-Technik .....	31
2.4.2	Bewertung der Effektivität hydrophobierender Imprägnierungen mittels NMR .....	34
3	Material und Methoden .....	36
3.1	Versuchsprogramm .....	36
3.1.1	Datenbasis: BMFT-Verbundforschungsprojekt - Freilandexpositionsstudie .....	36
3.1.2	Parametrischer Analysen-Ansatz zur Ermittlung der Wirksamkeit und Langzeitbeständigkeit hydrophobierender Imprägnierungen .....	39
3.2	Probenmaterial .....	41
3.2.1	Baumberger Sandstein .....	41
3.2.2	Schleeriether Sandstein .....	44
3.2.3	Obernkirchener Sandstein .....	46
3.2.4	Applizierte Hydrophobierungsmittel .....	48
3.3	Rahmenbedingungen an den Freibewitterungsstandorten .....	49
3.4	Zerstörungsfreie Analysen an den Exponaten .....	54
3.4.1	Farbbestimmungen mittels Munsell Rock-Color Chart .....	54
3.4.2	Farbmetrikmessungen im L*a*b*-Farbenraum .....	54
3.4.3	Visuelle Ermittlung der Eindringtiefe der applizierten Hydrophobierungsmittel .....	56
3.4.4	Untersuchungen zur kapillaren Wasseraufnahme .....	57
3.4.5	Wasseraufnahmemessungen unter geringem Druck .....	58

3.4.6	Untersuchungen zum Diffusionstransport hydrophobierter Natursteine .....	60
3.4.7	NMR Saugversuche .....	62
3.4.7.1	Versuchsaufbau .....	62
3.4.7.2	Bewertung der hydrophoben Wirkung an der Natursteinoberfläche unter dem Einfluss temporären Wasserkontakts .....	63
3.4.8	NMR-Tiefenprofile .....	63
3.4.8.1	Versuchsaufbau .....	63
3.4.8.2	Tiefenabhängige Bewertung der Eindring- und Wirtktiefe sowie der Dauerhaftigkeit hydrophobierender Imprägnierungen unter dem Einfluss permanenten Wasserkontakts .....	64
3.4.9	NMR-Messungen in einer Messtiefe .....	64
3.4.9.1	Versuchsaufbau .....	64
3.4.9.2	Zeitabhängige Messungen innerhalb der hydrophoben Schicht .....	64
3.4.9.3	Abgrenzung des hydrophoben Wirkungsbereichs .....	65
3.5	Zerstörungsarme und zerstörende Materialanalysen an ausgewählten Exponaten .....	66
3.5.1	Strukturelle Analyse des Natursteingefüges .....	66
3.5.1.1	Mikroskopische Untersuchungen .....	66
3.5.1.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	66
3.5.1.3	Quecksilberdruckporosimetrie .....	67
3.5.2	Chemische Analysen hinsichtlich des mineralogischen Aufbaus sowie des Verwitterungspotentials .....	67
3.5.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	68
3.5.2.2	Photometrie .....	68
4	Ergebnisse und Diskussion .....	70
4.1	Zerstörungsarme und zerstörende Materialanalysen an ausgewählten Proben .....	70
4.1.1	Strukturelle und optische Analysen des Natursteingefüges .....	70
4.1.2	Porenraumbezogene Eigenschaften .....	77
4.1.3	Chemische und mineralogische Analysen .....	79
4.2	Zerstörungsfreie Analysen an den Exponaten .....	80
4.2.1	Farbveränderungen an der Natursteinoberfläche .....	80
4.2.2	Wirkstoffaufnahme und visuell ermittelte Eindringtiefen .....	82
4.2.3	Kapillare Wasseraufnahme nach DIN EN 15801 .....	85
4.2.4	Wasseraufnahme unter geringem Druck nach DIN EN 16302 .....	89
4.2.5	Wasserdampfdiffusionsmessungen nach DIN EN 15803 .....	90
4.2.6	NMR-Messungen in einer Tiefe: Ermittlung der Wirkzone .....	92
4.2.7	NMR-Tiefenprofile: Ermittlung der Eindringtiefe .....	95
4.2.8	NMR-Saugversuche: Ermittlung des wasserabweisenden Effekts .....	99
5	Parameterbezogene Datenauswertung .....	111
5.1	Einfluss von Oberflächenanlagerungen auf das Wasserdampfdiffusionsverhalten und den Wassertransport unbehandelter und behandelter Natursteine .....	111
5.2	Einfluss einer Oberflächenreinigung auf das Wasseraufnahmeverhalten unbehandelter und behandelter Natursteine .....	115

5.3	Vergleich von in-situ Karstenmessungen mit kapillarer Wasseraufnahme: Prüfen der Eignung zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit .....	119
5.4	Kennwertermittlung auf Basis zerstörungsfreier NMR-Messungen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit langzeitbewitterter hydrophobierter Natursteinoberflächen.....	123
5.4.1	Beurteilung der Leistungsfähigkeit mittels NMR-Messungen und kapillarer Wasseraufnahme .....	123
5.4.2	Wirkverlust detektiert anhand von NMR-Messungen .....	127
5.4.3	Grenzwertfestlegung $ET_{KRIT}$ und $ST_{KRIT}$ .....	129
6	Langzeitwirkung der Hydrophobierung.....	136
6.1	Erstellung einer Bewertungsmatrix auf Basis des Materialverhaltens der Prüfkörper .....	136
6.2	Bewertung des Langzeitverhaltens hydrophobierter Natursteinoberflächen .....	137
6.3	Empfehlungen für die Baupraxis .....	140
7	Zusammenfassung und Ausblick .....	142
8	Literaturverzeichnis .....	148
9	Anhang .....	157

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Relative Verwitterungsstabilitäten von gesteinsbildenden Mineralen (nach Grotzinger et al. [2008], Nichols [2009]) und Schwermineralen (nach Pettijohn et al. [1972]).	6
Abb. 2-2: Korngrößenverteilungen mit resultierenden unterschiedlichen Sortierungsgraden (verändert nach Tucker [2003]).	6
Abb. 2-3: Unterschiedliche Ausbildung der Kornkontakte: punktuelle Korn-zu-Korn Kontakte, Längskontakte, Konkav-Konvex-Kontakte und suturierte Kornkontakte (verändert nach Tucker [1985]).	6
Abb. 2-4: Klassifikation des Kalksteingefüges nach Dunham [1962], Embry & Klován [1971], Folk [1962].	7
Abb. 2-5: Porengrößen-Klassifikation, nach De Quervain [1967], Klopfer [1985], Flügel [2010] und DIN ISO 15901 [2019] sowie Wassertransportmechanismen, nach Klopfer [1985].	10
Abb. 2-6: Verwitterungsarten und Schadensbilder am Bauwerk.	11
Abb. 2-7: (a) Schalenbildung der Gesteinsschichtung folgend, (b) Schalenbildung mit tiefreichender Rückverwitterung, (c) schalenartige und oberflächenparallele Rückverwitterung sowie Materialverlust.	12
Abb. 2-8: (a, b) Rissbildung, schalenartige Abplatzungen und erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Belastungszone, (c) Rückwittern, Absanden und Materialverlust an der Natursteinoberfläche.	13
Abb. 2-9: (a) Salzausblühungen im Sockelbereich und Rückverwitterung der Oberflächen, (b) Salzkrusten und Materialabspregung (in Kombination mit Rostsprengung), (c) Absanden und Wabenverwitterung.	14
Abb. 2-10: (a) Verdunkelung der Natursteinoberfläche, (b, c) dichte und flächig aufsitzende Gipskrusten auf silikatischen (b) und karbonatischen (c) Oberflächen.	15
Abb. 2-11: Wachstum von Flechten, Algen und Moosen auf silikatischen (a, b) und karbonatischen (c) Natursteinoberflächen. Durch fortschreitende Verwitterung ist ein Wachstum in Risse möglich.	16
Abb. 2-12: (a) rostfarbener Belag und biogener Bewuchs auf Obernkirchener Sandstein, (b) biogene Besiedlung verursacht Schwarzfärbung von Marmorskulptur, (c) schwarze Krusten der Porta Nigra.	17
Abb. 2-13: Reaktionsschritte bei der Siloxan Herstellung (verändert nach Roth [1984]).	20
Abb. 2-14: Anbindung von Hydrophobierungsmitteln auf siliziumorganischer Basis an eine Natursteinoberfläche (verändert nach Nägele [1985] und Snethlage [2014]).	20
Abb. 2-15: Wirkungsgrad hydrophober Schutzstoffe auf siliziumorganischer Basis. Mit zunehmender Alkylkettenlänge verringert sich deren Wirkung, jedoch steigt die Alkalibeständigkeit (verändert nach Marschner [1984]).	21
Abb. 2-16: Gruppierung hydrophobierender Substanzen (verändert nach Marschner [1984]).	22
Abb. 2-17: 1: keine Porenwandauskleidung, 2: teilweise Belegung der Porenwände, 3: Schließen von Poren, 4: Ausbildung eines Polymernetzwerkes in den Grobporen, 5: Wassertropfenbildung auf/innerhalb der hydrophoben Schicht (verändert nach Carmeliet et al. [2002a]).	22
Abb. 2-18: Schematischer Aufbau der Profile NMR-MOUSE® PM25.	32
Abb. 2-19: CPMG-Pulssequenz, mit Spin-Echos (grau) und Echoehüllenden (grün). Die Impulsantwort zerfällt mit der Zeitkonstante $T_2$ in einem homogenen, mit $T_2^*$ in einem inhomogenen Magnetfeld. $\tau_E$ ist die Echozeit (nach Blümich et al. [2014]).	32
Abb. 3-1: Dreiecksprismatische Prüfkörper der Freilandexpositionsstudie des BMFT-Verbundprojektes, Standort Kempten im März 2017.	36
Abb. 3-2: (a) und (b): Dreiecksprismatischer Grundkörper mit speziellen Geometrien (Keil, Vertiefungen). Nach 2, 17 bzw. 24/30 Jahren wurde jeweils eine 3 cm dicke Scheibe (grün markiert) aus dem Prüfkörper herausgesägt (c).	37
Abb. 3-3: Oberflächen von Baumberger (links), Schleieriether (Mitte) und Obernkirchener Sandstein (rechts).	38
Abb. 3-4: Tränkungsablauf der Proben im August 1986 (Dia-Aufnahmen Hr. Brüggerhoff).	38
Abb. 3-5: Zeitlicher Verlauf der Freilandexposition mit Angabe der Probenentnahme Zeitpunkte und dem Beginn der weiterführenden Untersuchungen.	39
Abb. 3-6: Multiparametrischer Ansatz zur Ermittlung der Langzeitwirkung von siliziumorganischen Steinschutzstoffen.	40
Abb. 3-7: Multiparametrischer Ansatz zur Prüfung der Langzeitwirkung von Steinschutzstoffen.	41
Abb. 3-8: Baumberger Sandstein und dessen Verwendung am Bauwerk. (a): Scharrierte Oberfläche einer Fensterlaibung. (b): Mauerwerk aus Baumberger Sandstein, Havixbeck.	41
Abb. 3-9: (a, b): Mineralogischer Aufbau von Baumberger Sandstein: zu sehen sind Fossilbruchstücke (F), Quarzkörner (QZ) und Glaukonit (GL), die in einer kalkig-tonigen Matrix (CM) eingebettet vorliegen, im einfach polarisierten Licht.	42
Abb. 3-10: Verwitterungsschäden am Baumberger Sandstein: Abschuppen (a), Schalenbildung (b), schwarze Krusten (c).	43
Abb. 3-11: Verwendung des Schleieriether Sandsteins am Bauwerk, für die Gestaltung eines Eingangsbereiches (a), sowie die Nutzung als Baustein für Mauerwerk mit unterschiedlicher Oberflächenbearbeitung (b), Schleierieth.	44
Abb. 3-12: Mineralogische Zusammensetzung des Schleieriether Sandsteins, bestehend aus Quarzkörnern (QZ), Muskovitplättchen (MSC), opaken Mineralen (O) und chloritischen Kornüberzügen (CL). Die Kornbindung erfolgt vor allem über Längskontakte. Der blau eingefärbte Porenraum ist gut zu erkennen. Im einfach polarisierten Licht (a) und mit gekreuzten Polarisatoren (b).	45
Abb. 3-13: Verschiedene Verwitterungsschäden an den Oberflächen des Schleieriether Sandsteins, mit schwarzer Krustenbildung und Abschuppung (a), Schalenbildung und aufgelockertes Gefüge (b), Aufblättern der Schalen in die Tiefe des Werksteins (c).	46

Abb. 3-14: Einsatzbeispiele von Obernkirchener Sandstein am Objekt. (a): Scharrierter Werkstein an einem Hauseingang. (b): Verwendung als Bruchstein für ein Zyklopenmauerwerk, Obernkirchen. ....	46
Abb. 3-15: Mineralogische Zusammensetzung des Obernkirchener Sandsteins: gerundete gut sortierte Quarze (QZ), die v.a. über suturierte Kornkontakte miteinander verbunden sind, bauen das Gesteinsgefüge auf. Es lassen sich Schwerminerale (S) und opake Minerale (O) finden. Kaolin ist als Porenraumfüllung zu erkennen, im einfach polarisierten Licht (a) und mit gekreuzten Polarisatoren (b). ....	47
Abb. 3-16: Verwitterungserscheinungen am Obernkirchener Sandstein. (a): Bildung schwarzer Krusten, Gefüge darunter zermürbt und mehl ab. (b): Schalenbildung mit Abplatzung. (c): Biogene Besiedlung der Oberfläche, abgeplatzte und aufgelockerte Bereiche. ....	48
Abb. 3-17: Oben: Zeitreihe der jährlichen Gebietsmittel der Lufttemperatur [°C] der Bundesländer und für gesamt Deutschland von 1919 bis 2019. Mitte: Jährliche Gebietsmittel von Lufttemperatur [°C] und Niederschlagshöhe [mm] für Nordrhein-Westfalen (NRW) der Jahre 1986-2010. Unten: Jährliche Gebietsmittel von Lufttemperatur [°C] und Niederschlagshöhe [mm] für Bayern (BAY) der Jahre 1986-2017 (Datenquelle: Deutscher Wetterdienst ( <a href="https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/">https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/</a> )).....	51
Abb. 3-18: a: Rock-Color Chart nach Munsell zur Bestimmung der Farbe von Oberflächen über den Vergleich mit definierten Farbkarten, b: Detailsicht des Farbabgleichs.....	54
Abb. 3-19: (a) Farbmessgerät mit Messschablone zur Messung des L*a*b*-Farbraumes. Position der Messpunkte (11 mm; grün markiert) auf der bewitterten/behandelten Vorderseite (b) und unbewitterten/unbehandelten Innenseite (c) der Naturwerksteine.....	55
Abb. 3-20: (a): Wassertropfen auf hydrophobierter Oberfläche. (b): Messen der sichtbaren Eindringtiefe an der Schnittfläche einer vorgesensteten Probe. An den 3 Seitenflächen (a, b, c) wurden jeweils 2 Messpunkte (1, 2) genommen.....	57
Abb. 3-21: Darstellung des Versuchs während der Messung der kapillaren Wasseraufnahme. ....	57
Abb. 3-22: Messaufbau Karstenmessung, mit einem Prüfrohr vom Typ H. ....	59
Abb. 3-23: Schematische Darstellung der Probenpräparation für Wasserdampfdiffusionsmessungen. ....	60
Abb. 3-24: Schematischer Aufbau des Saugversuches.....	63
Abb. 3-25: Versuchsaufbau zu Tiefenprofilen, gemessen mittels NMR-MOUSE.....	64
Abb. 3-26: Ermittlung der effektiven hydrophoben Wirkzone, aus den Kurvenverläufen von Saugversuch (schwarz) und Tiefenprofil (grau). Zusätzlich sind die Grenzwerte von trockener und wassergesättigter Probe sowie der Grenzwert der hydrophoben Zone aus der Amplitudenzonierung aufgetragen. ....	65
Abb. 4-1: Verwitterungsschäden am Baumberger Sandstein. (a): Krustenbildung mit darunter liegender Gefügeauflockerung (GA). (b): Schwarze Krustenbildung und intensive biogene Besiedlung (BB) an den Dachflächen. Seitenflächen sind weniger stark angegriffen. (c): Verschwärzung (SK), Salzausblühung sowie Eisenoxid-(FeO)-Anreicherungen an BST-Oberfläche (OF). (d): Ablösung des hydrophobierten Bereichs, darunter ist das Material stark zermürbt. (e): Detailsicht von (d). Die strukturelle Entfestigung unterhalb der Hydrophobie ist deutlich erkennbar. (f): Unbehandelte Probe zeigt intensives Rückwittern. ....	71
Abb. 4-2: Verwitterungsschäden am Schleieriether Sandstein. (a): Flächiger biogener Bewuchs (BB) tritt zusammen mit einer Verdunkelung (SK) der Oberflächen auf. (b): Keilförmig ausgebildete Unterseite zeigt Krusten- und Schalenbildung (SB), mit resultierender Gefügeauflockerung (GA). (c): Dachflächen (DF) sind stärker verwittert als Seitenflächen (SF). An 17-Jahre bewitterten Proben sind Salzschiefer, Eisenoxid-Anreicherung (FeO) sowie Verdunkelung (SK) an der Materialoberfläche feststellbar. ....	72
Abb. 4-3: Verwitterungsschäden am Obernkirchener Sandstein. (a): Verdunkelung und dichte biogene Besiedlung (BB) auf einer langzeitbewitterten unbehandelten Oberfläche. (b): Zunahme der Oberflächenverdunkelung infolge einer 30-jährigen Bewitterung, exemplarisch gezeigt an einer mit Mittel 9 hydrophobierten Probe. (c): Dachflächen (DF) sind nach 30 Jahren Bewitterung mit einer intensiveren Verwitterungsschicht belegt als die Seitenflächen (SF). ....	72
Abb. 4-4: Schalenbildung bzw. Rissbildung bei BST unterhalb der hydrophobierten Zone. Fe-Oxid-haltige Partikel reichern sich unterhalb der Hydrophobierung an und markieren den aufgelockerten bzw. entfestigten Bereich... 73	73
Abb. 4-5: Schalen- und Rissbildung an der Oberfläche einer 24 Jahre lang bewitterten und mit Mittel 6 hydrophobierten BST Probe, ausgelagert in Dortmund, im einfach polarisierten Licht (die Risstiefe wurde aus 10 Messpunkten ermittelt). ....	73
Abb. 4-6: (a): Flechtenwachstum auf mit Mittel 8 behandelter BST Oberfläche, im einfach polarisierten Licht. (b): Intensiv durchwurzeltes kalkiges Gefüge (BB) einer langzeitbewitterten und mit Mittel 5 hydrophobierten BST Probe, im Auflicht. (c): Detailsicht von (b). Von Pilzhyphen durchwurzelte Bereiche haben einen Durchmesser von ca. 5 µm, im Auflicht. ....	74
Abb. 4-7: (a): Schalen- und Rissbildung (SB) an 17 Jahre bewitterter und mit Mittel 6 hydrophobierter BST Probe. (b): Dichtes Flechtenwachstum auf unbehandelter BST Oberfläche. Das Gefüge unterhalb der Flechten zeigt eine strukturelle Entfestigung an (GA). (c): Intensive Durchwurzelung der kalkigen Matrix. Das verzweigte Pilzhyphen-Netzwerk beinhaltet Staubpartikel und Mineralkörner. ....	74
Abb. 4-8: (a): Oberflächliche biogene Besiedlung (BB) und schwarze Beläge (SK) einer hydrophobierten (Mittel 10) SST Probe, welche offene Porenräume zusetzen, im einfach polarisierten Licht. (b): Dünnlagig auf SST Oberfläche ausgebildeter Biofilm (BB). Vereinzelt, nicht tiefgehende Durchwurzelung feststellbar. (c): Detailsicht von (b). Biofilm (BB) umhüllt Kornoberflächen sehr dünn-schichtig, partiell sind Partikel mit in den Biofilm eingebunden, im Auflicht.....	75
Abb. 4-9: (a): Geringmächtiger biogener Aufwuchs (BB) auf unbehandelter SST Probe. (b): Porenraumbeschaffenheit einer bewitterten SST Probe, neben Quarzkörnern (QZ), Tonmineralen (TM) und Chloritrasen (CL) auch biogene Durchwurzelung (BB) des porösen Gefüges erkennbar. (c): Detailsicht. Hyphen wurzeln in tonhaltige Matrix von hydrophobierter (Mittel 7) und langzeitbewitterter SST Probe. ....	75

Abb. 4-10: (a): Flechtenwachstum auf langzeitbewitterter unbehandelter OKS Oberfläche, im einfach polarisiertem Licht. (b): Biogener Bewuchs (BB) auf der Oberfläche und innerhalb der ersten 100 µm, im Auflicht. (c): Biogene Besiedlung (BB) der kaolinitischen Porenraumfüllung. An der Oberfläche sind schwarze Ablagerungen in den Porenwickeln (SK) erkennbar, im Auflicht.....	76
Abb. 4-11: (a) und (b): Dichtes, großflächiges Flechtenwachstum (BB) und Gefügearlockerung (Materialausbrüche, Erhöhung der Oberflächenrauigkeit) auf der Oberfläche erkennbar. (c): Die Verwitterungsschicht auf den OKS Oberflächen besteht aus einer Kombination von biogener Besiedlung (Biofilm) und schwarzen Belägen, welche Staubpartikel und Mineralkörner beinhalten.....	76
Abb. 4-12: (links): Darstellung der Gesamtporosität, mit Unterteilung in Mikro-, Kapillarporen [%]. (rechts): Vergleich von Gesamtporosität zu durchschnittlichem Porenradius [µm] für BST, SST und OKS (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Einzelwerte gemittelt, Daten siehe Tab. 9-2).....	78
Abb. 4-13: Vergleich von totaler spezifischer Oberfläche [m <sup>2</sup> /g] zu durchschnittlichem Porenradius [µm], für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Einzelwerte gemittelt).....	78
Abb. 4-14: Darstellung der röntgendiffraktometrischen Untersuchung einer mit Siloxan behandelten BST Probe, welche 24 Jahre natürlich bewittert wurde. Der in der Probe detektierte Gips ist in der Lage, Ruß- und Staubpartikel in seine Struktur miteinzubinden und führt zu den typischen schwarzen Krusten. ....	79
Abb. 4-15: Darstellung der röntgendiffraktometrischen Untersuchung einer mit Siloxan hydrophobierten und 24 Jahre lang bewitterten SST Probe. Die untersuchte Verwitterungsschicht beinhaltet neben Gips Natriumnitrat und Nesquehonit (Carbonatsalz). ....	79
Abb. 4-16: Farbunterschiede unbehandelter BST (B), SST (S) und OKS (O) Proben nach 0 Jahren (A) und mehrjähriger Exposition an den unterschiedlichen Standorten (Grenzwert $\Delta E^* = 5$ , schwarze gestrichelte Linie. Mittelwerte und Standardabweichung aus 2 unbehandelten Proben (0,15) errechnet). ....	81
Abb. 4-17: Totale Farbdifferenz $\Delta E^*$ unbehandelter und getränkter (Mittel 1 - Mittel 11) BST, SST und OKS Proben, aus 0 Jahren (0a) und langjähriger Freibewitterung (2a - 30a) (Mittelwerte und Standardabweichungen über alle Standorte gemittelt). ....	81
Abb. 4-18: Wirkstoffaufnahme [g/m <sup>2</sup> ] der Hydrophobierungsmittel 1 - 11, appliziert auf BST, SST und OKS, gemittelt über alle Standorte. ....	83
Abb. 4-19: Unterschiedlich ausgebildete Eindringtiefen der applizierten Hydrophobierungsmittel. BST zeigt eine gleichmäßige Wirkstoffverteilung, bei SST ist am Rand eine schwach ausgebildete Hydrophobie zu erkennen, in der Natursteinmitte bildet sich eine ungleichmäßige Front aus. OKS Proben zeigen ein unterschiedliches Eindringverhalten, von ungleichmäßig (Inselbildung: hydrophob-nicht-hydrophob) zu gleichartig ausgebildet. ....	85
Abb. 4-20: Tropfentest: Wassertropfen bleiben auf der unbehandelten, aber bewitterten OKS-Oberfläche stehen (Probe 09004-30), wohingegen der Wassertropfen auf der unbewitterten Rückseite kapillar absorbiert wird. ....	88
Abb. 4-21: Absorptionskoeffizienten AC [kg/m <sup>2</sup> √h] unbehandelter und mit Mittel 3 und 5 behandelte OKS Proben an den unterschiedlichen Standorten (Lager = Referenz). ....	88
Abb. 4-22: Wassereindringvermögen [ml/cm <sup>2</sup> ] innerhalb 60 Minuten Messzeit, für unbehandelte und hydrophobierte SST (links) und OKS (rechts). ....	90
Abb. 4-23: Gegenüberstellung der Wasserdampfdiffusionswiderstände (WDD) $\mu$ [-] unbehandelter und behandelte BST, SST und OKS über eine Bewitterungszeit von bis zu 30 Jahren (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gemittelt; schwarze Markierung: WDD-Wert unbehandelter Proben; rote Markierung: 20 %-Erhöhung des WDD). ....	91
Abb. 4-24: Links: Zunahme des Amplitudensignals in einer Messtiefe von 600 µm, für unbehandelte (09005-2) und behandelte (Mittel 3 und 5), 2 und 24 Jahre bewitterte OKS Proben. Die Grenzwerte für wassergesättigte (OKS-WS) und trockene Proben (OKS-T) sowie der Amplitudengrenzwert (GW 0.05) sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Rechts: Vergleich zwischen 90 min und 60 min Messzeit, mit entsprechenden Mengen des absorbierten Wassers.....	93
Abb. 4-25: Grenzwert-Tabellen für Baumberger, Schleierthaler und Obernkirchener Sandstein, für die Einteilung in hydrophob, beeinflusster Bereich und hydrophil, mit den jeweiligen Schutzgraden (PD <sub>NMR</sub> ), abhängig von Amplitudensignal [a.u.] und Wassergehalt [kg/m <sup>2</sup> ]. ....	94
Abb. 4-26: Zunahme des Amplitudensignals für unbehandelte und behandelte BST Proben, gemessen in einer Tiefe von 600 µm. Angezeigt werden der Amplitudenwert nach 90 min Messzeit und der Zeitpunkt, wann der A <sub>GW</sub> von 0.1 überschritten wird (grüne Markierung, mit Zeitangabe in [min]). ....	95
Abb. 4-27: Links: Schematische Darstellung der Ermittlung der Wirkstoff-Eindringtiefe NMR <sub>ET</sub> , anhand hydrophobierter OKS Proben (17Sa: Seitenfläche, 17Da: Dachfläche nach 17 Jahren Bewitterung). Rechts: Ergebnisse der Tiefenprofile von mit Mittel 5 hydrophobierten BST, SST und OKS Proben, exponiert für 2 und 24 Jahre am Standort Dortmund. ....	96
Abb. 4-28: Unterschiedliches Eindringverhalten von Mittel 3 und 4, appliziert auf SST und OKS, gemessen nach 2, 24 und 30 Jahren Bewitterung (Lager = Referenz). ....	97
Abb. 4-29: Ergebnisse des Einflusses von rückseitig anstehendem Wasser sowie einer 24-jährigen Freibewitterung am Standort Dortmund auf die Leistungsfähigkeit von mit Mittel 3 und 5 hydrophobierten BST Proben. Als Referenz dienen die im Lager archivierten Proben. Das hydrophobierte Material lag 65 bzw. 73 Tage im Wasser. ....	97
Abb. 4-30: Gegenüberstellung der visuell ermittelten (VIS <sub>ET</sub> ) und der NMR ermittelten Eindringtiefen (NMR <sub>ET</sub> ) von Silan, Siloxan und Silikonharz getränkten BST Proben. ....	98
Abb. 4-31: Gegenüberstellung der visuell ermittelten (VIS <sub>ET</sub> ) und der NMR ermittelten Eindringtiefen (NMR <sub>ET</sub> ) von Silan, Siloxan und Silikonharz getränkten SST und OKS. ....	98
Abb. 4-32: Vorgehensweise bei der Ermittlung der Schädigungstiefe, schematisch dargestellt anhand hydrophobierter SST Proben vom Standort Nürnberg. ....	100
Abb. 4-33: Schematische Darstellung der Ermittlung der effektiven Wirkzone NMR WZ <sub>EFF</sub> aus der NMR-Eindringtiefe NMR <sub>ET</sub> und der NMR-Schädigungstiefe NMR <sub>ST</sub> . ....	100

Abb. 4-34: Gegenüberstellung der Eindring- und Schädigungstiefen mit Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) getränkter BST Proben, aus 0, 2, 17 und 24 Jahren Exposition. ....	101
Abb. 4-35: Schematische Darstellung der hydrophoben Wirksamkeit in Abhängigkeit der Ausbildung der NMR-Eindringtiefe $NMR_{ET}$ und NMR-Schädigungstiefe $NMR_{ST}$ . ....	102
Abb. 4-36: Gegenüberstellung von $NMR_{ST}$ nach 45 min zu $NMR_{ST}$ nach 90 min im Vergleich zur $NMR_{ET}$ (schwarzer Rahmen), von Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) imprägnierten BST Proben, aus 0, 2, 17 und 24 Jahren Freilandexposition. ....	103
Abb. 4-37: Gegenüberstellung der Eindring- und Schädigungstiefen mit Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) getränkter SST Proben, aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Exposition. ....	105
Abb. 4-38: Gegenüberstellung der Eindring- und Schädigungstiefen mit Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) getränkter OKS Proben, aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Exposition. ....	107
Abb. 4-39: NMR-Saugversuch einer mit Mittel 9 hydrophobierten und 30 Jahre in Kempton exponierten OKS Probe. Es erfolgte eine Wasserbeaufschlagung über 61 Stunden. ....	108
Abb. 4-40: Gegenüberstellung des kapillaren Wasseraufnahmeverhaltens nach 45 min und 90 min Messzeit von unbehandelten BST, SST und OKS Proben, nach 0, 2, 24 und 30 Jahren Bewitterung. ....	109
Abb. 5-1: Darstellung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen einer Siloxan-getränkter SST Probe (Mittel 9, Wirkstoffgehalt 6,7 %), exponiert für 24 Jahre am Standort Eifel. Probe mit Rissbild makroskopisch und mikroskopisch (Auflicht) abgebildet. ....	111
Abb. 5-2: Gegenüberstellung des 1-Stunden-Wertes aus der kapillaren Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der Erhöhung des WDD [%], für unbehandelte und Silan, Siloxan und Silikonharz imprägnierte BST Proben, aus 0, 2 und mehr als 17 Jahren Freibewitterung. ....	112
Abb. 5-3: Gegenüberstellung des 1-Stunden-Wertes aus der kapillaren Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der Erhöhung des WDD [%], für unbehandelte und Silan, Siloxan und Silikonharz imprägnierte SST Proben, aus 0, 2 und mehr als 17 Jahren Freibewitterung. ....	113
Abb. 5-4: Gegenüberstellung des 1-Stunden-Wertes aus der kapillaren Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der Erhöhung des WDD [%], für unbehandelte und Silan, Siloxan und Silikonharz imprägnierte OKS Proben, aus 0, 2 und mehr als 17 Jahren Bewitterung. ....	113
Abb. 5-5: Vergleich von ungereinigten und mittels Hochdruckreiniger gesäuberten Oberflächen unbehandelter und 2 bzw. 24 Jahre bewitterter BST, SST und OKS. ....	115
Abb. 5-6: Links: Gegenüberstellung des Farbtonunterschiedes $\Delta E^*$ [-] und des Absorptionskoeffizienten $AC$ [ $kg/m^2 \cdot \sqrt{h}$ ] unbehandelter BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK), exponiert am Standort Duisburg. Rechts: Vergleich der $NMR_{ST}$ [ $\mu m$ ] nach 45 und 90 min Saugzeit mit der nach 90 min Messzeit ermittelten Wassermenge [ $kg/m^2$ ] unbehandelter BST, SST und OKS Proben vom Standort Duisburg, vor (IST) und nach der Reinigung (RK). ....	116
Abb. 5-7: Gegenüberstellung des Farbtonunterschiedes $\Delta E^*$ [-] und des Absorptionskoeffizienten $AC$ [ $kg/m^2 \cdot \sqrt{h}$ ] von mit Mittel 1, 2 und 6 hydrophobierten BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK), exponiert am Standort Duisburg. ....	117
Abb. 5-8: Vergleich der $NMR_{ST}$ [ $\mu m$ ] nach 45 min und 90 min Saugzeit mit der nach 90 min Messzeit ermittelten Wassermenge [ $kg/m^2$ ] von mit Mittel 1, 2 und 6 hydrophobierten BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK), exponiert am Standort Duisburg. ....	118
Abb. 5-9: Gegenüberstellung des aus Karstenmessung errechneten Schutzgrades $PD_{LP}$ [%] mit dem aus dem 1-Stunden-Messwert aus der kapillaren Wasseraufnahme errechneten Schutzgrades $PD_{CI}$ [%] für die mittels Hochdruckreiniger gesäuberten BST, SST und OKS Proben (weiß: IST-Zustand; grau: nach der Reinigung). ...	118
Abb. 5-10: Gegenüberstellung des unterschiedlichen Wassereindringvermögens, auf Basis unterschiedlicher Bedingungen und Zustände an der Natursteinoberfläche. ....	120
Abb. 5-11: Gegenüberstellung des aus Karstenmessung errechneten Schutzgrades $PD_{LP}$ [%] mit dem aus dem 1-Stunden-Messwert aus der kapillaren Wasseraufnahme errechneten Schutzgrades $PD_{CI}$ [%] für unbehandelte (theoretischer Schutzgrad) und behandelte BST, SST und OKS Proben. ....	121
Abb. 5-12: Ergebnisse der Wasseraufnahmemessungen mittels Prüfrohr nach Karsten an unbehandelten, unbewitterten (09007) und langzeitbewitterten (09004-30) OKS Proben, nach einer Messzeit von 1 Stunde sowie 8 und 80 Stunden. ....	121
Abb. 5-13: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus kapillarer Wasseraufnahme und Karstenmessungen, unbehandelter (09007, 09004) und hydrophobierter (09024) OKS Proben. Das Wasseraufnahmevermögen über die Prüffläche in Abhängigkeit der Zeit ist in $ml/cm^2$ dargestellt. ....	122
Abb. 5-14: Darstellung der Wasseraufnahmewerte aus kapillarer Wasseraufnahme und Karstenmessungen nach 1 h Messzeit, umgerechnet in $ml/cm^2$ , für unbehandelte und behandelte BST, SST und OKS Proben. ....	122
Abb. 5-15: Hydrophobierter BST. Vergleich der kap. Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der $NMR_{ET}$ [ $\mu m$ ] (links), Vergleich der kap. Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der $NMR_{ST}$ [ $\mu m$ ] (Mitte), Vergleich $NMR_{ST}$ und $NMR_{ET}$ [ $\mu m$ ] (rechts). ....	124
Abb. 5-16: Hydrophobierter SST. Vergleich der kap. Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der $NMR_{ET}$ [ $\mu m$ ] (links), Vergleich der kap. Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der $NMR_{ST}$ [ $\mu m$ ] (Mitte), Vergleich $NMR_{ST}$ und $NMR_{ET}$ [ $\mu m$ ] (rechts). ....	125
Abb. 5-17: Hydrophobierter OKS. Vergleich der kap. Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der $NMR_{ET}$ [ $\mu m$ ] (links), Vergleich der kap. Wasseraufnahme [ $kg/m^2$ ] und der $NMR_{ST}$ [ $\mu m$ ] (Mitte), Vergleich $NMR_{ST}$ und $NMR_{ET}$ [ $\mu m$ ] (rechts). ....	125
Abb. 5-18: Gegenüberstellung verschiedener NMR-Tiefenprofile, welche sich aus unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten und Hydrophobierungsgraden ergeben. ....	127
Abb. 5-19: Gegenüberstellung verschiedener NMR-Tiefenprofile, welche aus unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten resultieren. ....	128
Abb. 5-20: Abfrageschema zur Grenzwertermittlung von $ST_{KRIT,1}$ , $ET_{KRIT,1}$ , $ST_{KRIT,2}$ , $ET_{KRIT,2}$ ausgehend von $NMR_{ST}$ und $NMR_{ET}$ . ....	129

Abb. 6-1: Bewertungskriterien zur Beurteilung der Langzeitwirkung hydrophobierter Natursteinoberflächen, gelistet nach ihrer Gewichtung.....	137
Abb. 9-1: Darstellung der sich aus Mikroporen und Kapillarporen ergebenden Gesamtporosität für unbehandelte und behandelte BST, SST und OKS Proben, exponiert an den unterschiedlichen Standorten in NRW und BAY. ....	158
Abb. 9-2: Zunahme der Wasserintensität für unbehandelte und behandelte SST Proben, gemessen in einer Gesteinstiefe von 600 $\mu\text{m}$ . Angezeigt werden der Amplitudenwert nach 90 min Messzeit sowie der Zeitpunkt, ab dem der Amplitudengrenzwert $A_{\text{GW}} = 0.05$ überschritten wird (grüne Markierung mit Zeitangabe in [min]). Gestrichelte Linie bei $A = 0.3$ : MIN-Grenzwert wassergesättigter SST Proben. ....	163
Abb. 9-3: Zunahme der Wasserintensität (Amplitude) für unbehandelte und behandelte OKS Proben, gemessen in einer Gesteinstiefe von 600 $\mu\text{m}$ ( $A_{\text{GW}}: 0.05$ ). ....	165
Abb. 9-4: Ergebnisse des Einflusses von rückseitig anstehendem Wasser sowie einer 24-jährigen Freibewitterung (Dortmund, Duisburg und Eifel) auf die Leistungsfähigkeit von mit Mittel 3 und 5 hydrophobierten BST Proben. Als Referenz dienen die im Lager archivierten Proben. Das hydrophobierte Material lag 65 bzw. maximal bis zu 79 Tage im Wasser. ....	166
Abb. 9-5: Gegenüberstellung der $\text{NMR}_{\text{ST}}$ nach 45 Minuten zur $\text{NMR}_{\text{ST}}$ nach 90 Minuten im Vergleich zur $\text{NMR}_{\text{ET}}$ (schwarzer Rahmen) von Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) imprägnierten SST Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Freilandexposition.....	167
Abb. 9-6: Gegenüberstellung der $\text{NMR}_{\text{ST}}$ nach 45 Minuten zur $\text{NMR}_{\text{ST}}$ nach 90 Minuten im Vergleich zur $\text{NMR}_{\text{ET}}$ (schwarzer Rahmen) von Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) imprägnierten OKS Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Freilandexposition.....	168
Abb. 9-7: Vergleich von ungereinigten und mittels Hochdruckreiniger (200 bar) gesäuberten Oberflächen hydrophobierter (Mittel 1, 2 und 6) und 2 bzw. 17 Jahre bewitterter BST, SST und OKS (17Sa: Seitenfläche aus 17 Jahren Freibewitterung; 17Da: Dachfläche aus 17 Jahren Freibewitterung). ....	169

## Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Gesteintechnische Eigenschaften des Baumberger Sandsteins, erhoben im Rahmen der Arbeit (grün markiert), verglichen mit Datensätzen aus diversen Literaturangaben. ....	43
Tab. 3-2: Gesteintechnische Eigenschaften des Schleierthaler Sandsteins, erhoben im Rahmen der Arbeit (grün markiert), verglichen mit Datensätzen aus diversen Literaturangaben. ....	45
Tab. 3-3: Gesteintechnische Eigenschaften des Obernkirchener Sandsteins, erhoben im Rahmen der Arbeit (grün markiert), verglichen mit Datensätzen aus diversen Literaturangaben. ....	47
Tab. 3-4: Verwendete siliziumorganische Hydrophobierungsmittel und deren Wirkstoffgehalt. ....	49
Tab. 3-5: Rahmenbedingungen an den Standorten Dortmund, Duisburg und Simmerath/Eifel. ....	49
Tab. 3-6: Rahmenbedingungen an den Standorten Nürnberg, München und Kempten. ....	50
Tab. 3-7: Klimadaten der Standorte Dortmund, Duisburg und Simmerath/Eifel aus den Jahren 1986/1987 und 2010 (ermittelt aus Stundenwerten (Temperatur, rel. Feuchte, Immissionswerte) sowie Tagesmittelwerten (Niederschlag)). ....	52
Tab. 3-8: Klimadaten der Standorte Nürnberg, München und Kempten aus den Jahren 1986/1987 und 2017 (ermittelt aus Stundenwerten (Temperatur, rel. Feuchte, Immissionswerte) sowie Tagesmittelwerten (Niederschlag)). ....	52
Tab. 3-9: Klimadaten der Expositionsstandorte gemittelt über die letzten 10 Jahre der Freilandexposition (a = Jahr, h = Stunden; freie Felder: keine Daten verfügbar; verändert nach Orłowsky et al. [2020]). ....	53
Tab. 3-10: Messeinstellungen für NMR-Experimente. ....	62
Tab. 3-11: Grundeinstellungen Röntgendiffraktometer Philips PW 1830/3020. ....	68
Tab. 4-1: Übersicht über Probenumfang und Darstellung der Versuchsmatrix (EM: Einzelmessungen). ....	70
Tab. 4-2: Mittelart, Wirkstoffaufnahme [g/m <sup>2</sup> ] (gemittelt über alle Standorte) und visuell ermittelte Eindringtiefe [mm] (Werte der Referenzproben aus dem Lager (0a)). ....	83
Tab. 4-3: Händisch gemessene Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel 1 - 11 an Probenstück 1, appliziert auf BST, SST und OKS, dargestellt über die Zeit (0a - 30a) (Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (STABW) über alle Standorte gemittelt). ....	84
Tab. 4-4: Gegenüberstellung der kap. Wasseraufnahme in [kg/m <sup>2</sup> ] nach 1 und 24 Stunden Messzeit, für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte über alle Standorte gemittelt). ....	86
Tab. 4-5: Schutzgrad PD <sub>CI</sub> in [%] für BST, SST und OKS, ermittelt aus der kapillaren Wasseraufnahme nach 1 Stunde (Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (STABW) über alle Standorte gemittelt. PD <sub>CI</sub> > 95 %: grün, 95 - 90 %: hellgrau, < 90 %: dunkelgrau). ....	86
Tab. 4-6: Wasserabsorptionskoeffizient AC [kg/m <sup>2</sup> √h], errechnet für den Zeitraum 1 min bis 1 Stunde, für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gemittelt). ....	87
Tab. 4-7: Schutzgrad PD <sub>LP</sub> in [%] für BST, SST und OKS, ermittelt nach 1 Stunde Messzeit (Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (STABW) über alle Standorte gemittelt. PD <sub>LP</sub> > 95 %: grün, 95 - 90 %: hellgrau, < 90 %: dunkelgrau). ....	89
Tab. 4-8: Darstellung des WDD unbewitterter Lagerproben und Erhöhung des WDD durch eine Langzeitbewitterung [%] für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gemittelt; Erhöhung WDD bis 10 % (weiß), 20 % (grün), 30 % (grau); > 30 % (dunkelgrau)). ....	91
Tab. 4-9: Ergebnisse der mittels NMR gemessenen Eindringtiefen NMR <sub>ET</sub> in [mm] der Hydrophobierungsmittel 1 - 11, appliziert auf BST, SST und OKS und dargestellt über die Zeit (0a - 30a) (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gebildet). ....	96
Tab. 4-10: Zunahme der Schädigungstiefe NMR <sub>ST</sub> [%] zwischen 45 und 90 Minuten kapillarer Wasseraufnahme, ermittelt anhand von NMR-Saugversuchen an hydrophobierten BST Proben aus 0, 2, 17 und 24 Jahren Bewitterung (fett markiert: 17 Jahre – Dachfläche; Zunahme NMR <sub>ST</sub> : < 10 % grün; 10 - 50 % weiß; > 50 % grau). ....	104
Tab. 4-11: Zunahme der Schädigungstiefe NMR <sub>ST</sub> [%] zwischen 45 und 90 Minuten kapillarer Wasseraufnahme, ermittelt anhand von NMR-Saugversuchen, an hydrophobierten SST Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Bewitterung (fett markiert: 17 Jahre – Dachfläche; Zunahme NMR <sub>ST</sub> : < 10 % grün; 10 - 50 % weiß; > 50 % grau). ....	106
Tab. 4-12: Zunahme der Schädigungstiefe NMR <sub>ST</sub> [%] zwischen 45 und 90 Minuten kapillarer Wasseraufnahme, ermittelt anhand von NMR-Saugversuchen, an hydrophobierten OKS Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Bewitterung (fett markiert: 17 Jahre – Dachfläche; Zunahme NMR <sub>ST</sub> : < 10 % grün; 10 - 50 % weiß; > 50 % grau). ....	107
Tab. 4-13: Gegenüberstellung der effektiven Wirkzonen NMR WZ <sub>EFF</sub> behandelter BST, SST und OKS Proben in [mm] (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gebildet). ....	109
Tab. 5-1: Ermittlung des dynamischen Winddruckes in Abhängigkeit der Prüfröhre. ....	120
Tab. 5-2: Verhältnis von NMR <sub>ST</sub> zu NMR <sub>ET</sub> in [%] für behandelte BST (grau markierte Werte: > 20 %; fett markiert: Dachflächenproben aus 17 Jahren Bewitterung). ....	130
Tab. 5-3: Verhältnis von NMR <sub>ST</sub> zu NMR <sub>ET</sub> in [%] für behandelte SST (grau markierte Werte: > 20 %; fett markiert: Dachflächenproben aus 17 Jahren Bewitterung). ....	130
Tab. 5-4: Verhältnis von NMR <sub>ST</sub> zu NMR <sub>ET</sub> in [%] für behandelte OKS (grau markierte Werte: > 20 %; fett markiert: Dachflächenproben aus 17 Jahren Bewitterung). ....	130
Tab. 5-5: Ergebnisdarstellung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit hydrophobierter BST Proben, auf Basis von NMR-Messungen. ....	131
Tab. 5-6: Verhältnis NMR <sub>ST</sub> zu NMR <sub>ET</sub> in [%], unter Berücksichtigung des Standortes und der Expositionsdauer, für hydrophobierte BST Proben. ....	132

Tab. 5-7: Ergebnisdarstellung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit hydrophobierter SST Proben, auf Basis von NMR-Messungen. ....	132
Tab. 5-8: Verhältnis $NMR_{ST}$ zu $NMR_{ET}$ in [%], unter Berücksichtigung des Standortes und der Expositionsdauer, für hydrophobierte SST Proben. ....	133
Tab. 5-9: Ergebnisdarstellung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit hydrophobierter OKS Proben, auf Basis von NMR-Messungen. ....	133
Tab. 5-10: Verhältnis von $NMR_{ST}$ zu $NMR_{ET}$ in [%], unter Berücksichtigung des Standortes und der Expositionsdauer, für hydrophobierte OKS Proben. ....	134
Tab. 6-1: Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Baumberger Sandsteinproben. ....	138
Tab. 6-2: Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Schleerliether Sandsteinproben. ....	138
Tab. 6-3: Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Obernkirchener Sandsteinproben. ....	140
Tab. 9-1: Ausführliche Tabelle zu den verwendeten Hydrophobierungsmitteln, deren Zusammensetzung und Wirkstoffkonzentration. ....	157
Tab. 9-2: Zusammenfassung der aus den Quecksilberdruck-Messungen erhaltenen Resultate für ausgewählte BST, SST und OKS Proben. ....	159
Tab. 9-3: Ergebnisse aus photometrischer Salzanalyse und XRD-Analyse für ausgewählte BST Proben. ....	160
Tab. 9-4: Ergebnisse aus photometrischer Salzanalyse und XRD-Analyse für ausgewählte SST Proben. ....	160
Tab. 9-5: Ergebnisse aus photometrischer Salzanalyse und XRD-Analyse für ausgewählte OKS Proben. ....	161
Tab. 9-6: Ergebnisse der Amplitudenzonierung für BST, für eine Messtiefe von 200 $\mu\text{m}$ und 600 $\mu\text{m}$ . ....	161
Tab. 9-7: Ergebnisse der Amplitudenzonierung für SST, für eine Messtiefe von 600 $\mu\text{m}$ . ....	162
Tab. 9-8: Ergebnisse der Amplitudenzonierung für OKS, für eine Messtiefe von 600 $\mu\text{m}$ . ....	164

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Laut Statistischem Bundesamt gibt es aktuell rund 1 Millionen Kulturdenkmäler in Deutschland (63 % davon Baudenkmäler), von denen ein Drittel als sanierungsbedürftig gilt [Bundesstiftung Baukultur 2018; Statistisches Bundesamt 2018]. Eine finanzielle Unterstützung für die Instandsetzung ist zum einen über öffentliche Fördermittel, zum anderen über private Stiftungen möglich. Die Deutsche Stiftung Denkmalschutz unterstützt beispielsweise jährlich rund 500 Objekte in ganz Deutschland. Die insgesamt zur Verfügung stehenden begrenzten Fördermöglichkeiten für akut bedrohte Bausubstanz stehen in einem deutlichen Widerspruch zu dem enormen Instandsetzungsbedarf und führen zu einem Konflikt zwischen bestmöglichem und wirtschaftlichem agieren. In Anbetracht des in den vergangenen Jahren stetig angewachsenen Instandsetzungsvolumens und der zur Verfügung stehenden finanziellen Mittel ist davon auszugehen, dass die Notwendigkeit eines frühzeitigen Schutzes der Bausubstanz in Zukunft weiter an Bedeutung gewinnt.

Diesen Ansatz des Schutzes kulturhistorisch bedeutsamer und erhaltenswerter Bausubstanz verfolgte auch das von 1985 bis 1996 geförderte BMFT-Verbundforschungsprojekt „Steinzerfall - Steinkonservierung“. An diesem Forschungsprojekt waren zahlreiche Institute beteiligt, die sich mit der Ursachenforschung des Steinzerfalls, der dabei ablaufenden Schadensprozesse sowie mit Konservierungsmöglichkeiten von Naturwerksteinen unter Berücksichtigung denkmalpflegerischer Aspekte beschäftigten.

Im Rahmen einer großangelegten Freilandexpositionsstudie wurde ab 1986 unter der Leitung des Zollern-Institutes, Deutsches Bergbau-Museum Bochum, die Langzeitwirkung von Steinschutzstoffen unter dem Einfluss der natürlichen Verwitterung untersucht. Dabei wurden an sechs unterschiedlichen Standorten in Deutschland zehn verschiedene, mit unterschiedlichen siliziumorganischen Hydrophobierungsmitteln behandelte, Natursteinarten ausgelagert [Mirwald 1986; Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989].

Steinschutzstoffe werden vor allem präventiv im Bautenschutz eingesetzt, um das Risiko von verwitterungsbedingten Baustoffschäden, welche weitgehend wasserinduziert sind, zu minimieren. Wasser, flüssig oder dampfförmig, begünstigt den biogenen Bewuchs auf Bauteiloberflächen, fungiert als Medium für den Transport von Schadstoffen (z.B. Schadsalzen) und verstärkt die mechanische Belastung, hervorgerufen durch z.B. Frost-Tau-Wechsel-Prozesse. Die Interaktion dieser am Bauwerk stattfindenden Prozesse führt in Abhängigkeit der Gesteinsart sukzessive zu einer Gesteinsauflockerung und über lange Zeit zu einem kompletten Steinzerfall.

Um diesen Verwitterungsprozessen entgegenzuwirken, können sie anhand von Konservierungsmitteln beeinflusst, im besten Fall deutlich vermindert werden. Zur strukturellen Festigung aufgelockerter Gesteinssubstanz kommen heutzutage vornehmlich Produkte auf Kieselsäureester-Basis (KSE) zum Einsatz. Um das Eindringen von Feuchtigkeit in den porösen Baustoff zu verringern und den Verwitterungsfortschritt zu verlangsamen, wird durch eine hydrophobe Oberflächenausstattung eine deutliche Reduzierung der kapillaren Wasseraufnahme am Bauwerk angestrebt.

Die Wirksamkeitsdauer einer durchgeführten Hydrophobierung hängt jedoch von mehreren Faktoren ab und wird nicht nur von der Natursteinart, sondern auch von den jeweiligen Eigenschaften der applizierten Hydrophobierungsmittel beeinflusst. Zusätzlich entscheiden die Art und Intensität der einwirkenden Umweltfaktoren, sowie die Durchführung von Qualitätskontrollen und die Regelmäßigkeit einer Bauteilwartung über den Erfolg einer Hydrophobierungsmaßnahme.

Die aus oben genannter Expositionsstudie bis zu 30 Jahre lang freibewitterten hydrophobierten Natursteine bieten eine einzigartige Basis zur Ermittlung und Bewertung der Langzeitwirkung von Hydrophobierungen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffgruppen sind heutzutage immer noch von Bedeutung, da sie in abgewandelter Form weiterhin auf dem Markt verfügbar sind. Zudem wurden diese Wirkstoffe zu der damaligen Zeit häufig an Baudenkmalern eingesetzt. Aufgrund zahlreicher Folgeschäden, die nach der Hydrophobierungsmaßnahme am Objekt zu beobachten waren, sind Hydrophobierungen zunehmend in die Kritik geraten [Snethlage & Wendler 1986; Charola 2003]. Geeignete Prüfverfahren zur Qualitätssicherung, zur frühzeitigen Erkennung möglicher Schäden sowie darauf aufbauende Bewertungskriterien bzw. Handlungsempfehlungen für die Planung von Erhaltungs- oder Konservierungsstrategien scheinen deshalb unerlässlich, weshalb mit dieser Arbeit ein Beitrag dazu geleistet werden soll.

Zur Beurteilung der Dauerwirksamkeit hydrophobierender Imprägnierungen sind nachstehende Aspekte und daraus abgeleitete Fragestellungen von entscheidender Bedeutung:

#### *Nachweis der Langzeitwirkung von Hydrophobierungen*

- Wie beständig sind Hydrophobierungen infolge einer Langzeitbewitterung?
- Ist eine effektive Hydrophobie bzw. Restwirksamkeit zerstörungsfrei nachweisbar?
- Ist eine Abnahme der Leistungsfähigkeit festzustellen?

#### *Bestimmende Faktoren bezüglich des Langzeitverhaltens von Hydrophobierungen*

- Welche Abbauprozesse finden über die Zeit statt?
- Welche Konsequenzen hat ein möglicher Wirkstoffabbau?
- Welche Änderungen zeigen sich an der Natursteinoberfläche?

#### *Einfluss der Hydrophobierung auf das Materialverhalten der behandelten Natursteine*

- Wie signifikant werden die ursprünglichen Gesteinseigenschaften verändert?
- Ändern sich die feuchtetechnischen Eigenschaften (Wasser- und Dampftransport)?
- Wird die Natursteinverwitterung unterbunden oder reduziert?

## 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Zur Beurteilung der Dauerwirksamkeit von hydrophobierenden Imprägnierungen ist eine aus denkmalpflegerischer Sicht zerstörungsfreie Zustandserfassung und Materialanalyse erstrebenswert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer substanzschonenden Materialanalyse, bestehend aus zerstörungssarmen und zerstörungsfreien Prüfmethode, um daraus Bewertungskriterien bzw. Kennwerte zur Beurteilung der Langzeitwirkung von Hydrophobierungen unter dem Einfluss der natürlichen Verwitterung abzuleiten.

Drei verschiedene Natursteinarten, der Baumberger, Schleeriether und Obernkirchener Sandstein, die mit unterschiedlichen Hydrophobierungsmitteln auf siliziumorganischer Basis getränkt wurden (Silane, Siloxane und Silikonharze), werden hierfür in der vorliegenden Arbeit untersucht. Der Hauptfokus für:

- *den Nachweis der Langzeitwirkung von Hydrophobierungen,*
- *die Identifikation der bestimmenden Faktoren bezüglich des Langzeitverhaltens von Hydrophobierungen*
- *und für die Prüfung eines möglichen Einflusses der Hydrophobierung auf das Materialverhalten der behandelten Natursteine*

liegt auf Messungen mittels Kernspinresonanz (engl.: *Nuclear Magnetic Resonance* = NMR). Vorteil dieser in weiten Bereichen der Forschung bereits häufig zum Einsatz kommenden Untersuchungsmethodik ist eine zerstörungsfreie und tiefenabhängige Materialanalyse, mittels Detektion von Wasserstoffatomkernen im Porenraum des mineralischen Baustoffs [Sharma et al. 2003; Blümich et al. 2014; Proietti et al. 2018; Rehorn & Blümich 2018]. Auf Basis von NMR-Messungen ist es möglich, die Verteilung der Hydrophobierungsmittel über die Tiefe und deren Auswirkungen auf die Natursteinoberfläche systematisch abzubilden und einen möglichen Wirkstoffverlust zu visualisieren. Ergänzend werden standardisierte und genormte Prüfverfahren zur Ermittlung der Wirksamkeit von wasserabweisenden Produkten herangezogen (vgl. DIN EN 16581). Dieser multiparametrische Ansatz wird genutzt, um Änderungen an der Natursteinoberfläche detailliert zu untersuchen, in Abhängigkeit:

- der Natursteinart (Überprüfung materialabhängiger Unterschiede)
- des Applikationszustands (hydrophobiert - unbehandelt)
- der Zeit (Berücksichtigung des Verwitterungseinflusses)
- des Standortes (Abbildung möglicher klimatischer Einflüsse).

Darauf aufbauend wird eine Vorgehensweise zur Zustandsbewertung von Alhydrophobierungen entwickelt. Zu Beginn wird dazu in Kapitel 2 auf die wesentlichen theoretischen Grundlagen eingegangen. Dies umfasst wichtige Aspekte der petrographischen und petrophysikalischen Eigenschaften, welche maßgebenden Einfluss auf die Verwitterungsstabilität der Natursteine haben. Anschließend werden die häufigsten Verwitterungsvorgänge am Naturstein beschrieben sowie näher auf den Aspekt der präventiven Steinkonservierung eingegangen. Hierbei erfolgt eine detaillierte Betrachtung des Chemismus von siliziumorganischen Steinschutzstoffen und deren Einsatz am Bauwerk. Zudem werden die aktuellen Standardprüfmethoden zur Ermittlung und Beurteilung der Dauerwirksamkeit von hydrophobierenden Imprägnierungen vorgestellt. Die physikalischen Grundlagen zu zerstörungsfreien NMR-Messungen schließen das Kapitel 2 ab.

Im Anschluss wird in Kapitel 3 auf die Datengrundlage bzw. Probenherkunft, sowie umfassend auf das Untersuchungsprogramm eingegangen und die einzelnen Prüfmethoden des multiparametrischen Analysen-Ansatzes vorgestellt. Die Untersuchungsergebnisse und davon abgeleitete Kernaussagen folgen in Kapitel 4. Im ersten Teil dieses Kapitels erfolgt eine Erfassung des Ist-Zustands sowie eine detaillierte Beschreibung der Art und Intensität vorhandener Verwitterungsschäden. Auf Basis mikroskopischer, porenraumbezogener sowie chemisch-mineralogischer Analysen werden mögliche optische und strukturelle Veränderungen an der Natursteinoberfläche untersucht und detailliert auf den Einfluss von Hydrophobierung und Langzeitwitterung eingegangen. Im zweiten Teil werden ausgehend von den aufgenommenen Wirkstoffmengen und deren Eindringtiefen, unter Berücksichtigung

---

einer Langzeitwitterung, die Auswirkungen auf die feuchtetechnischen Eigenschaften der untersuchten Natursteine bewertet.

Kapitel 5 fokussiert sich auf die parameterbezogene Analyse der in Kapitel 4 ermittelten und als maßgebend betrachteten Einflussgrößen. Im Fokus stehen die durch eine hydrophobierende Oberflächenausstattung und Bewitterungszeit beeinflussten feuchtetechnischen Eigenschaften der Natursteine. Darauf aufbauend erfolgt die Erarbeitung von Bewertungskriterien bzw. Grenzwerten zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Hydrophobierungen. Wesentlich sind hierbei die Erkenntnisse aus umfassenden NMR-Messungen. Kapitel 6 fasst die aus den vorherigen Kapiteln gewonnenen Schlussfolgerungen zusammen und mündet, darauf basierend, in der Definition eines Anforderungsprofils zur Ermittlung der Langzeitwirkung von Hydrophobierungen, mit der finalen Gesamtbewertung aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hydrophobierten Oberflächen. Abschließend fasst Kapitel 7 die in der vorliegenden Arbeit generierten Ergebnisse zusammen und gibt ausgehend offener Fragestellungen einen Ausblick für weitere Forschungsfragen.

---

---

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Natursteinverwitterung, Schadensmechanismen und Schadensbilder am Bauwerk

#### 2.1.1 Interne bestimmende Faktoren

Die am Bauwerk ablaufenden Verwitterungsprozesse beeinflussen durch ihre Diversität sowie das ineinander greifen der zumeist parallel ablaufenden Vorgänge die Verwitterungsresistenz von Naturwerksteinen. Es lassen sich drei Hauptprozesse voneinander unterscheiden, die physikalische, chemische und biologische Verwitterung, die von außen die Natursteinoberfläche angreifen (Kapitel 2.1.2).

Interne bestimmende Faktoren, also die petrographischen und petrophysikalischen Eigenschaften, haben einen signifikanten Einfluss auf die Verwitterungsstabilität und werden bei Sedimentgesteinen bereits durch die geologischen Bildungsbedingungen (Ablagerung, Diagenese, Lithifizierung) vorgegeben. Bei den Wechselwirkungen von Atmosphäre und Werksteinoberfläche sind Materialzusammensetzung und Materialaufbau entscheidend hinsichtlich des Schadensausmaßes. In der Baudenkmalpflege fließen Kenntnisse über Intensität und Ausmaß der Natursteinverwitterung unmittelbar in die Auswahl geeigneter Erhaltungskonzepte von geschädigtem bzw. verwittertem historischen Kulturgut ein.

##### 2.1.1.1 Petrographie

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Natursteine sind sowohl klastische (Schleieriether und Obernkirchener Sandstein) als auch karbonatische Sedimentgesteine (Baumberger Sandstein). Letzterer, ein sandiger Kalkstein, dessen gesteinsbildende Komponenten Karbonate biogenen Ursprungs sind (vgl. Kapitel 3.2.1), wird aufgrund seines relativ hohen Quarzanteils als „Baumberger Sandstein“ bezeichnet, weshalb im weiteren Verlauf dieses Kapitels vornehmlich auf die petrographischen und petrophysikalischen Eigenschaften von klastischen Sedimentgesteinen und untergeordnet nur auf jene der Karbonatgesteine eingegangen wird.

Das Gefüge von Sedimentgesteinen stellt einen Verbund aus Mineralkörnern (oder Komponenten biogenen Ursprungs) dar, die über ein Bindemittel (authigen oder detritisch gebildete Matrix), diagenetisch gebildete Zemente und über Kornkontakte einen verfestigten Gesteinsverband aufbauen. Die vorhandenen Porenräume sind unterschiedlich in ihrer Größe, Ausbildung und Konnektivität [Pettijohn et al. 1972]. Zusammen nehmen das Natursteingefüge und der Porenraum einen entscheidenden Einfluss auf die Festigkeit sowie Verwitterungsstabilität (Frost- und Salzbeständigkeit) [Grimm 1990]. Mittels petrographischer Untersuchungen können diese Materialeigenschaften detailliert beschrieben und die Natursteine klassifiziert werden. Die Bestimmung des mineralogischen Aufbaus, der Kornbindung (Bindemittel, Zemente) und des Kornverbands (Verbandseigenschaften über Kornkontakte) erfolgt makroskopisch, mikroskopisch sowie röntgenographisch [Bruhns & Ramdohr 1972].

Da Natursteine aus unterschiedlichen verwitterungsresistenten Mineralen aufgebaut sind (siehe Abb. 2-1), wird deren Verwitterungspotential durch die jeweilige mineralogische Zusammensetzung entschieden beeinflusst. Die kompositionelle bzw. mineralogische Reife gibt hierbei das Maß an verwitterungsstabilen Bestandteilen klastischer Sedimentgesteine an [Nichols 2009].

---

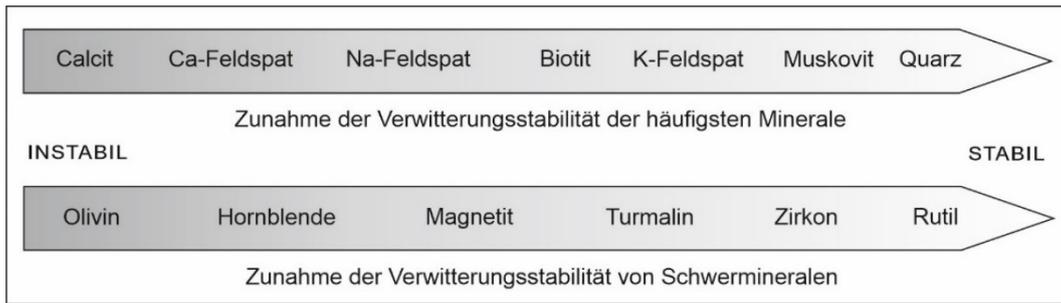


Abb. 2-1: Relative Verwitterungsstabilitäten von gesteinsbildenden Mineralen (nach Grotzinger et al. [2008], Nichols [2009]) und Schwermineralen (nach Pettijohn et al. [1972]).

Sandsteine werden von Mineralkörnern im Größenbereich von  $63\ \mu\text{m}$  - 2 mm aufgebaut, mit einer weiteren Unterteilung in fein- (0,0063 - 0,2 mm), mittel- (0,2 - 0,63 mm) und grobsandig (0,63 - 2 mm) [DIN 4022]. Die Komponentengrößen von Karbonatgesteinen variieren ebenfalls zwischen  $63\ \mu\text{m}$  - 2 mm und sind nach Flügel [2010] in Calclutite ( $< 0,0063\ \text{mm}$ ), Calcarenite (0,0063 - 2 mm) und Calcrudite ( $> 2\ \text{mm}$ ) eingeteilt. Anhand des Sortierungsgrades kann die Korngrößenverteilung ausgedrückt werden (Abb. 2-2). Eine sehr gute Sortierung bedeutet demnach, dass das Gestein vor allem aus Mineralen mit ähnlicher Korngröße aufgebaut wird.

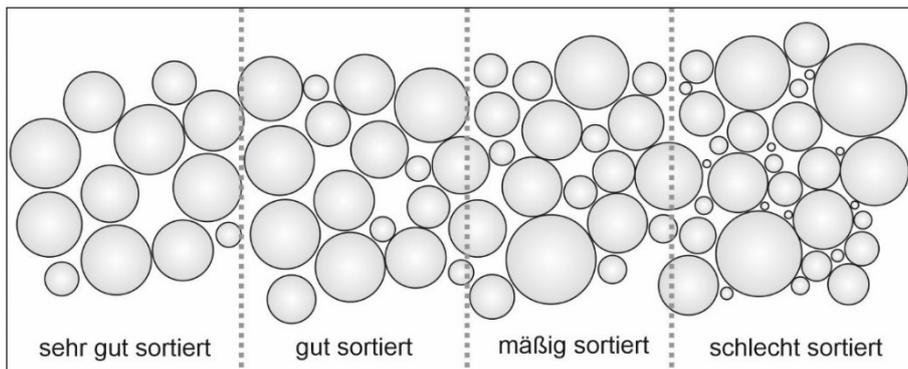


Abb. 2-2: Korngrößenverteilungen mit resultierenden unterschiedlichen Sortierungsgraden (verändert nach Tucker [2003]).

Eine schlechte Sortierung bedeutet eine große Streuung der Korngrößen. Hierbei füllen feinsandige Körner den Bereich zwischen den groben Körnern aus, wodurch ein insgesamt dichteres Gefüge mit geringerer Porosität entsteht. Zudem wirken sich unterschiedliche Kornformen mit unterschiedlichen Rundungsgraden auf die vorhandene Porenraumgeometrie aus (Abb. 2-3) und bestimmen dadurch den Grad der Durchströmbarkeit.

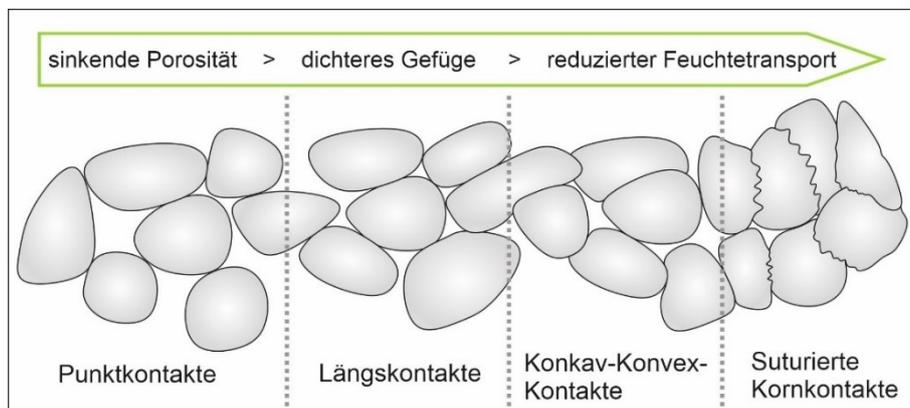


Abb. 2-3: Unterschiedliche Ausbildung der Kornkontakte: punktuelle Korn-zu-Korn Kontakte, Längskontakte, Konkav-Konvex-Kontakte und suturierte Kornkontakte (verändert nach Tucker [1985]).

Wie in Abb. 2-3 zu erkennen ist, nehmen die Kontaktflächen von den punktuellen zu den suturierten Kornkontakten zu, bei gleichzeitiger Reduzierung des freien Porenraumes [Nichols 2009]. Dadurch liegen, je nach Art und Ausbildung des Kornverbandes, unterschiedliche Porositätsbedingungen sowie daraus resultierende Stofftransportmöglichkeiten vor. Die unterschiedlichen Arten des Kornkontaktes sind auf diagenetische Kompaktionsprozesse zurückzuführen und geben Auskunft über das jeweilige Druckregime während der Gesteinsentstehung.

Die Ausbildung des Kornverbandes in Kombination mit dem Sortierungsgrad hat einen maßgeblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften und die Verwitterungsstabilität des jeweiligen Natursteins, da über die Art der Kontaktflächen die Übertragungsart von mechanischer Beanspruchung bestimmt wird [Grimm 1990]. Bei einem korngestützten Gefüge erfolgt der Lastabtrag über das Korngerüst. Bei vornehmlich punktuellen Kornkontakten (feines Korngerüst) findet eine Druckübertragung über wenige Kornberührungspunkte statt, wohingegen bei flächigen, konkav-konvex bis hin zu suturierten Kornkontakten ein zunehmend kompakteres und stabileres Korngerüst vorliegt, wodurch der Lastabtrag über einen weiteren Bereich stattfindet (vgl. Abb. 2-3). Bei einem matrixgestützten Gefüge (z.B. Baumberger Sandstein) wird auflastender Druck nicht über die Körner, sondern nur über das Bindemittel abgeleitet, wodurch trotz einer Druckübertragung über den gesamten Gesteinsquerschnitt geringere Gesteinsfestigkeiten vorliegen.

Neben den Kornkontakten (direkte Kornbindung) sorgen das Bindemittel und Zemente für einen Kornverbund (indirekte Kornbindung). Diese können entweder quarzitisches, tonig, karbonatisch oder ferritisch ausgebildet sein und einzeln oder in Kombination (z.B. Schleierith Sandstein: tonig-kieselig) auftreten. Hinsichtlich des Verwitterungspotentials können diese Bindemittel, welche die einzelnen Mineralkörner miteinander verbinden, über die Zeit chemisch herausgelöst werden und somit den Kornverband sukzessive schwächen (Kornzerfall). Hiervon ist vor allem kalkiges Bindemittel betroffen, welches chemisch gelöst werden kann (siehe Abschnitt 2.1.2.2).

Zur Gefügeeinteilung von Kalksteinen wird das Klassifikationsschema nach Dunham [1962], welches das Verhältnis von Partikel zu Matrix angibt, oder jenes nach Folk [1962] angewandt, welches Partikelart und Matrixart getrennt voneinander betrachtet (Abb. 2-4). Bei karbonatischen Sedimentgesteinen wird ebenfalls zwischen komponenten- und matrixgestützt (schlammgestützt) unterschieden.

DUNHAM 1962; EMBRY & KLOVAN 1971		
Allochthone Kalke	Komponentengröße	Kalksteintyp
komponentengestützt	> 10% Komponenten > 2mm	Rudstone
	< 10% Komponenten > 2 mm	Grainstone
schlammgestützt		mikritisch
	> 10% Komponenten > 2mm	Packstone
	< 10% Komponenten > 2 mm	Floatstone
	> 10% Komponenten	Wackestone
	< 10% Komponenten	Mudstone
FOLK 1962		
Hauptkomponenten	Sparitischer Zement	Mikritische Matrix
Ooide	Oosparit	Oomikrit
Peloide	Pelsparit	Pelmikrit
Bioklasten	Biosparit	Biomikrit
Intraklasten	Intrasparit	Intramikrit

Abb. 2-4: Klassifikation des Kalksteingefüges nach Dunham [1962], Embry & Klován [1971], Folk [1962].

### 2.1.1.2 Petrophysik

Um die Wechselwirkungen zwischen porösen Baustoffen und einwirkenden Umwelteinflüssen untersuchen sowie die daraus resultierenden Schäden einer Bewertung unterziehen zu können, müssen die petrophysikalischen Zusammenhänge berücksichtigt werden. Ein Einflussfaktor, welcher die gesteintechnischen Eigenschaften eines Naturwerksteins maßgeblich bestimmt, ist dessen Porosität. Sie gibt Auskunft über die Porenraumbeschaffenheit, steuert und beeinflusst die Permeabilität und den Wassertransport durch das Porensystem. Durch die Betrachtung der Porenraumbeschaffenheit können Aussagen zur Verwitterungsresistenz und zum Schadenspotential getroffen werden, da der Porenraum das Reaktionsmilieu für zahlreiche Verwitterungsabläufe darstellt und Stofftransportvorgänge steuert [Engelhardt 1961]. Die Porosität gibt das Verhältnis von Porenvolumen zu gesamten Gesteinsvolumen wieder und beschreibt den prozentualen Anteil des mit Gasen und Flüssigkeiten gefüllten Porenraums in einem Gestein [Engelhardt & Pitter 1951]. Sie lässt sich mittels nachstehender Formel berechnen:

$$\Phi = \frac{V_P}{V_{Ges}} \times 100$$

mit:

$\Phi$ : Porosität [%]

$V_P$ : Porenvolumen [m<sup>3</sup>]

$V_{Ges}$ : Gesamtvolumen: aus Addition von Poren- ( $V_P$ ) und Gesteinsvolumen ( $V_G$ ) [m<sup>3</sup>]

Sie teilt sich in effektive Porosität, auch Nutzporosität genannt, und Gesamtporosität auf (beinhaltet nicht zugängliche Hohlräume). Erstere bezeichnet alle für Flüssigkeiten und Gase offenen Porenräume bzw. frei zugänglichen Poren, weshalb nur sie hinsichtlich möglicher Transportvorgänge von Bedeutung ist [Engelhardt 1961; Pettijohn et al. 1972; Jonas & McBride 1977]. Zudem nimmt die Verteilung, Größe, Art und Ausbildung der zusammenhängenden Poren Einfluss auf die gesteintechnischen Eigenschaften sowie auf die im Gestein stattfindenden Transportmechanismen von Fluiden oder Gasen. Der Porenhalsdurchmesser charakterisiert die Verbindungsstelle zweier miteinander vernetzter Poren und steuert in Abhängigkeit seiner Größe entscheidend den Transport diverser Medien im Porenraum [Engelhardt & Pitter 1951]. Je nach Art und Ausbildung des Porenraumes liegen sowohl unterschiedliche Feuchtespeichereigenschaften als auch Feuchtetransportvorgänge vor. Unter Annahme des zylindrischen Porenmodelles erfolgen die nachstehenden Erläuterungen.

Aus der Umgebungsluft können sich durch Sorption über starke Adhäsionskräfte Wassermoleküle an die Porenwandungen anlagern, so lange, bis sich im hygroskopischen Baustoff eine der Umgebungsluft angepasste Gleichgewichtsfeuchte eingestellt hat [Klopfer 1974; Nägele 1985; Künzel 1994]. Die Wassermenge, die aus der feuchten Luft aufgenommen werden kann, ist sowohl von der rel. Luftfeuchte als auch von der Größe der benetzten Porenoberfläche abhängig [Klopfer 1974; Krus et al. 1997]. Bei rel. Luftfeuchten < 50 % findet zunächst eine monomolekulare, gefolgt von einer multimolekularen Wasserbenetzung (Sorbatfilm) der Porenoberfläche statt [Krus 1995]. Bei einer höheren Luftfeuchtigkeit tritt Kapillarkondensation in Porenbereichen zwischen 0,001 - 0,1 µm auf [Krus et al. 1997] (siehe Abb. 2-5). Bei einer Luftfeuchte von etwa 95 % erfolgt die Wasseraufnahme im sogenannten Kapillarwasserbereich mit einer unter Normaldruck stattfindenden, freien Wassersättigung, wobei die Poren noch Luft beinhalten und somit nicht vollständig wassergefüllt sind [Krus

1995]. Das Aufsaugverhalten wird hierbei maßgeblich von der Oberflächenspannung des Wassers und der Benetzbarkeit der Porenoberfläche bestimmt. In einer zylindrischen Kapillare, die zum Teil mit Wasser gefüllt ist, wird sich aufgrund der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft sowie zwischen Wasser und Feststoff ein Meniskus (nach innen oder außen gekrümmt) an der Wasseroberfläche ausbilden, der zum Krümmungszentrum hin einen Normaldruck bzw. Kapillardruck ausübt [Klopfer 1994; Krus 1995; Carmeliet et al. 2002a]:

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

mit:

- $p_c$ : Kapillardruck [Pa]
- $p_g$ : Druck in der Gasphase [Pa]
- $p_l$ : Druck in der Flüssigphase [Pa]
- $\sigma$ : Oberflächenspannung an der Grenzfläche flüssig (l) zu Gas (g) [N/m]
- $\theta$ : Randwinkel [°]
- $r$ : Radius der Kapillare

Je nach Ausbildung des Randwinkels bedingt der Kapillardruck (auch: Saugspannung) entweder ein Ansteigen oder ein Absinken der Wasseroberfläche (= kapillares Saugen) innerhalb der Kapillare. Bei einer entsprechend unterschiedlichen Porenradienverteilung in einem porösen Baustoff werden abhängig vom vorhandenen Wasserangebot alle kleineren Poren aufgrund ihrer höheren Saugkraft bis zur vollständigen freien Sättigung Wasser aus den größeren Poren ziehen, bis auf diese kein Sogeffekt mehr ausgeübt werden kann und bis diese vollständig geleert sind. Dies erklärt den weiterhin bestehenden Wassertransport in tiefere Bereiche des Natursteins über noch nicht gefüllte und kapillar saugende Poren, auch wenn die eigentliche Wasserquelle nicht mehr vorhanden ist [Klopfer 1994; Krus 1995; Holm & Krus 1998].

Abb. 2-5 zeigt die möglichen Wassertransportarten in den jeweiligen Porensystemen. In den Mikroporen ist sowohl Diffusion als auch Kapillarkondensation bis zu Porengrößen von 0,1  $\mu\text{m}$  möglich, gefolgt von kapillaren Wassertransport und Wasserdampfdiffusionstransport (zwischen 0,1 - 1000  $\mu\text{m}$ ) in den Mesoporen. Der dritte Bereich schließt die Makroporen mit ein, in welchem Wasser über Strömungstransport in die einzelnen Poren gelangt. Wasserdampfdiffusion beschreibt den Transport von Wasser im Gaszustand in luftgefüllten Poren und ist auf die Brownsche Molekularbewegung der Wassermoleküle zurückzuführen [Klopfer 1974]. Sie findet im porösen Baustoff aufgrund von Partialdruckunterschieden entlang eines Gradienten statt, erzeugt durch unterschiedliche rel. Luftfeuchten bzw. Sorptionsgehalte [Klopfer 1974; Krus 1995]. Beim Durchströmen des Baustoffes muss, bedingt durch unterschiedliche Porenraumbeschaffenheiten, ein erhöhter Widerstand überwunden werden.

Über Kapillartransport erfolgt die Wasseraufnahme in flüssiger Form, wobei das Wasser ohne Druck durch kapillares Saugen eindringt. Kapillarität beschreibt eine gegen die Schwerkraft gerichtete Wasseraufnahme, in welcher das Wasser über eine gewisse Steighöhe angesaugt wird. Es findet bei dieser Transportart kein vollständiges Füllen der Porenräume statt, da in den größeren Poren Luft in Form von Blasen verbleiben wird (vgl. freie Wassersättigung). Der Kapillartransport ist ein wichtiger Faktor hinsichtlich der Schadensanfälligkeit eines Naturwerksteins, wobei Porosität und Kapillarität im engen Zusammenhang miteinander stehen. Je kleiner die Kapillarporen ausgebildet sind, desto langsamer der Absorptionsvorgang. Die kapillare Wasseraufnahme folgt dem Wurzel-Zeit-Gesetz, was eine

über der Zeit abnehmende Wasseraufnahme bzw. Saugeschwindigkeit über die Baustoffoberfläche bedeutet.

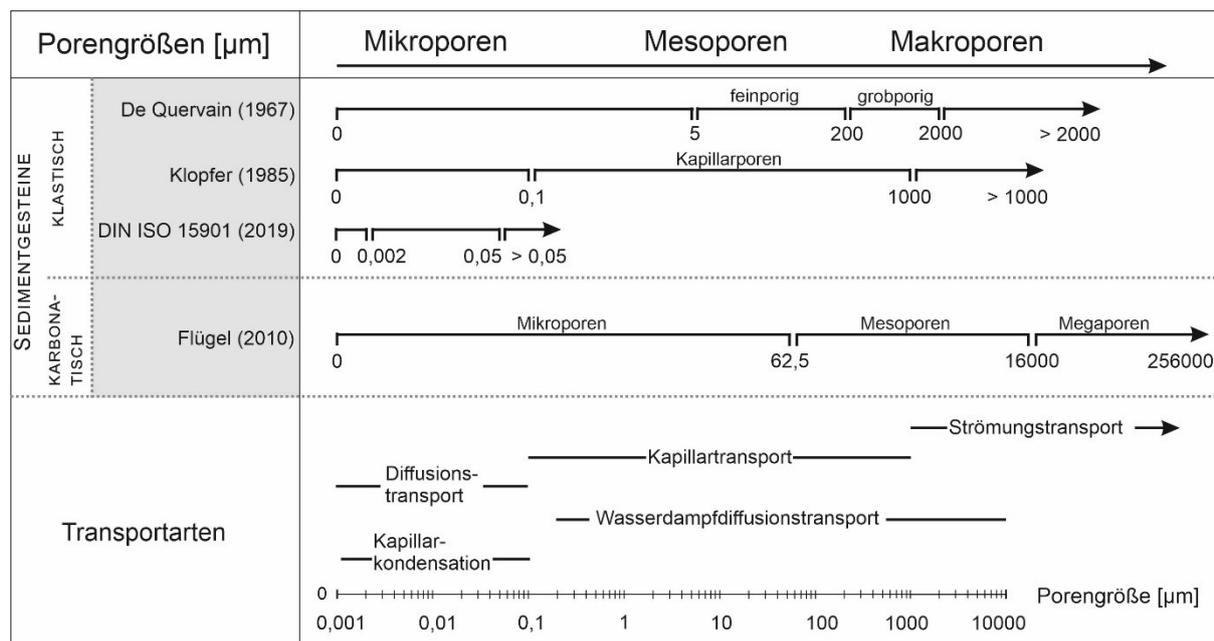


Abb. 2-5: Porengrößen-Klassifikation, nach De Quervain [1967], Klopfer [1985], Flügel [2010] und DIN ISO 15901 [2019] sowie Wassertransportmechanismen, nach Klopfer [1985].

### 2.1.2 Externe bestimmende Faktoren

Die Dauerhaftigkeit eines Naturwerksteins wird sowohl von seinen petrographischen und petrophysikalischen Eigenschaften (Kapitel 2.1.1) als auch von den einwirkenden Umweltfaktoren bestimmt, die anthropogen beeinflusst bzw. verstärkt werden können. Dazu zählen klimatische Einflüsse (z.B. Temperatur (Wechsel warm-kalt), Niederschlag (Wechsel nass-trocken), UV-Strahlung), das Einwirken von Luftschadstoffen sowie die Bauteilausrichtung und die Interaktion mit anderen Baustoffen (z.B. Fugenmörtel oder andere Natursteinarten).

Einer der Hauptfaktoren, welcher die Gesteinszerstörung und deren Intensität in einem hohen Maße beeinflusst, ist Wasser, welches flüssig oder als Dampf die Poren durchdringt. Es fördert biogenen Bewuchs auf der Bauteiloberfläche, fungiert als Medium für den Transport von Schadstoffen (z.B. Schadsalzen) und verstärkt die mechanische Belastung, hervorgerufen durch z.B. Frost-Tau-Wechsel-Prozesse. Somit ist Wasser bei nahezu allen Verwitterungsprozessen am Bauwerk direkt oder indirekt beteiligt [Weber 1986; Grimm 1990; Meng 1996; Benavente et al. 2008].

In Abb. 2-6 sind die einzelnen Verwitterungsarten und die über die Zeit resultierenden Schadensbilder schematisch abgebildet, in Abb. 2-7 - Abb. 2-12 werden die einzelnen Schadensarten im Detail dargestellt, welche sich nicht nur durch eine einzelne Verwitterungsart, sondern aus dem Zusammenwirken verschiedener Prozesse ergeben.



Abb. 2-6: Verwitterungsarten und Schadensbilder am Bauwerk.

### 2.1.2.1 Physikalische Verwitterung

Als physikalische Verwitterung werden alle Schadensmechanismen bezeichnet, welche unter mechanischer Einwirkung entstanden sind und eine Auflockerung des Natursteingefüges, Zerkleinerung der Gesteinssubstanz und strukturelle Entfestigung bewirken. Hierbei stellen die gesteinsinterne Schichtung, eine schwache Kornbindung oder auch das Vorhandensein instabiler Minerale (siehe Abschnitt 2.1.1.1) natürliche Schwächezonen im Naturstein dar. Als Folge lassen sich an der Natursteinoberfläche Abblättern oder Abschuppen von Material feststellen, bis hin zu Abschalungen von mm bis cm dicken und oberflächenparallel ausgebildeter Schalen. Bedingt durch Volumenexpansion und -kontraktion treten an der aufgelockerten Natursteinoberfläche Materialabplatzungen, Ausbrüche einzelner Partien oder ein kompletter Steinerfall auf. Nachfolgend werden die wesentlichen physikalischen Verwitterungsarten, die am Bauwerk auftreten, näher beschrieben.

#### *Temperaturverwitterung*

Die thermische Verwitterung beruht auf der temperaturabhängigen Volumenänderung von Mineralkörnern in einem Natursteingefüge. Aufgrund unterschiedlicher anisotroper Ausdehnungskoeffizienten der Minerale bei extremen Temperaturwechseln entstehen Spannungen im Gefüge. Dies betrifft zum einen direkt die Korngrenzen sowie die Kontaktflächen von Bindemittel und Kornverband. Zum anderen treten sie auch zwischen stark erwärmten und kalten Bereichen innerhalb des Natursteins auf [Snethlage 1984]. Die beim Ausdehnen und Zusammenziehen wirkenden Druck- und Zugspannungen führen zu einer

Lockerung der Korn-zu-Korn Verbindungen des Mineralverbandes. Werden die maximal aufnehmbaren Spannungen überschritten, erfolgt eine sukzessive und langsam voranschreitende Entfestigung des Gesteinsgefüges. Die Aufheizung ist bei dunklen Oberflächen, wie z.B. dunklen Natursteinen oder durch schwarze Krustenbeläge höher. Aufgrund der relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Salzen kann bei einer entsprechenden Schadsalzbelastung das Verwitterungspotential ebenfalls erhöht werden [Kraus 1988]. Schadensbilder die sich am Bauwerk zeigen sind Abmehlen, Absanden, eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit, Rissbildung, Abplatzungen oder Ausbrüche von Gesteinspartien. Im Fall von vorgehängten und fest verankerten Fassadenplatten kann zudem ein Verformen bzw. Ausbeulen der Platten beobachtet werden.

### Quell- und Schwindprozesse

Vor allem bei tonhaltigen Natursteinen sind Quell- und Schwindprozesse als Verwitterungsart zu beobachten. Ein damit einhergehendes Schadensbild sind oberflächenparallel ausgebildete Schalen (siehe Abb. 2-7). Dieses Verwitterungsmuster tritt ebenfalls bei Graniten (thermische Dilatation) oder Kalksteinen auf (als Folge von Gipskrustenbildung, die durch verstärkten Verwitterungseinfluss abschälen können). Bei tonhaltigen Sandsteinen geht die Schalenbildung auf feuchtebedingte oder thermisch induzierte Dilatationsvorgänge (Scherkräfte) zurück. Tonminerale sind in der Lage, inter- und intrakristallin Wasser einzulagern, was zu einer Volumenzunahme führt, welche teils auf das Gefüge übertragen wird [Wendler & Hilbert 2006].



Abb. 2-7: (a) Schalenbildung der Gesteinsschichtung folgend, (b) Schalenbildung mit tiefreichender Rückverwitterung, (c) schalenartige und oberflächenparallele Rückverwitterung sowie Materialverlust.

Das Wasser kann entweder bei erhöhter Luftfeuchtigkeit aus der Umgebungsluft adsorptiv an die Zwischenschichten der quellfähigen Tonminerale angelagert werden oder stammt aus der Beregnung der Oberflächen [Kraus & Auras 1997; Wendler & Hilbert 2006; Grüner 2013]. Da das Wasser in den Zwischenschichten nur sehr langsam abtrocknet, wird dadurch auch das Wasserrückhaltevermögen entschieden beeinflusst [Koch & Sobott 2008]. Durch stetigen Wechsel von Feuchteaufnahme und -abgabe bzw. Volumenexpansion und -kontraktion und den daraus resultierenden Wechsel von Quell- und Schwindprozessen, wird das Korngefüge, v.a. an den Mineralgrenzen zunehmend geschwächt. Gips oder andere hygroskopische Salze im oberflächennahen Bereich können die Schadensentwicklung durch Kristallisationsprozesse verstärken (siehe *Salzverwitterung*). Der Prozess der hygrischen Expansion und Kontraktion ist abhängig vom verfügbaren Porenraum, vom Durchfeuchtungsgrad sowie der Art der Kornbindung im Naturstein.

### *Frost-Tau-Verwitterung*

Diese Verwitterungsart ist die Folge des zyklischen Wechsels von Gefrieren und Auftauen (thermische Beanspruchung) bzw. Feuchteaufnahme und -abgabe (hygrische Beanspruchung) und betrifft vor allem die oberflächennahen Schichten des porösen Baustoffes. Unter Frosteinwirkung wird sich Wasser beim Übergang zu Eis unter einer Volumenzunahme von bis zu 9 % in den Porenräumen ausdehnen. Hierdurch wird ein Druck auf die inneren Porenwänden ausgeübt, der bei einer geschlossenen Pore und bei einer Temperatur von  $-22^{\circ}\text{C}$  einen Maximalwert von etwa  $200\text{ N/mm}^2$  annehmen kann [Weber 1985]. Bei der kapillaren Wasseraufnahme werden die Poren aber nicht vollständig wassergefüllt sein (vgl. freie Wassersättigung, Abschnitt 2.1.1.2), weshalb Eiskristallisation zwar in den großen Poren beginnt, ein Wassernachschub jedoch aus den kleineren Poren erfolgen muss, damit Eisbildung und Druckaufbau in den größeren Poren möglich wird [Kraus 1988].

Beim Überschreiten des maximal über das Gefüge aufnehmbaren Druckes tritt Materialermüdung und ein Materialversagen über die Zeit ein. Es ist zu beachten, dass die Poreneintrittsradien und der Vernetzungsgrad der Poren entscheidenden Einfluss auf den Grad der Befüllung sowie auf den Druckaufbau in den Poren und die Sprengwirkung des Eises haben [Weber 1986]. Eine Abfolge aus thermischer und hygrischer Beanspruchung führt zu einer stetigen Wechselbeanspruchung von Volumenexpansion und Volumenkontraktion innerhalb des Gesteinsgefüges. Folge dieser stetigen Materialermüdung sind Rissbildung, Abplatzungen und Materialverlust an der Natursteinoberfläche (siehe Abb. 2-8).

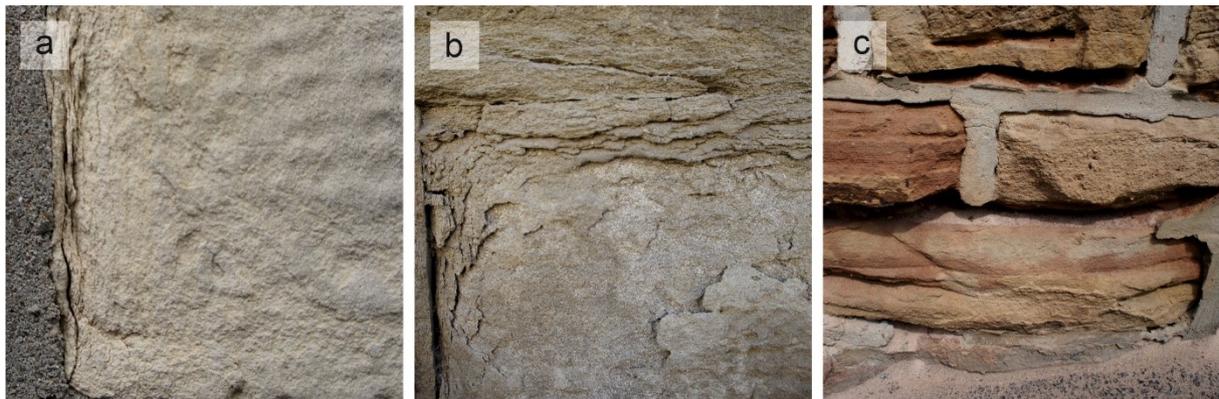


Abb. 2-8: (a, b) Rissbildung, schalenartige Abplatzungen und erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Belastungszone, (c) Rückwittern, Absanden und Materialverlust an der Natursteinoberfläche.

### *Salzverwitterung*

Salze können maßgeblich zu Schäden am Mauerwerk beitragen und die Verwitterungsresistenz der verbauten Natursteine herabsetzen. Sie sind als feste, weiße Abscheidungen auf der Gesteinsoberfläche in Form von einzelnen Kristallen oder als Ausblühungsbündel erkennbar. Salze sind in der Lage aus der Umgebungsluft Wasser aufzunehmen und damit in Lösung zu gehen und sich im Gesteinsinneren anzureichern. Die Art des Salzes und die Salzmenge entscheiden über die Intensität der Salzbelastung. Wenn Salze aus einer übersättigten Lösung (mit einer hohen Salzkonzentration) in ihr ursprüngliches Kristallgitter zurückgehen, bedeutet dies eine Volumenzunahme durch Auskristallisation im Porenraum und das Aufbauen eines Druckes gegen die Porenwandung, der sogenannte hydrostatische Kristallisationsdruck [Kraus 1988]. Wird dieser überschritten, erfolgt eine Schwächung des Gesteinsgefüges, welche sich durch Rissbildung, Abplatzungen oder Absprengungen an der Gesteinsoberfläche äußert (Abb. 2-9).

Dieses Resultat wird aber auch durch den sogenannten Hydratationsdruck erreicht. Hierbei findet, in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte und vorherrschenden Temperatur, bei Abtrocknungsprozessen die Bildung von Salzkristallen oder Salzen mit einem spezifischen Kristallwassergehalt statt [Snethlage 1984]. Bei einer Erhöhung der Gesteinsfeuchte durch Beregnung oder steigende Luftfeuchtigkeit, können sich Hydratphasen bilden. Diese besitzen ein größeres Volumen und führen so zu einer Druckeinwirkung auf das Gesteinsgefüge [Kraus 1988]. Ein weiterer Mechanismus ist der lineare Wachstumsdruck. Hierbei werden diejenigen Druckkräfte beschrieben, welcher ein Salzkristall, der von einer übersättigten Lösung umgeben ist, beim Wachsen auf die Porenwandungen ausübt [Snethlage 1984; Kraus 1988]

Ebenfalls können die im Porenraum gebildeten Salze chemisch das Bindemittel oder instabile Minerale lösen bzw. zersetzen, was zu einer Schädigung des Gefüges führt. Am Bauwerk zeigt sich dieses Schadensbild in Form einer deutlichen Rückverwitterung bei gleichzeitig starkem Absanden der Oberfläche (Abb. 2-9, a und c). Die Salze sind dabei unterschiedlichen Ursprungs. Sie können einerseits durch Luftverschmutzung bzw. durch sauren Regen ins Mauerwerk gelangen, andererseits durch aufsteigende Wässer, welche die Salze aus belasteten Böden oder aus dem Grundwasser beziehen. Zudem gelangen Salze durch den Einsatz von Streusalz (NaCl), durch das Vorhandensein von tierischen Stoffwechselendprodukten oder durch den Einsatz von Düngemittel (v.a. Nitrate) in den Baustoff. Sie können aber auch aus den Baustoffen selbst stammen. Zu den wichtigsten bauschädlichen Salzen gehören Chloride, Nitrate und Sulfate [Weber 1985].

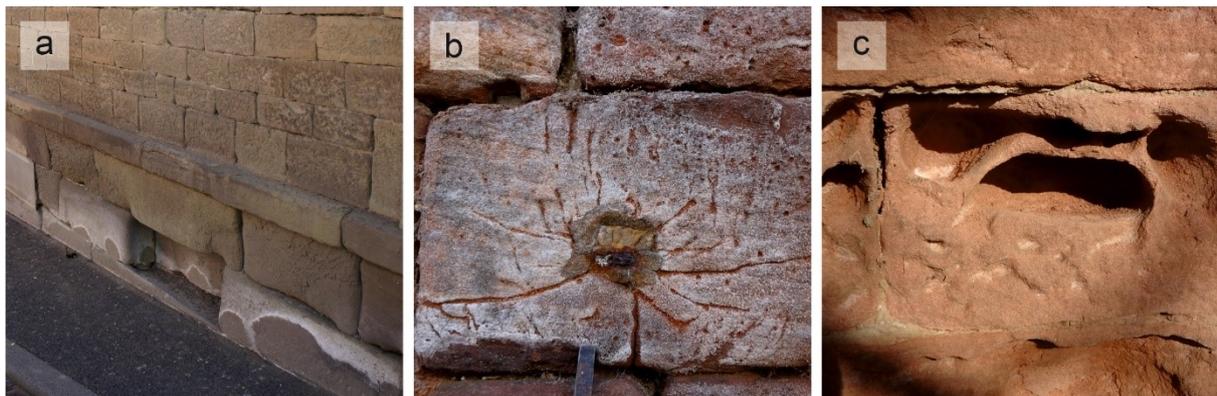


Abb. 2-9: (a) Salzausblühungen im Sockelbereich und Rückverwitterung der Oberflächen, (b) Salzkrusten und Materialabspregung (in Kombination mit Rostsprengung), (c) Absanden und Wabenverwitterung.

### 2.1.2.2 Chemische Verwitterung

Als chemische Verwitterung werden alle Schadensphänomene zusammengefasst, die zu einer chemischen Umwandlung des Mineralbestandes oder des Bindemittels bzw. zu einer Mineralneubildung führen. Die verantwortlichen Prozesse im Porenraum und an der Natursteinoberfläche sind Lösungs-, Oxidations- und Hydrolyse-Vorgänge oder können auch biochemischen Ursprungs sein, stets unter der Anwesenheit von Wasser.

#### *Depositionsvorgänge*

Gasförmige (anorganische) Oxide, wie Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Kohlenwasserstoffe (unvollständig verbrannte Reste von Kraftstoffen, Öl und Kohle) und Staubpartikel können im unterschiedlichen Maße auf die Natursteinoberfläche einwirken. Die gasförmigen Stoffe sowie Partikel setzen sich auf der Oberfläche ab, werden über das Porensystem aufgenommen und dort abgelagert (trockene

Deposition) [Kraus 1988; Goretzki 2004]. Sind die Stoffe dagegen in Wasser gelöst, werden sie durch Beregnung in den Naturstein transportiert. Dieser Prozess wird als nasse Deposition bezeichnet [Steiger & Dannecker 1994].

Das so eingetragene  $\text{SO}_2$  kann mit Wasser (aus Beregnung, Umgebungsluft oder aus Sorbatfilmen an den Porenwandungen (vgl. Abschnitt 2.1.1.2)) zunächst zu schwefeliger Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) und durch anschließende Oxidation zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) chemisch umgesetzt werden [Snethlage 1984]. Durch Lösung können sich im Fall von Karbonatgesteinen ( $\text{CaCO}_3$ ) Calciumsulfate, also Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bilden [Scholten et al. 1991]. Diese Salze sind zumeist wasserlöslich und können sich in der Porenlösung anreichern. Bei Evaporation erfolgt ein Lösungstransport in oberflächennahe Schichten der Natursteine und eine Anreicherung der aus der Lösung auskristallisierten Salze [Kraus 1988]. Durch die Einlagerung von Ruß oder Staubpartikeln entstehen die charakteristischen schwarzen Gipskrusten [Winkler 1987] vor allem in witterungsgeschützten Bereichen, wo sie zu ästhetischen Veränderungen an der Bauwerksoberfläche führen. Als Folge der Krustenbildung treten Verfärbung und Verschmutzung auf (Abb. 2-10).

Evaporationsprozesse führen zu einem Austrocknen der Schmutzanlagerungen und zu einer sukzessiven Verdichtung dieser Schicht und somit zu einer Anreicherung von Schadstoffen (dunkle Krusten) direkt an der Natursteinoberfläche (siehe Abb. 2-10, b und c). Als Konsequenz ist in diesem Bereich mit einer erhöhten Reduktion des Wasserdampfdiffusionstransportes zu rechnen [Goretzki 2004]. Diese Anlagerungen auf der Baustoffoberfläche dienen aber auch als zusätzliche Feuchtespeicher, da sie Wasser länger zurückhalten und dadurch die Verdunstungsrate reduzieren können [Knöfel 1980]. Dennoch führen diese Anlagerungen langfristig zu optischen und strukturellen Veränderungen der Natursteinoberfläche. Diese variieren von leichten Verfärbungen bis hin zu stark ausgeprägten Farbveränderungen, Verdunkelungen bzw. Verschmutzung der Oberfläche (Abb. 2-10).



Abb. 2-10: (a) Verdunkelung der Natursteinoberfläche, (b, c) dichte und flächig aufsitzende Gipskrusten auf silikatischen (b) und karbonatischen (c) Oberflächen.

### 2.1.2.3 Biologische Verwitterung

Ein entscheidender Punkt hinsichtlich der Standzeit und Langlebigkeit eines Bauteils ist dessen Wartung. Bei ungenügender Unterhaltung bzw. Pflege setzen sich die Oberflächen mit atmosphärischen Anlagerungen zu (Stäube, Partikel, Ruß) und werden biogen besiedelt [Goretzki 1989]. Die damit einhergehenden Verfärbungen an der Oberfläche können während der ersten Jahre nach Bauteilexposition zu einer unerwünschten optischen sowie ästhetischen Veränderungen führen [Hofbauer et al. 2003].

### *Biogene Besiedlung*

Die auf der Oberfläche anhaftenden Biofilme sind Kleinstlebensräume, die von Mikroorganismen aufgebaut werden. Sie bilden sich an der Grenzfläche von Atmosphäre zu einem festen Substrat und besiedeln bei günstigen Rahmenbedingungen dort die mineralische Oberfläche (siehe Abb. 2-11). Biofilme stellen heterogen aufgebaute komplexe Strukturen dar, bestehend aus chemolithotrophen, chemo-organotrophen sowie phototrophen Organismen. Dazu zählen Pilze, Algen, Cyanobakterien, heterotrophe Bakterien, Flechten und Moose [Gorbushina 2007]. Für eine Besiedlung der Oberflächen werden die Sporen der Mikroorganismen, die eine Größe von +/- 20 µm besitzen können, über Wind oder Wasser über weite Bereiche transportiert [Hofbauer et al. 2003]. Atmosphärische Aerosole, Gase und Staub, die sich als dünne organische Materie auf der Natursteinoberfläche ablagern und über Niederschlag in den porösen Baustoff eingetragen werden, dienen als Nahrungsquelle [Hofbauer et al. 2003; Goretzki 2004; Gorbushina 2007].



Abb. 2-11: Wachstum von Flechten, Algen und Moosen auf silikatischen (a, b) und karbonatischen (c) Natursteinoberflächen. Durch fortschreitende Verwitterung ist ein Wachstum in Risse möglich.

Unter feuchten Bedingungen kann die Baustoffoberfläche bereits nach wenigen Monaten von Bakterien und Algen besiedelt werden [Schober et al. 1995]. Ausgehend von einer Oberflächenbesiedlung folgt eine Ausbreitung in Hohlräume oder Risse bis in tiefere Bereiche des Substrats. Algen, Bakterien und hefeartige Pilze klumpen zusammen und gruppieren sich, während sich Pilze über ihre Hyphen in das Substrat verwurzeln. Langfristig führen das wechselseitige Einwirken von Atmosphäre und Biofilm-Aktivität zu einer Auflockerung und Auflösung des Gesteinsverbandes, wodurch die Mikroorganismen noch tiefer in den porösen Werkstoff wurzeln können, um tiefere Gesteinsbereiche zu besiedeln [Gorbushina 2007].

### *Tiefenwachstum*

Crypto-endolithische Cyanobakterien können sich innerhalb des Gesteins in einer Tiefe von 0,5 bis 5 mm ansiedeln. Dort erhalten sie genügend Licht für Photosynthese, sind aber vor ungünstigen Umwelteinflüssen geschützt. Dies bedeutet aber auch, dass biogene Besiedlung bis in diese Tiefe stattfinden kann. Hinsichtlich der Pflege und Wartung von Natursteinoberflächen kann dies Reinigungsmaßnahmen entscheidend erschweren. Dennoch ist festzuhalten, dass die Häufigkeit von Algen und Cyanobakterien in Biofilmen stark vom Wasserangebot abhängig ist und die Ausbreitung sowie die Wachstumsgeschwindigkeit stark steuert [Gorbushina 2007].

### *Biogene Aufwüchse*

Biofilme bilden über die Zeit stabile bzw. verdichtete Bereiche an der Bauteiloberfläche aus [Hofbauer et al. 2003], wodurch sie zu einer Veränderung der Feuchtezustände und des Wasserhaushaltes führen. Zum einen wird die kapillare Wasseraufnahme durch die biogenen Aufwüchse reduziert, was auch einen gewissen Verwitterungsschutz bietet [Mottershead & Lucas 2000]. Andererseits hält sich die Feuchte länger im Baustoff, was zu einem erhöhten Wasserdampfdiffusionswiderstand und einem veränderten Abtrocknungsverhalten führt. Bei einem erhöhten Wassermangel sterben die Organismen ab und eine Schwarzfärbung (Melanin) kann an den Oberflächen beobachtet werden (Abb. 2-12).

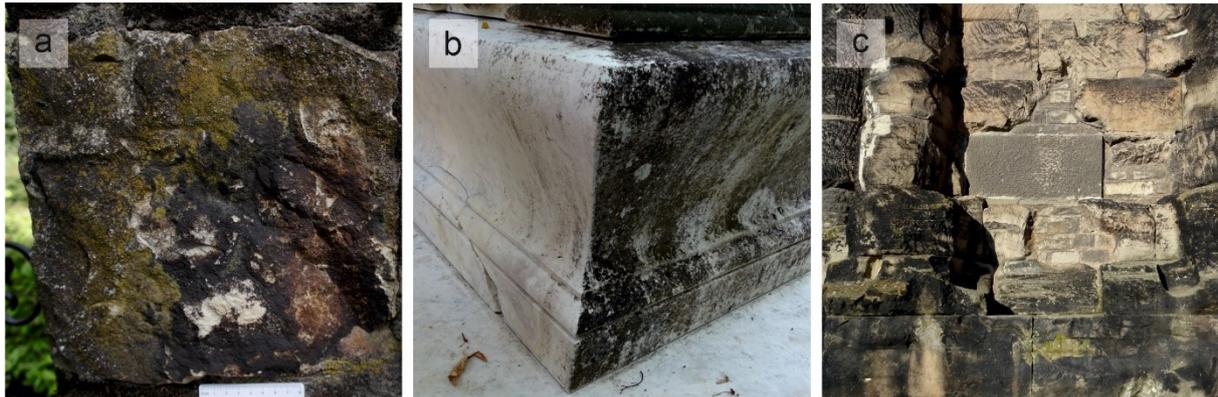


Abb. 2-12: (a) rostfarbener Belag und biogener Bewuchs auf Obernkirchener Sandstein, (b) biogene Besiedlung verursacht Schwarzfärbung von Marmorskulptur, (c) schwarze Krusten der Porta Nigra.

Zusätzlich kann diese Schwarzfärbung durch Eisen (Fe), Mangan (Mn) oder Schwefel (S) hervorgerufen werden, die durch Transport- und Oxidationsprozesse an der Natursteinoberfläche ausfallen [Goretzki 2004]. Bei der Oxidationsverwitterung werden in sauerstoffhaltigen Wässern aus den reduzierten Formen Verbindungen der höchsten Oxidationsstufe gebildet (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ ) [Kraus 1988]. Als Schadensbild sind am Bauwerk schwarze Krusten oder rostfarbene Beläge sichtbar (siehe Abb. 2-12).

### *Mechanischer und lösender Angriff*

Durch Zellwachstum, aber auch Quell- und Schrumpfbewegung des Biofilms können zusammenhängende Mineralkörner bzw. Korn-zu-Kornkontakte getrennt werden. Zudem führen Stoffwechselprozesse (Energie- und Nahrungsstoffwechsel) der Organismen zu Partikellösung bzw. Lösungserscheinungen an der Natursteinoberfläche. Diese Biokorrosion kann Löcher bis in 300  $\mu\text{m}$  Tiefe innerhalb weniger Monate verursachen [Gorbushina 2007]. Schäden, die generell durch eine biogene Besiedlung am Bauwerk in Erscheinung treten, sind unter anderem Gefügauflockerung, Abplatzen und Absanden, Krustenbildung, Verfärbung, Vergrünung und Ätzgruben auf der Werksteinoberfläche [Goretzki 1989].

## 2.2 Steinschutzstoffe auf siliziumorganischer Basis

### 2.2.1 Siliziumorganische Hydrophobierungsmittel

#### *Natursteinkonservierung - historischer Überblick*

Seit Jahrhunderten wird durch den Einsatz von Steinschutzstoffen der Gesteinsverwitterung und den damit einhergehenden Zerfallsprozessen entgegengewirkt. In der Antike und in der Zeit danach kamen vor allem natürliche Produkte, wie Wachse, Harze, Talk, tierische Fette, Lein-, Nuss- oder Mohnöle für die Natursteinkonservierung bzw. zur wasserabweisenden

Einstellung von Oberflächen zur Anwendung [Kiesewetter & Materna 1994; Herm et al. 1998; Snethlage & Wendler 2010]. Bis zum Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert wurden für den Bautenschutz und für die Konservierung filigraner Bauzier die Bauteiloberflächen unter regelmäßigem Wartungsaufwand mit Kalkschlämmen, Tünchen, Gipsputzen oder mit Farbfassungen versehen [Charola 2003; Snethlage 2014]. Letzteren wurden oftmals diverse Öle oder Gemische auf kaseinleim-Basis beigemischt [Herm et al. 1998]. Die ölasierten Produkte oder Wachse zeigten nach der Applikation zum Teil deutliche Verfärbungen oder Verdunkelungen an den Fassaden, oder im Fall von Bienenwachsen eine klebende Oberfläche, an der sich Schmutzpartikel anlagern konnten [Snethlage 2014].

Im Zuge der chemischen Entwicklung Anfang des 20. Jahrhunderts kamen synthetisierte Silicate wie Wassergläser ( $K_2SiO_3$ ,  $Na_2SiO_3$ ) und Fluorsilicate (wie  $MgSiF_6$ ,  $ZnSiF_6$ ) auf den Markt, die sich bis in die 1960er Jahre hielten, danach jedoch aufgrund von Folgeschäden, wie Überfestigung, keine Anwendung mehr fanden. Produkte wie veresterte Naturharze, Kalkwasser ( $Ca(OH)_2$ ) oder Barytwasser ( $Ba(OH)_2$ ), stellenweise unter Zusatz von Lösemitteln wie Benzol, Benzin oder Naphtha, kamen ebenfalls zum Einsatz [Kiesewetter & Materna 1994; Herm et al. 1998; Wendler & Grassegger-Schön 2014].

Aufgrund unzureichender Langzeiterfahrung sowie ungenügender Dauerhaftigkeit und vermehrt auftretender Schäden an der Gesteinssubstanz, verursacht durch die Produkte selbst (Alkalimetalle) oder deren Reaktionsprodukte, traten ab dieser Zeit Kunstharze, wie Acrylharze, Epoxidharze oder Polyesterharze, sowie Polyurethane und siliziumorganische Verbindungen auf den Markt [Snethlage & Wendler 2010; Wendler & Grassegger-Schön 2014]. Zunehmende Umweltbedenken hinsichtlich der Verwendung lösungsmittelbasierter Produkte führten zu einem weitgehenden Verzicht von organischer Lösungsmitteln, weshalb Ende der 1980er Jahre wasserlösliche Produkte auf dem Markt erschienen [Charola 2003; Gerdes & Wittmann 2003].

Zur Steinverfestigung von Skulpturen oder abnehmbaren Bauteilen kam die Acrylharzvolltränkung (IBACH-Verfahren) zum Einsatz. In den zu behandelnden Naturstein wird unter Vakuum flüssiges Methylmethacrylat eingebracht, welches dort anschließend aushärtet [Ibach 1980; Bauer-Bornemann et al. 2002]. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nicht für die Behandlung von größeren Fassadenabschnitten. Für die Kalksteinkonservierung wurden zudem Produkte auf Hydroxyapatit- oder Nanokalk-Basis entwickelt [Sassoni et al. 2011; Sassoni et al. 2013; Borsoi et al. 2016].

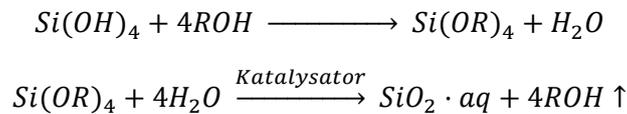
#### *Natursteinkonservierung - aktuelle Situation*

Heutzutage sind sowohl für die Steinverfestigung als auch für Hydrophobierungsmaßnahmen die siliziumorganischen Stoffe als eine der am häufigsten eingesetzten Gruppe im Bautenschutz zu nennen [Charola 2003]. Nachfolgend wird näher auf Kombinationsprodukte, bestehend aus einer Hydrophobierung und Festigungsmittel sowie auf reine Hydrophobierungsmittel auf siliziumorganischer Basis eingegangen.

#### *Kombinationsprodukte auf Kieselsäureesterbasis*

Zur Stabilisierung bzw. strukturellen Festigung aufgelockerter Gesteinssubstanz werden vornehmlich Produkte auf Kieselsäureester-Basis (KSE) verwendet, um gezielt dem verwitterungsbedingten Bindemittelverlust am Naturstein entgegenzuwirken [Wheeler 2005; Snethlage & Wendler 2010; Braun & Orłowsky 2018]. Siliciumtetrachlorid stellt hierbei den Ausgangsstoff dar, der unter Zusatz von Alkohol Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Reaktionsprodukt ausbildet. Anschließend laufen bei der Kieselgel-Bildung zwei Schritte

parallel ab. Zunächst erfolgt bei der Hydrolyse, unter Zugabe von Wasser und Abspaltung von organischen Seitengruppen, die Bildung von Silanolgruppen, die unter Wasserabspaltung während der Polykondensationsreaktion vernetztes Kieselgel in den freien Porenräumen des Natursteins ausbilden [Weber 1985]:



Kieselsäureester wird jedoch nicht nur für die Steinverfestigung, sondern auch im Bereich der hydrophoben Oberflächenausstattung in Form eines Kombinationsproduktes eingesetzt, bestehend aus Hydrophobierung und KSE-Zusatz. Bei dieser Kombination dient KSE als Grundierung bzw. Haftvermittler, welches reaktive OH-Gruppen auf der mineralischen Baustoffoberfläche schafft, an denen das Hydrophobierungsmittel chemisch gebunden werden kann [Weber 1985; Grobe & Zeine 1999].

### *Hydrophobierende Imprägnierungen*

Um Natursteinoberflächen bzw. deren Porenwänden wasserabweisend einzustellen, finden vor allem siliziumorganische Hydrophobierungsmittel Verwendung. In den frühen 1950er Jahren kamen Methylsilikonate für den Fassadenschutz zum Einsatz, welche aufgrund gesteinschädigender Reaktionsprodukte (hygroskopische Salze) von Produkten auf Silikonharz-Basis abgelöst wurden. Diese zeigten jedoch vermehrt eine ungenügende Eindringtiefe, weshalb seit den letzten 40 Jahren vor allem Silane, Siloxane oder Silan-Siloxan-Gemische Verwendung finden. Diese sind entweder in organischen Lösemitteln gelöst, als wasserlösliche Produkte, Mikroemulsionen oder Cremes erhältlich [Charola 2003; WTA 2010].

Aktuell werden ebenso fluorierte Verbindungen, wie fluorierte Acrylat-Copolymere, Perfluoropolyether (PFPE) oder Polyfluorourethan eingesetzt. Nanopartikel-Polysiloxan-Gemische finden ebenfalls zunehmend Verwendung. Polydimethylsiloxanen (PDMS), Polymethylmethacrylaten (PMMA) oder Polyalkylsiloxanen werden als Nanopartikel anorganische Oxide wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Cu}$  zugefügt, um die wasserabweisende Wirkung der Polymere oder die selbstreinigen Eigenschaften der hydrophobierten Oberfläche zu verbessern [Manoudis et al. 2008; De Ferri et al. 2011; Manoudis et al. 2014]. Kombiniert mit Bioziden sollen sie die Ansiedlung von Organismen unterbinden [Moreau et al. 2008; Pinna et al. 2012].

## 2.2.2 Chemismus und Eigenschaften siliziumorganischer Hydrophobierungsmittel

Mit der Einführung der Müller-Rochow-Synthese Mitte des 20. Jahrhunderts konnten seit dieser Zeit siliziumorganische Verbindungen im kommerziellen Maßstab hergestellt werden. Methylchlorsilane stellen die Ausgangsverbindungen für den Herstellungsprozess dar [Rochow 1948; Allen et al. 1997; Brook 2000]. Für Siloxane werden im Folgenden die wesentlichen Reaktionsschritte erläutert.

Zu Beginn werden aus den Chlorsilan-Vorstufen, durch den Prozess der Alkoholyse, oligomere ( $n = 1-4$ ) oder polymere ( $n > 4$ ) Siloxane hergestellt (siehe Abb. 2-13). Mit der im Naturstein vorhandenen natürlichen Gesteinsfeuchte, die als Katalysator wirkt, werden Siloxane zu silanolgruppenhaltigen Zwischenprodukten hydrolysiert. Diese gehen anschließend, unter Abspaltung von Wasser in ein Polykondensationsprodukt über. Das entstandene Reaktionsprodukt besitzt eine Si-O-Si-Bindung, welche an den Seitenketten der Si-Atome Alkyl-, Alkoxy- bzw. Silanolgruppen einfach gebunden hat [Roth 1984; Grobe et al. 1993; Allen

et al. 1997; Brook 2000]. Das durch Polykondensation im Porenraum des Natursteins entstandene dreidimensionale Netzwerk bindet sich an den Baustoff als dünner Film an, ohne dabei das vorhandene Porensystem zu verschließen [Mayer 1995]. Für einen hydrophoben Effekt genügt eine ein Molekül dicke Schichthöhe des Polysiloxanfilms [Snethlage 2014].

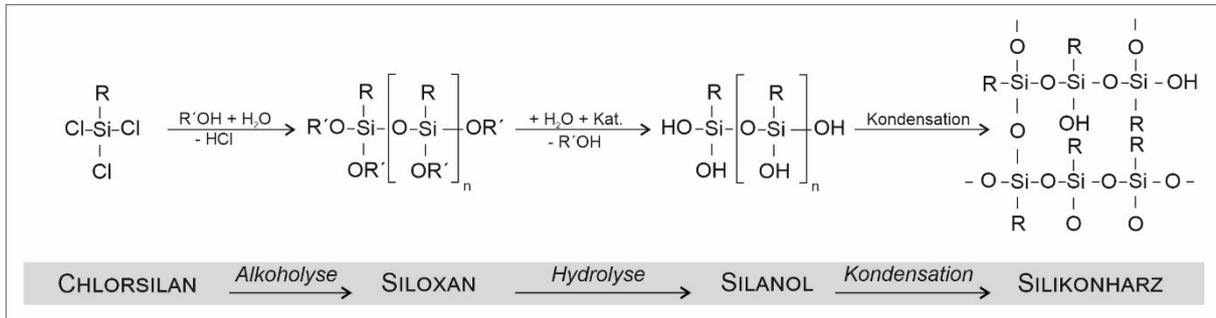


Abb. 2-13: Reaktionsschritte bei der Siloxan Herstellung (verändert nach Roth [1984]).

Die hydrophilen Silanolgruppen (Si-OH) binden kovalent an die polare mineralische Baustoffoberfläche an, während die hydrophoben unpolaren Kohlenwasserstoffreste von der Natursteinoberfläche weggerichtet sind. Diese Molekülausrichtung ist letztendlich für den hydrophoben Charakter des Bauteils verantwortlich (siehe Abb. 2-14) [Marschner 1984; Grobe et al. 1993; Wittmann & Müller 1996; Stoppek-Langner & Grobe 1998; Snethlage 2014].

Mögliche Alkyl- (R) und Alkoxygruppen (OR') die an das Si-Atom gebunden sein können, sind Abb. 2-14 zu entnehmen. Methylgruppen stellen die Gruppe mit der geringsten Molekülgröße dar, weswegen der Schutz vor Säuren oder Basen als eher gering einzustufen ist, was Einfluss auf die Dauerwirksamkeit haben kann. Die sehr lange Isooctyl-Kette bietet hingegen einen guten sterischen Schutz gegen mögliche Aggressoren, behindert aber die Ausbildung eines exakten formschlüssigen dreidimensionalen Netzwerks der Polysiloxane im Porenraum (siehe Abschnitt 2.3.1) [Snethlage 2014].

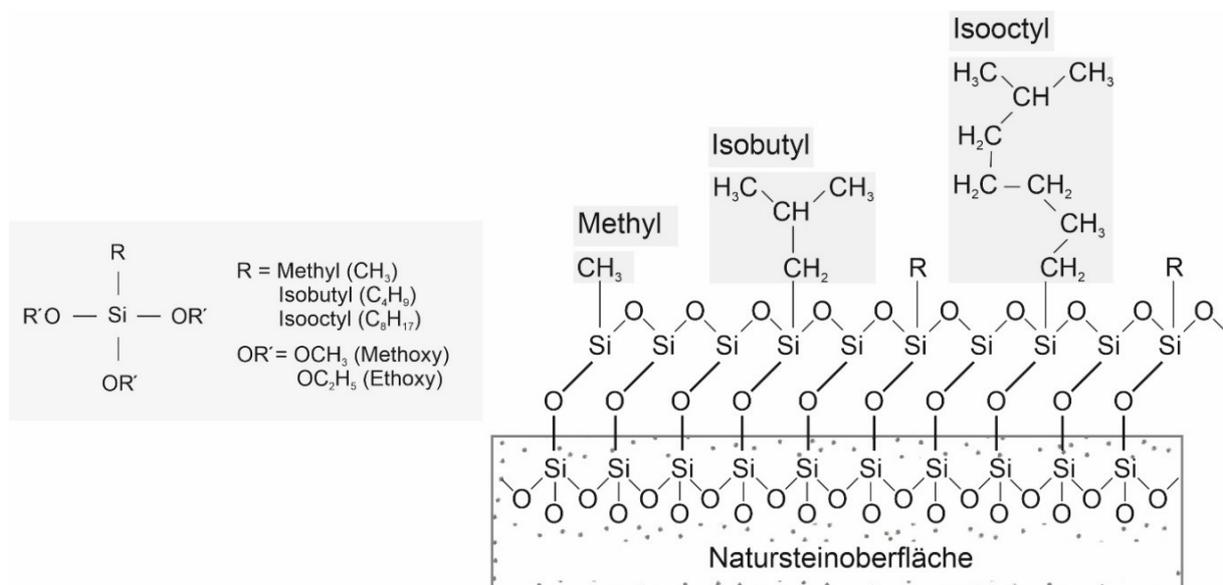


Abb. 2-14: Anbindung von Hydrophobierungsmitteln auf siliziumorganischer Basis an eine Natursteinoberfläche (verändert nach Nägele [1985] und Snethlage [2014]).

In der Natursteininstandsetzung finden vor allem monomere (Silane), oligomere (Oligosiloxane bzw. Siloxane) und polymere (Silikonharze) siliziumorganische Verbindungen Anwendung [Mayer 1995; Stoppek-Langner & Grobe 1998] (siehe Abb. 2-15). Als Silane werden

Stoffgruppen bezeichnet, deren Grundgerüst aus einem Siliziumatom (Si) besteht, an welches verschiedene chemische Gruppen gebunden sein können [Gerdes & Wittmann 2003]. Silane (Alkylalkoxysilane) stellen niedrigviskose Flüssigkeiten dar, welche durch ihre geringe Molekülgröße leichter und tiefer in einen porösen Baustoff eindringen können [Weber 1985]. Bei der Reaktion wird als Nebenprodukt Alkohol (z.B. Ethanol) freigesetzt, welcher anschließend verdunstet. Silane sind leicht flüchtig und verdunsten zu einem gewissen Anteil bei der Filmbildung. Bei ungünstigen Umgebungsbedingungen (z.B. hohe Temperaturen, geringe Baustofffeuchte, viel Zugluft) kann nur eine unzureichende Wirkstoffbildung erfolgen, weshalb sie hochkonzentriert (20 - 40 %) appliziert werden sollten [Roth 1984]. Insgesamt besitzen Silane längere Reaktionszeiten als Siloxane oder Silikonharze, bis zum Aufbau des dreidimensionalen Silikonnetzwerkes [Charola 1995].

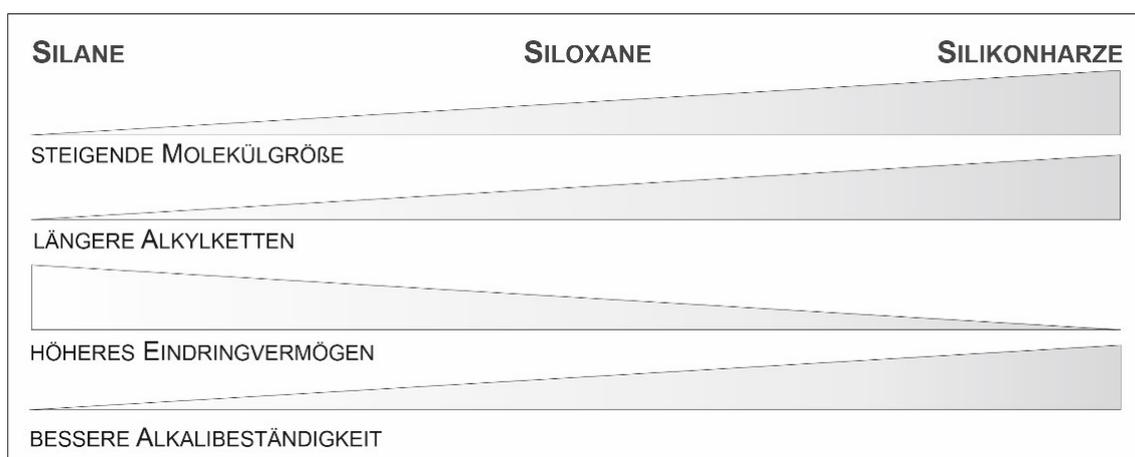


Abb. 2-15: Wirkungsgrad hydrophober Schutzstoffe auf siliziumorganischer Basis. Mit zunehmender Alkylkettenlänge verringert sich deren Wirkung, jedoch steigt die Alkalibeständigkeit (verändert nach Marschner [1984]).

Siloxane (oligomere Alkylalkoxysilane oder Alkylalkoxysiloxane) sind ebenfalls niedrigviskose Flüssigkeiten, welche aufgrund zunehmender Kettenlänge eine geringere Eindringtiefe in den mineralischen Baustoff aufweisen [Fendinger et al. 1997]. Sie entstehen durch Polykondensation mehrerer monomerer Alkylalkoxysilan-Moleküle ( $n = 1 - 4$ , siehe Abb. 2-13). Zudem reagiert in diesem Fall das Silikonnetzwerk schneller aus.

Silikonharze können als sehr viskose sowie hochmolekulare (hochkondensiert) und dreidimensional vernetzte Substanzen bezeichnet werden [Allen et al. 1997]. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, besitzen sie bereits ihren hydrophoben Charakter (physikalisches Austrocknen) [Roth 1984].

Hinsichtlich des Wirkungsgrades siliziumorganischer Verbindungen nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge und deren Verzweigung bzw. mit steigenden Molekülgrößen (Silane - Siloxane - Silikonharze) deren Alkalibeständigkeit zu. Jedoch wird dadurch die maximal mögliche Eindringtiefe sowie die hydrophobierende Wirkung bei feinporigen Natursteinen verringert (Abb. 2-15) [Marschner 1984]. Unter Verwendung diverser Katalysatoren können Hydrolyse und Kondensationsreaktion verstärkt werden. Diese sind saure oder basische Katalysatoren, wie z.B. Salzsäure (HCl), Dibutylzinn-Dilaurate (DTD) oder Tetrabutyltitanate (TBT) (siehe Abb. 2-16) [Grobe & Zeine 1999; Brook 2000].

Einfluss auf die hydrophobe Wirkung nimmt zudem die Art der Porenstruktur und Ausbildung der hydrophoben Oberfläche. Im speziellen sind dies die Gleichmäßigkeit der Belegung der Porenwände sowie das Hineinragen der Molekülketten in den Porenraum [Carmeliet et al.

2002a]. Dies hat entscheidenden Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen sowie den Wasserdampfdiffusionstransport über das Porennetzwerk. Hydrophobe Poren verhalten sich wie zylindrisch ausgebildete Poren mit Kontaktwinkeln  $> 90^\circ$  (vgl. Kapitel 2.1.1.2). Da der Kapillardruck negativ wird, kann die Kapillarpore kein Wasser aufnehmen. Nur wenn ein von außen angelegter Druck gleich oder größer dem Kapillardruck ist, wird über die Pore Wasser aufgenommen [Weber 1985; Carmeliet et al. 2002a].

Silane	Monomer	Luftfeuchtigkeit als Katalysator
Polysiloxane Oligosiloxane	vorpolymerisierte Silane	
Silikonharze	Hochpolymere in organischen Lösungsmitteln	physikalisches Austrocknen

zusätzliche Hydrophobierungssubstanzen

organische Titanate	Metallstearate	niedrigmolekulare Acrylate	fluorhaltige Verbindungen
---------------------	----------------	----------------------------	---------------------------

Abb. 2-16: Gruppierung hydrophobierender Substanzen (verändert nach Marschner [1984]).

In Carmeliet et al. [2002a] wird eine Polysiloxan-Schichtdicke zwischen  $0,015 \mu\text{m}$  -  $0,1 \mu\text{m}$  angeführt. In mittleren Porenradien kann es bei der Polymer-Netzwerkbildung zur teilweisen (2) oder gänzlichen Füllung der Pore kommen (3) (siehe Abb. 2-17). Bei Feinporen kommt es hingegen zu keiner hydrophoben Belegung (1), da die Poreneintrittsradien für die Mittelaufnahme zu klein bzw. bereits mit Wasser gefüllt sind. Bei Grobporen findet nur eine Porenwandauskleidung statt (4), die zu einer Porengrößenverkleinerung führt.

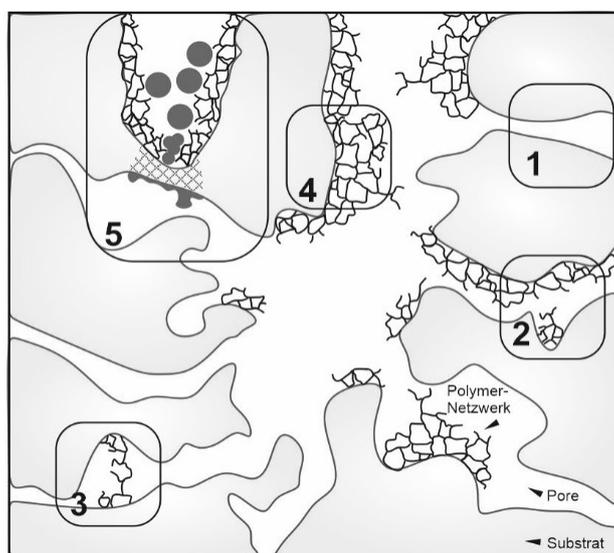


Abb. 2-17: 1: keine Porenwandauskleidung, 2: teilweise Belegung der Porenwände, 3: Schließen von Poren, 4: Ausbildung eines Polymernetzwerkes in den Grobporen, 5: Wassertropfenbildung auf/innerhalb der hydrophoben Schicht (verändert nach Carmeliet et al. [2002a]).

Da gleiche Hydrophobierungsmittel auf unterschiedlichen Steinarten unterschiedlich wirksam sein können [Marschner 1984; Weber 1985], müssen bei einer geplanten Natursteinhydrophobierung Wirkstoff und Naturstein präzise aufeinander abgestimmt werden. Hierbei beeinflusst die Natursteinart, deren mineralogische Zusammensetzung und

gesteintechnische Eigenschaften das Anbinde-Vermögen des Hydrophobierungsmittels an die Baustoffoberfläche (Abb. 2-17). Allgemein sind die applizierten Schutzstoffe kovalent am Substrat gebunden, mit einer Verankerung unter Nutzung oberflächenständiger reaktiver Gruppen oder über chemische Bindung an z.B. vorhandene Tonminerale [Stoppek-Langner & Grobe 1998]. Steinschutzstoffe auf siliziumorganischer Basis werden jedoch, anders als bei silikatischen Gesteinen, über das karbonatische Gefüge von Kalksteinen aufgrund fehlender reaktiver OH-Gruppen nur unzureichend chemisch gebunden [Plueddemann 1982], weshalb der Erfolg von Hydrophobierungsmaßnahmen ohne entsprechende Vorbehandlung auf diesem Untergrund als kritisch zu betrachten ist. Zudem bedingt die Art, Zusammensetzung, Wirkstoffkonzentration und Menge des verwendeten Hydrophobierungsmittels sowie die Art des Lösemittels und Katalysators, wie weit es in den Naturstein eindringt und in welchem Maße es dort ausreagieren und wirken kann. Laut Gerdes & Wittmann [2003] hängt die Eindringtiefe zudem von der Behandlungsdauer bzw. Einwirkzeit ab, also von der Kontaktzeit von Baustoffoberfläche und Tränkstoff.

Bei der Hydrophobierung eines biosparitischen Kalksteins (Porosität < 10 %) mit unterschiedlichen Steinschutzstoffen auf siliziumorganischer Basis (vornehmlich Siloxane) wurde bei Alvarez de Buergo Ballester & Fort González [2001] eine Wirkstoffaufnahme zwischen 70 g/m<sup>2</sup> - 200 g/m<sup>2</sup> (flüssig) mit verbliebenen Wirkstoffmengen zwischen 4 g/m<sup>2</sup> - 60 g/m<sup>2</sup> sowie resultierenden Eindringtiefen < 20 µm angegeben (mittels REM-Analyse bestimmt). Moreau et al. [2008] berichten bei der Applikation von Alkylpolysiloxanen auf poröse französische Kalksteine (Porosität > 20 %) von einer Mittelaufnahme (trocken) zwischen 400 g/m<sup>2</sup> - 1500 g/m<sup>2</sup> und resultierenden Eindringtiefen zwischen 2 mm - 10 mm. Die Tränkung von Ziegel (Porosität ~ 40 %) mit siliziumorganischen Hydrophobierungsmitteln und Kombinationsprodukten (hydrophobierend und verfestigend) führte bei Untersuchungen von Dimmig [1998] zu Nasseindringtiefen zwischen 10 mm - 13 mm. An hydrophobierten Betonoberflächen konnten hingegen geringere Eindringtiefen zwischen 1 mm (Siloxane) und 3 mm (Silane) ermittelt werden [Wittmann & Müller 1996].

### 2.2.3 Einsatz am Bauwerk

Hydrophobierungsmaßnahmen werden im Bautenschutz vor allem präventiv eingesetzt, um das Risiko der verwitterungsbedingten Baustoffschäden, welche weitgehend wasserinduziert sind, zu minimieren. Die wasserabweisende Einstellung der Bauteiloberfläche führt zu einer Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme und so zu einem Fernhalten von anstehendem Wasser (z.B. kurzzeitiges Schlagregenereignis) [Marschner 1984; Grobe et al. 1993; Bruchertseifer et al. 1998; Charola 2003; Gerdes & Wittmann 2003; Snethlage 2014]. Das System soll weiterhin diffusionsoffen bleiben, damit Wasserdampf in den Baustoff sowie aus dem Bauteil an die Natursteinoberfläche transportiert werden kann, um dort zu verdunsten. Durch die Hydrophobierungsmaßnahme werden die Porenwandungen mit einem dünnen hydrophoben Molekülfilm ausgekleidet, ohne den offenen Porenraum zu füllen [Grobe et al. 1993]. Der Schutzstoff wird direkt vor Ort mittels Pinsel, Sprühen, Tauchen oder Flutverfahren appliziert und dringt über kapillares Saugen in die oberste Zone des Werkstoffes ein.

Unter baupraktischen Gesichtspunkten sollen Hydrophobierungen durch ihren selbstreinigenden Effekt zu einer Reduzierung der Oberflächenverschmutzung, bei einer gleichzeitigen Unterbindung der biogenen Besiedlung führen. Durch das Fernhalten von Wasser wird eine Erhöhung des Frost-Tau-Widerstandes angestrebt. Da über die hydrophobe Bauteiloberfläche kein kapillarer Wassertransport möglich ist, soll die Aufnahme

bauschädlicher Salze verringert werden. Zudem besitzen sie eine hohe UV-, Alkali- und Witterungsstabilität [Nägele 1985].

Der Einsatz in der Praxis zeigte jedoch häufig negatives Verhalten. Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht jedes Hydrophobierungsmittel für jede Natursteinart geeignet ist und dass sich einige Gesteine, wie Marmor oder Kalksteine, unter Umständen nur durch eine KSE Vorbehandlung hydrophobieren lassen [Weber 1985]. An zahlreichen hydrophobierten Fassaden konnten 2 - 3 Jahre nach der Maßnahme dunkle Verfärbungen und Schmutzflecken beobachtet werden [Krumbein & Gorbushina 1995]. Charola et al. [2008] stellten 4 Jahre nach der Applikation eine biogene Besiedlung vor allem an den Wasserablaufbereichen an mehreren hydrophobierten Marmorskulpturen fest.

Oftmals zeigen hydrophobierte Oberflächen eine erhöhte hygrische Dilatation, vor allem bei tonhaltigen Natursteinen sowie eine ungleichmäßige Abnahme der Leistungsfähigkeit der applizierten Mittel, wodurch über die nicht mehr hydrophoben Bereiche Wasser in das Bauteil eindringen kann [Snethlage & Wendler 1986; Wendler 1995; Grüner 2013]. Das Eindringen von Wasser unter stärkerem Druck oder Wasser, das über einen längeren Zeitraum an der Natursteinoberfläche ansteht, kann durch eine Hydrophobierung ebenfalls nicht abgehalten werden [Marschner 1984]. Fehlstellen, wie Mikro- und Makrorisse im Baustoff, können ebenfalls negativen Einfluss auf die Langzeitbeständigkeit haben, da sie zu einem Anstieg der kapillaren Wasseraufnahme führen [Müller et al. 1993; Carmeliet et al. 2002b]. Ein Feuchtigkeitstransport über Wasserdampf bzw. eine hygroskopische Feuchteaufnahme wird durch eine Hydrophobierung nicht unterbunden und bedingt eine kapillare Kondensation von Wasser hinter der hydrophoben Schicht, was zunächst den Dampftransport einschränkt. Sobald der betreffende Porenraum wassergefüllt ist, kann das Wasser über Kapillartransport ins Gesteinsinnere verfrachtet werden (kapillare Saugkraft) und den hydrophoben Effekt umgehen (siehe Abb. 2-17, (5)) [Carmeliet et al. 2002a].

Schalenbildung wird zudem häufig nach Hydrophobierungsmaßnahmen am Bauwerk festgestellt. Als Gründe werden eine ungenügende Wirkungstiefe des Steinschutzstoffes, eine Hinterwanderung von Feuchtigkeit hinter den hydrophobierten Bereich sowie Salzkristallisation an der Grenzfläche behandelt - unbehandelt gesehen [Wendler & Hilbert 2006; Grüner 2013]. Grüner [2013] stellte bei Versuchen zu einer möglichen Nachhydrophobierung von tonhaltigen Schilfsandsteinen fest, dass das applizierte Silan-Siloxan-Gemisch zwar bis zu 15 mm tief in den Naturstein eindringen konnte, jedoch nach der Ausreaktion fleckenartige nicht-hydrophobe Inseln innerhalb des hydrophobierten Bereichs zu beobachten waren.

Beim Einsatz am Bauwerk ist vor allem die Applikationstechnik entscheidend. Es gilt, je gleichmäßiger und tiefer die Imprägnierung in den Naturstein eindringt, desto größer ist der letztendliche Wirkungsgrad, was wiederum einen signifikanten Einfluss auf die Wirksamkeitsdauer der Hydrophobierung hat [Marschner 1984; Rödder 1987; Weber 1987; Charola 2003]. Eine zu geringe oder ungenügende Eindringtiefe erhöht das Potential einer Anreicherung des Imprägniermittels in den oberflächennahen Schichten des Natursteins, wodurch sich nur ein geringer Widerstand gegen das Eindringen von Wasser ausbilden kann. Wenn es in diesem Bereich zu Materialabtrag oder einer Rissbildung kommt, kann anstehendes Wasser die hydrophobe Zone hinterwandern und dort zu Bauschäden, wie Schalenbildung führen [Grobe et al. 1993].

Deshalb gibt das WTA-Merkblatt [WTA 2010] Empfehlungen zur Ermittlung der materialspezifischen Mindesteindringtiefe, die bei der Mittelapplikation erreicht werden soll.

Bei der Applikation wird ein mehrmaliger Auftrag nass in nass, mit einer kurzen Wartezeit zwischen den einzelnen Applikationsschritten empfohlen [Weber 1985]. Bezüglich der Qualitätssicherung bzw. -kontrolle wird zusätzlich zu einer fortlaufenden Pflege und Wartung der behandelten Flächen geraten [Herm et al. 1998; Snethlage 2014].

## 2.3 Dauerhaftigkeit von hydrophobierenden Imprägnierungen

### 2.3.1 Modelle zur Abnahme der hydrophoben Wirkung

Die Abnahme der hydrophoben Wirkung kann mehrere Ursachen haben. Bereits bei der Applikation entscheiden der Zustand des zu behandelnden Baustoffes (Materialart und Materialfeuchte) sowie das Applikationsverfahren über die eingedrungene Wirkstoffmenge. Aus den Erläuterungen von Kapitel 2.1 können Wasser-Sorbatfilme die Porenwandungen und enge Poren (Mikroporengröße) bereits belegen, weshalb in diesem Fall ein Transport in kleine Poren und eine chemische Bindung an den Baustoff nur schwer möglich ist. Nach Roth [1988] wird die Wirkstoffkonzentration umso geringer, je tiefer ein Mittel in den Baustoff eindringt, was auf chromatographische Effekte zurückgeführt wird. Zudem spielt die Verzahnung mit dem unbehandelten Substrat eine Rolle, da der Wirkstoff nicht immer als Front und das Lösungsmittel zudem schneller eindringen wird, erfolgt über die Steintiefe hinweg ein Ausdünnen.

Der anschließende Prozess der Filmbildung bestimmt, wie gleichmäßig und flächig sich dieser an die Baustoffoberfläche bindet und in die Tiefe ausbreitet. Mit zunehmender Ausbildung von Siloxanmolekülen in den Poren wird der Weitertransport des Wirkstoffes in tiefere Bereiche des Baustoffes erschwert (siehe Abb. 2-17) und kommt letztendlich zum Erliegen. Unvollständig reagierte Si-O-Cluster, die in die umgebende polymere Schutzschicht eingebettet aber nicht zum ausgebildeten Polysiloxan-Netzwerk gehören, können durch Lösemittel herausgewaschen werden, was einen indirekten Wirkstoffabbau zur Folge hat. Zudem können Lösemittelanteile an der Baustoffoberfläche zurückbleiben und das weitere Eindringen von Hydrophobierungsmittel erschweren bzw. unterbinden [Nägele 1985].

Hinsichtlich eines alkalischen Abbaus können laut Nägele [1985] Siloxane bereits bei pH-Werten größer 9,5 durch  $\text{OH}^-$ -Ionen abgebaut werden, die zersetzten Produkte sind nicht mehr an den Baustoff gebunden, weshalb dort die hydrophobe Wirkung aufgehoben ist. Dieser Abbaumechanismus kann durch längere Alkylketten am Siloxanmolekül, die zu einer sterischen Abschirmung führen, unterbunden werden. Zu große Alkylkettenlängen sind wiederum als nachteilig zu betrachten, da sie zu einer möglichen Abschirmung des mineralischen Untergrundes führen (nur wenige Silanolgruppen können anbinden) oder die Reaktionsfähigkeit bei der Netzwerkbildung erschweren, wodurch die Ausbildung der Hydrophobie behindert werden kann [Plueddemann 1982; Brook 2000; Snethlage 2014].

Ebenso kann UV-Strahlung über photochemische Reaktionsprozesse zu einem Wirkstoffabbau direkt an der Oberfläche führen [Nägele 1985]. In Antons [2017] und Grassegger-Schön et al. [2017] konnten durch eine intensive UV-Bestrahlung nur oberflächliche Veränderungen der hydrophoben Wirkung festgestellt werden, welche sich nicht über die Baustofftiefe verfolgen ließen. UV-Strahlung als möglicher Verursacher eines Wirkstoffabbaus über die Natursteintiefe kommt deshalb nicht in Frage.

Der Eintrag bzw. das Anhaften von Feinstäuben und Schmutzpartikeln im obersten Bereich der Natursteinoberfläche wird als mögliche Ursache gesehen, welche den hydrophoben Charakter überlagert [Roth 1987; Wendler & Sattler 1989; Snethlage & Wendler 2010]. Ein

Verlust des Abperleffektes sowie der hydrophoben Behandlung kann bereits in den ersten Monaten durch die Anlagerung hydrophiler Partikel bzw. Stäube auftreten [Roth 1987], welche zudem einen Wassertransport in diesem Bereich ermöglichen. Diese veränderte Zone schließt direkt an den Bereich mit intakter Hydrophobie an [Wendler 1995].

Mechanische Beanspruchung (siehe Abschnitt 2.1.2.1) führt über die Zeit ebenfalls zu einem sukzessiven Korn- und Bindemittelverlust an der Materialoberfläche und zu einem mechanischen Abtrag von hydrophobiertem Gesteinsgefüge. Diese Gefügebrauchung in der obersten Zone des hydrophobierten Bereiches bewirkt eine Ausdünnung und somit eine Reduzierung der wasserabweisenden Wirkung. Eine damit einhergehende Erhöhung der Oberflächenrauigkeit begünstigt die Akkumulation von Wasser. Dieses kann sich aufgrund der rauen Oberfläche länger halten und ermöglicht das Ansiedeln von Organismen auf der Natursteinoberfläche.

Eine Abnahme der Hydrophobie kann durch den Einfluss von biogenem Bewuchs bzw. dessen Aktivität (physikalisch - chemisch) verstärkt werden. In mehreren Studien konnte an hydrophobierten und langzeitbewitterten Natursteinoberflächen Verschmutzung und eine biogene Besiedlung angetroffen werden, was auf einen oberflächlichen Wirkstoffverlust schließen lässt [Krumbein & Gorbushina 1995; Wendler 1995; Charola et al. 2008; Snethlage & Wendler 2010]. Aus der Kombination von erhöhter Oberflächenrauigkeit, einem ausreichenden Nährstoffangebot und ausgeprägter Oberflächenfeuchtigkeit findet eine Besiedlung durch Mikroorganismen statt. Einerseits besitzen die dichten und flächig ausgebildeten Aufwüchse eine Schutzfunktion [Mottershead & Lucas 2000], da sie Witterungseinflüsse, wie eine direkte Beregnung der hydrophobierten Natursteinoberfläche, verhindern oder auch die primäre UV-Strahlung abfangen. Andererseits führen diese Biofilme bei extremen Temperaturwechseln zu einer mechanischen Beanspruchung und strukturellen Schädigung, ausgelöst durch Schrumpfen und Quellen des Films bei Austrocknung und Wiederbefeuchtung [Gorbushina 2007].

### 2.3.2 Grundlagen zur Ermittlung der Wirksamkeit

#### *Forschungsgrundlagen zur Ermittlung der Wirksamkeit von Hydrophobierungen*

Die letztendliche Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmitteln ist nicht exakt bestimmbar. Daten hierzu stammen zumeist aus Laborversuchen, welche nur einen kurzen Zeitraum abbilden bzw. oft eine überhöhte Darstellung besitzen [Moreau et al. 2008]. Bei der künstlichen Bewitterung können jedoch die Gesamtheit und Komplexität der Verwitterungseinflüsse nicht vollständig berücksichtigt und abgebildet werden [Grimm 1984]. Aus diesem Grund wurden Studien mit einer Kombination aus überhöhter Laborbewitterung und langjähriger Freibewitterung durchgeführt [Neisel & Riecken 1998; Brockmann et al. 2001; Antons et al. 2009; Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues 2014]. Die „Versuchsanlage zur Entwicklung naturnaher Umwelt-Simulationskonzepte“ (VENUS) ermöglicht eine Probenbeaufschlagung mit unterschiedlichen Parametern (UV-Strahlung, Regen, Temperaturschwankungen). In der Studie von Neisel & Riecken [1998] zeigte sich eine starke Abhängigkeit von Gesteinsart und Schutzstoffart hinsichtlich der Dauerhaftigkeit hydrophobierter Natursteine und dass ergänzende Analyseverfahren für eine umfassende Beurteilung der applizierten Schutzstoffe notwendig sind.

Um zuverlässige Aussagen über die Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmaßnahmen zu treffen, sind nach Doehne & Price [2010] Freilandstudien die einzige Möglichkeit. Dies sind zum einen Studien mit einem Langzeitmonitoring von behandelten Bauwerken oder

Denkmälern [Snethlage & Wendler 1986; Wendler & Snethlage 1988; Wendler & Sattler 1989; Charola et al. 2008; Johansson et al. 2008] oder langjährige Freilandexpositionsstudien von vordimensionierten Prüfkörpern [Kessler & Anderson 1951; Moncrieff 1976; Luckat 1977; Brüggerhoff & Mirwald 1991; Plehwe-Leisen et al. 1996; Zappia et al. 1998; Comite et al. 2017]. Freilandexpositionsstudien bieten die Möglichkeit, die Beständigkeit unterschiedlich behandelter Natursteine unter dem Einfluss der natürlichen Verwitterung zu untersuchen. Präparierte Natursteine werden an Platten befestigt, auf Gestellen gelagert [Brüggerhoff & Mirwald 1991] oder in Testwände [Kessler & Anderson 1951] integriert und anschließend mit einer gewissen Probenausrichtung in unterschiedlichen Klimaten der freien Bewitterung ausgesetzt. Dieser Versuchsaufbau ermöglicht sowohl das Ausmaß von Oberflächenschädigungen als auch strukturelle Änderungen der Gesteinseigenschaften zu analysieren.

So untersuchte Luckat [1977] an unterschiedlich hydrophobierten Natursteinprüfwürfeln die Einwirkungen von Luftschadstoffen am Standort Köln sowie die Deposition von Schadstoffen ( $\text{SO}_2$ ) und deren Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit von Natursteinen. Nach 25 Jahren Exposition wurden diese Proben erneut untersucht [Plehwe-Leisen 2005]. Anhand von kapillarer Wasseraufnahmemessungen sowie optischer Analysen konnte festgestellt werden, dass die Wirksamkeitsdauer der applizierten Steinschutzstoffe im hohen Maße von der Gesteinsart abhängt. Zudem zeigte sich, dass Prüfwürfel aus Baumberger Sandstein, die mit Kombinationsprodukten aus Hydrophobierungsmittel und KSE-Zusatz behandelt wurden, auch nach einer Langzeitbewitterung immer noch deutlich wasserabweisende Eigenschaften besitzen, im Gegensatz zu reinen siliziumorganischen oder organischen Tränkstoffen.

Im Rahmen des vom BMFT geförderten Schwerpunktprogramms „Steinzerfall und Steinkonservierung“ zwischen 1985 und 1996, wurde ab 1986 als Teilprojekt eine großmaßstäbliche Freilandexpositionsstudie vom Zollern-Institut durchgeführt (vgl. Kapitel 3.1.1). Mirwald & Brüggerhoff [1995] führten Dosis-Depositionsstudien zur Klärung der Vorgänge bei der Karbonatverwitterung durch und untersuchten dabei das Verwitterungsverhalten von Auerkalk und Obernkirchener Sandstein (Referenzmaterial), speziell unter dem Gesichtspunkt von Immissionseinflüssen ( $\text{SO}_2$ ) nach 5-jähriger Exposition. Bruchertseifer [1995] erarbeitete ein Prüfkonzzept zur Bestimmung der Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmitteln, bestehend aus Wasseraufnahmetests (Unterwasserlagerung, Wasseraufnahme mittels Prüfrohr nach Karsten) und oberflächenanalytischer Untersuchungen. Aus der Kombination von Kontaktwinkelmessungen und TOF-SIMS (*time-of-flight mode secondary ion mass spectrometry*) Untersuchungen ließ sich ein unterschiedlicher Wirkungsverlust an den untersuchten Proben feststellen. Obernkirchener Sandsteinproben, die mit Silanen behandelt wurden, zeigten auch nach 8-jähriger Bewitterung eine gute Wirksamkeit. Diese konnte an den untersuchten Baumberger bzw. Schleieriether Sandsteinproben kaum noch nachgewiesen werden. Zudem finden sich in Bruchertseifer et al. [1998] weitere Ergebnisse zu den nach 8-jähriger Expositionszeit analysierten Proben. Die Verwitterungsbeständigkeit und Dauerwirksamkeit von 11 siliziumorganischen Steinschutzstoffen, appliziert auf Schleieriether (SST) und Obernkirchener Sandstein (OKS) wurden mittels Wasseraufnahmemessungen, TOF-SIMS und DRIFT (*diffuse reflectance infrared fourier transform*) Spektrometrie-Untersuchungen geprüft. Es zeigte sich, dass eine deutliche Restwirksamkeit bei den hydrophobierten Obernkirchener Sandsteinoberflächen besteht. Unabhängig von der Bewitterung und Mittelart streuen die Werte beim Schleieriether Sandstein stark. Es wurde festgestellt, dass die Wirksamkeit substratabhängig ist und tendenziell methyl-octyl basierte Produkte schlechter bei SST als bei OKS wirken und dass die hydrophobe Wirkung primär durch die vorhandene Methylgruppe erzeugt wurde. Nach 8-

jähriger Bewitterung zeigten die Silane zudem eine bessere Wirksamkeit als die untersuchten Siloxan Produkte.

Bezüglich der Dauerwirksamkeit von hydrophobierenden Imprägnierungen konnten unterschiedliche Zeitspannen und eine insgesamt zeitlich begrenzte Wirksamkeit des wasserabweisenden Effekts beobachtet werden. Hierbei geben unterschiedliche Literaturstellen Zeiträume zwischen 2 - 5 [Kiesewetter & Materna 1994], 15 - 25 [Wendler & Sattler 1989; Rossi Manaresi et al. 1995; Plehwe-Leisen 2005] oder über 30 Jahre an [Charola 2003; Snethlage 2014]. Generell ist ein Wirkstoffabbau immer von der Oberfläche ausgehend zu beobachten [Snethlage & Wendler 2010]. Er kann bereits nach einem Jahr auftreten und betrifft vor allem den ersten mm, während der Bereich direkt dahinter noch eine vorhandene Hydrophobie aufweist. Dieser Bereich in den ersten  $\mu\text{m}$  der Natursteinoberfläche bleibt nach Beregnung länger feucht, da das Wasser nicht, wie bei einer unbehandelten Probe, nach innen geleitet werden kann [Wendler 1995]. Zudem konnte ein Abschwächen der hydrophoben Wirkung mit zunehmendem Probenalter festgestellt werden [Müller et al. 1993]. Bei Silikonharzen wurde ein Nachlassen der Hydrophobie bereits nach einigen Jahren beobachtet [Snethlage & Wendler 2010]. Bei Karbonaten und Graniten wird Siloxanen eine bessere wasserabweisende Wirkung als Silanen zugeschrieben [Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues 2014]. Zudem wird in Charola [2003] zitiert, dass Siloxan-basierte Produkte die anfängliche Hydrophobie zwar schneller verlieren als Silan-basierte Produkte, jedoch einen besseren Langzeitschutz der Oberflächen bieten.

#### *Methoden zur Überprüfung der Wirksamkeit von Hydrophobierungen*

Da Hydrophobierungsmaßnahmen am Bauwerk eine Wasserabweisung sowie das Aufheben des kapillaraktiven Bereiches zum Ziel haben, sollten zur Ermittlung der Wirksamkeit Prüfverfahren angewendet werden, welche nachstehende Punkte berücksichtigen:

- die Eindringtiefe und gleichmäßige Verteilung des applizierten Steinschutzstoffes im Baustoff und auf der Baustoffoberfläche
- den Grad des Wasserrückhaltevermögens der behandelten Oberfläche, d.h. die Verringerung der Wasserabsorption und des Wassertransportes
- die schützende Wirkung der Behandlung und deren Langzeitverhalten (intakte Wasserabweisung und Reduzierung der Schäden durch physikalische, chemische und biologische Verwitterung)
- das Ausmaß der damit einhergehenden Veränderungen der gesteintechnischen Eigenschaften (z.B. Einschränkungen in der Wasserdampfdiffusionsoffenheit).

Zudem muss unterschieden werden zwischen:

- Untersuchungen direkt vor Ort (an Bauwerken oder Prüfkörpern) und im Labor
- zerstörenden und zerstörungsfreien Prüfverfahren
- genormten Prüfverfahren und in Praxisstudien entwickelten Untersuchungsmethoden.

#### *Ermittlung der Wirksamkeit von Kombinationsprodukten (wasserabweisend und verfestigend)*

Die Effektivität einer am Bauwerk durchgeführten Steinkonservierungsmaßnahme kann tiefenabhängig an entnommenen Bohrkernen ermittelt werden. An Scheiben, die im Labor aus den Bohrkernen präpariert werden, kann die biaxiale Biegezugfestigkeit in Anlehnung an Wittmann & Prim [1983] bestimmt werden. Tiefenabhängige Festigkeitsveränderungen von Kombinationsprodukten aus Steinfestiger und Hydrophobierungsmittel lassen sich so untersuchen [Wendler & Sattler 1989; Wheeler 2005]. Ebenfalls können über

Bohrhärtewiderstandsmessungen direkt am Bauwerk Aussagen zum Festigkeitsverlauf gefestigter und hydrophobierter Fassaden getroffen werden [Stadlbauer et al. 1996; Delgado Rodrigues et al. 2002].

#### *Ermittlung der Wirksamkeit von Hydrophobierungsmitteln*

Ebenfalls ist es durch eine Bohrkernentnahme möglich, die wasserabweisende Wirkung reiner Hydrophobierungsmittel zu bewerten. Hierbei wird an dünnen mm dicken Scheiben, die am Bohrkern tiefengestaffelt abgesägt wurden, das Wasseraufnahmevermögen sowie die Wasserdampfdiffusionsoffenheit gemessen [Weber 1985; Snethlage & Wendler 1986]. Das WTA-Merkblatt schlägt zudem vor, dass die Eindringtiefe der applizierten Hydrophobierungsmittel an einem Bohrkern, der direkt nach der Ausführung entnommen wurde, bestimmt wird [WTA 2010]. Dies gibt zwar Auskunft über das Penetrationsverhalten, lässt jedoch keine Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten zu.

Wendler & Sattler [1989] konnten aus einer Kombination von Karstenmessungen, welche direkt am Bauwerk durchgeführt wurden und anschließenden Wasseraufnahmemessungen an Bohrkernscheiben im Labor an mehreren Monitoring - Objekten die Dauerwirksamkeit der Hydrophobierungsmaßnahme bewerten. So zeigte sich innerhalb eines Zeitraumes von knapp 10 Jahren anhand unterschiedlicher Wasseraufnahmewerte eine vorhandene (Dom Fritzlär, Buntsandstein; Alte Pinakothek München, Grünsandstein) bis keine festzustellende Langzeitwirkung (Frauenkirche Nürnberg, Burgsandstein). In Snethlage und Wendler [1986] wurde zudem festgestellt, dass innerhalb eines behandelten Werksteins die hydrophobe Wirkung deutlich streut und dass wirksame Bereiche an Bereiche anschließen, die einer unbehandelten Fläche gleichkommen. Diese ungleichmäßige hydrophobe Ausbildung wird als nicht untypisch gewertet und scheint auf eine unsachgemäße Applikation, Schmutzanhaftungen auf der Oberfläche zurückzuführen zu sein oder ist durch mögliche gesteinsinterne Inhomogenitäten in der Porenraumbeschaffenheit bedingt (siehe auch Kapitel 2.3.1). Dies führt jedoch zu Unsicherheiten in der Bewertung der Dauerhaftigkeit, da aufgrund fehlender Informationen keine Aussagen über die ursprüngliche Qualität der Hydrophobierung getroffen werden können.

#### *Ermittlung der hydrophoben Wirksamkeit anhand genormter Prüfverfahren*

Auf nationaler und internationaler Ebene wird über standardisierte Labortests die Prüfung der Effektivität einer hydrophoben Oberflächenbehandlung geregelt [DIN EN 16581; Charola 1995; Pien & Vanhellemont 2003]. Es werden Messungen zum Abperleffekt (Aufsetzen eines Wassertropfens), zur Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels (Nässen der Oberfläche), zum Wasserdampfdiffusionswiderstand (vgl. Kapitel 3.4.6) und zum Abtrocknungsverhalten vorgeschlagen. Das Messen der Eindringtiefe nach einer gewissen Saugzeit an einer gespaltenen Natursteinprobe hat jedoch den Nachteil, dass das Lösungsmittel im Produkt tiefer als der Wirkstoff eindringen kann und so zu einer verfälschten Aussage über die Ausbreitungstiefe führt [Weber 1985]. Deshalb sollte die Bestimmung der Eindringtiefe an einer getrockneten und erneut genässten Probe erfolgen (vgl. Kapitel 3.4.3).

Ein weiteres Prüfverfahren, um die Effektivität von hydrophoben Bauteiloberflächen zu prüfen, sind Randwinkelmessungen [DIN EN 15802]. Hierbei wird ein 5 - 10 µl großer Tropfen destillierten Wassers auf die hydrophobe Oberfläche aufgesetzt und je nach Ausbildung des Kontaktwinkels kann auf den Grad der wasserabweisenden Wirkung geschlossen werden. Dennoch werden hiermit nur Informationen über den äußersten Bereich der behandelten Oberfläche und keine Tiefenauflösung erhalten. De Clercq & De Witte [2002] weisen darauf

hin, dass Randwinkelmessungen keine zulässige Methode für die Bewertung der hydrophoben Wirkung sind. Gründe hierfür sind sowohl die materialbedingte hohe Oberflächenrauigkeit sowie die ungleichmäßige Ausbildung der Hydrophobie an der Oberfläche, die zusammen zu einer starken Streuung der Messwerte (mit hohen Standardabweichungen) führen und oftmals konträre Resultate z.B. gegenüber Messungen mit dem Prüfrohr nach Karsten liefern können.

Zur Überprüfung der Dauerhaftigkeit können Salzkristallisationstests an den behandelten Proben durchgeführt werden. Dabei wird das Material mit unterschiedlichen Salzlösungen (z.B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) beaufschlagt und erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Durch das zyklische Wiederholen der Salzkristallisationsvorgänge können Rückschlüsse auf die Beständigkeit der Hydrophobierung hinsichtlich der Aufnahme bauschädlicher Salze geschlossen werden [De Clercq 2008]. Mittels künstlicher Bewitterung (Frost-Tau-Wechsel,  $\text{SO}_2$ -Begasung) und UV-Beaufschlagung kann ein möglicher Mittelabbau geprüft werden. Ziel dieser Prüfverfahren ist es, die Dauerhaftigkeit der hydrophobierten Oberfläche gegenüber der Einwirkung diverser chemischer und mechanischer Belastungen zu bewerten.

Zerstörungsfrei können Farbmessungen (siehe Kapitel 3.4.2) vor und nach der Behandlung sowie über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Hiermit werden ausschließlich ästhetische Hinweise zu optischen Veränderungen der hydrophobierten Oberfläche erhalten, verursacht durch z.B. die eigentliche Tränkungsmaßnahme, Schmutzanlagerungen oder biogene Besiedlung.

Um die wasserabweisende Wirkung einer Hydrophobierung zu evaluieren, sind Messungen zur kapillaren Wasseraufnahme essentiell (vgl. Kapitel 3.4.4) [Moreau et al. 2008; De Ferri et al. 2011]. Hiermit lässt sich die Reduzierung der Absorptionsgeschwindigkeit berechnen sowie zeitabhängig die hydrophobe Wirkung darstellen und in Vergleich mit der Wasseraufnahme vor der Applikation setzen. Als zerstörungsfreie Prüfmethode am Objekt ist neben Wasseraufnahmemessungen mit der Franke-Platte, dem Pleyers- bzw. Mirowski-Röhrchen oder der Contact-Sponge Methode, die Prüfung des Wassereindringverhaltens mittels Prüfrohr nach Karsten zu nennen [Wendler & Sneathlage 1989; WTA 2010; Vandervoode et al. 2013]. Letztgenannte ist die am häufigsten am Bauwerk eingesetzte Prüfmethode, um den Wirksamkeitsgrad quantitativ über die Reduktion der Wasseraufnahme zu bewerten [Wendler & Sneathlage 1989; Vandervoode et al. 2013]. Trotz der leichten Handhabung muss bei den Messungen mittels Prüfrohr auf einen gleichbleibenden Durchmesser der Prüffläche geachtet werden (keine zu starke Verkleinerung durch eindringendes Dichtmittel), sowie eine feste Fixierung zur Prüffläche. Bei diesem Messverfahren erfolgt keine freiwillige kapillare Wasseraufnahme, sondern eine Wasseraufnahme unter Druckeinwirkung, wodurch kein direkter Vergleich mit den Ergebnissen aus der kapillaren Wasseraufnahme möglich ist. Zudem ist der Einsatz zur Bewertung der Langzeitwirkung kritisch zu hinterfragen, was in Kapitel 5.3 eingehend behandelt wird.

Eine Bewertung der Qualität direkt nach der Oberflächenbehandlung sowie die Überprüfung der anhaltenden Schutzwirkung über ein Langzeitmonitoring sind unerlässlich. Anhand der oben aufgeführten und aktuell zur Verfügung stehenden genormten Prüfmethode wird deutlich, dass unter Anwendung einer einzelnen Methode nur begrenzt Aussagen zur Wirksamkeit durchgeführter Hydrophobierungsmaßnahmen möglich sind und dass stets eine Kombination mehrerer Prüfverfahren nötig ist. Größtenteils sind die Prüfverfahren zerstörend, da Material für die Untersuchungen gewonnen werden muss, stellenweise können diese nur an Geräten unter Laborbedingungen, an speziell präparierten Proben generiert werden. Zwar kann über Karstenmessungen und kapillare Wasseraufnahmemessungen das generelle Wasserrückhaltevermögen über einen längeren Zeitraum geprüft werden. Jedoch werden

keine Informationen zum Wassertransport innerhalb des Natursteins erhalten sowie über den Widerstand der hydrophoben Zone gegenüber eindringendem Wasser. Eine praxistaugliche Alternative stellen Messungen mittels NMR-Technik dar.

## 2.4 Zerstörungsfreie und tiefenabhängige Analysen mittels Kernspinresonanz (NMR)

### 2.4.1 Physikalische Grundlagen der NMR-Technik

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR = *Nuclear Magnetic Resonance*) findet Einsatz in unterschiedlichsten Bereichen der Materialwissenschaften [Blümich et al. 2014]. In der Erdölindustrie wird sie zur Prospektion von Kohlenwasserstofflagerstätten genutzt, in der Medizin (MRI) zur Diagnostik und in der Chemie, um molekulare Strukturen zu analysieren. Auch für die Bewertung von durchgeführten Konservierungsmaßnahmen an historischen Bauwerken sowie im Rahmen von Qualitätskontrollen und Monitoring, findet die Kernspinresonanz zunehmend Verwendung. Dies liegt vor allem daran, dass die NMR-Technik eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethodik darstellt, welche sich das Vorhandensein von Wassermolekülen zu Nutze macht, um poröse Baustoffe zu untersuchen. Besonders im Bereich der Denkmalpflege stellen NMR-Messungen eine Alternative zu herkömmlichen Untersuchungsmethoden dar [Sharma et al. 2003; Casieri et al. 2005; Proietti et al. 2006; Brai et al. 2007; Blümich et al. 2014; Proietti et al. 2014; Di Tullio et al. 2015; Blümich 2016; Di Tullio et al. 2018; Proietti et al. 2018; Rehorn & Blümich 2018].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein unilaterales NMR-Gerät, die Profile NMR-MOUSE® PM25 (Mobile Universal Surface Explorer) verwendet, welches es erlaubt, einseitig unbehandelte und behandelte Natursteinproben (siehe Kapitel 3.4.7 - 3.4.9) zu analysieren. Der NMR-Sensor besteht aus Permanentmagneten, die ein einseitiges inhomogenes Streufeld aufbauen. Das inhomogene Magnetfeld befindet sich außerhalb des Sensors, aber innerhalb der zu untersuchenden Probe (siehe Abb. 2-18) [Proietti et al. 2014; Di Tullio et al. 2015; Blümich 2016; Baias & Blümich 2018].

Die meisten Atomkerne, welche aus Protonen und Neutronen bestehen, besitzen einen Eigendrehimpuls (= Spin), der zur Rotation der Kerne um eine Achse führt. Mit diesem Spin ist ein magnetisches Moment verbunden. Sobald ein Magnetfeld  $B_0$  angelegt wird, richten sich die zuvor zufällig orientierten Atomkerne (Wasserstoffatomkerne  $^1\text{H}$ ) entlang von  $B_0$  aus und bauen eine Kernmagnetisierung auf [Friebolin 2013; Blümich et al. 2014]. Die Zeit, die hierfür beansprucht wird, ist die sogenannte  $T_1$  bzw. longitudinale Relaxationszeit. Die Präzessionsfrequenz  $\omega_0$ , auch Larmorfrequenz genannt, mit welcher die Rotationsachse der Wasserstoffatome entlang von  $B_0$  präzediert, ist proportional zur Magnetfeldstärke  $B_0$  und dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  zwischen Spin und magnetischem Moment des Atomkerns [Blümich et al. 2014]:

$$\omega_0 = \gamma \times B_0$$

Eine Spule, die sich mittig zwischen den Permanentmagneten befindet, sendet einen Hochfrequenz (HF)-Impuls, der zu einer zu  $\omega_0$  resonanten Anregung der Wasserstoffkerne im Inneren der untersuchten Probe sowie in einem flachen Messbereich führt. Dieser Messbereich hat einen festen Abstand von der Sensoroberfläche und wird auch als sensitives Volumen bezeichnet. Es wird durch die parallele Anordnung der Magnetfeldlinien der Permanentmagneten sowie dem senkrecht dazu ausgerichteten Magnetfeld der Spule aufgebaut und hat in diesem Fall die Ausmaße 40 x 40 x 0,2 mm (Abb. 2-18) [Blümich et al. 1998; Perlo et al. 2005; Blümich et al. 2010; Blümich et al. 2014; Blümich 2016]. Nach

Abschalten des HF-Impulses, welcher ein Magnetfeld  $B_1$  (x-Achse) senkrecht zu  $B_0$  (z-Achse) erzeugt, kehren die Wasserstoffkerne in ihren Gleichgewichtszustand zurück, wobei ein FID-Signal (*Free Induction Decay* = Freier Induktionszerfall) erzeugt wird. Dieser Vorgang beruht auf Relaxationsprozessen innerhalb einer gewissen Zerfallszeit, der sogenannten Relaxationszeit  $T_2$  bzw. transversalen Relaxationszeit [Blümich et al. 2014; Proietti et al. 2018].

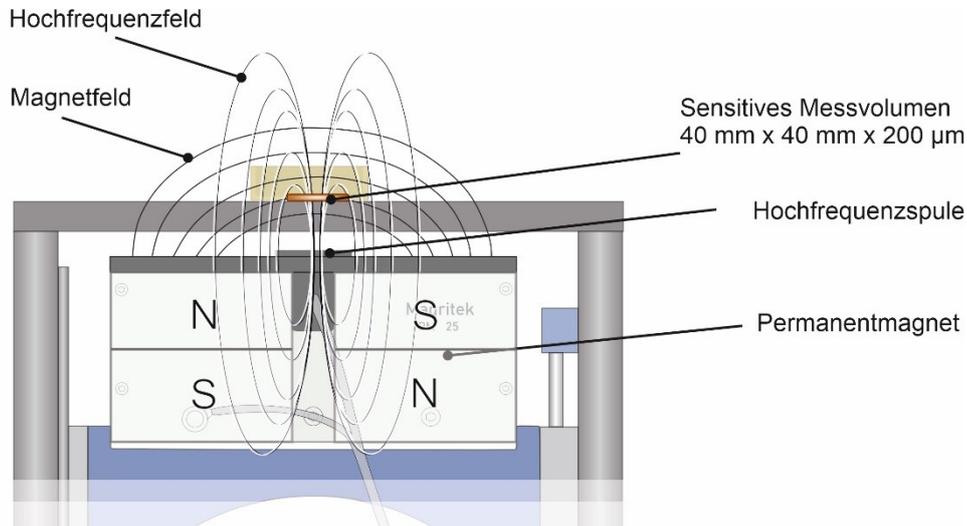


Abb. 2-18: Schematischer Aufbau der Profile NMR-MOUSE® PM25.

Aufgrund des inhomogenen Magnetfeldes des NMR-Sensors, durch welches das FID-Signal bereits während der Anregung abklingt (Zeitkonstante  $T_2^*$ ), können die  $T_2$ -Zerfallszeiten der Wasserstoffkerne nur nach einer Abfolge von mehreren HF-Impulsen, mit einer CPMG-Sequenz (nach Carr-Purcell-Meiboom-Gill), detektiert werden (Abb. 2-19) [Blümich et al. 2010; Proietti et al. 2014; Di Tullio et al. 2015; Blümich 2016; Blümich & Singh 2018; Proietti et al. 2018; Rehorn & Blümich 2018].

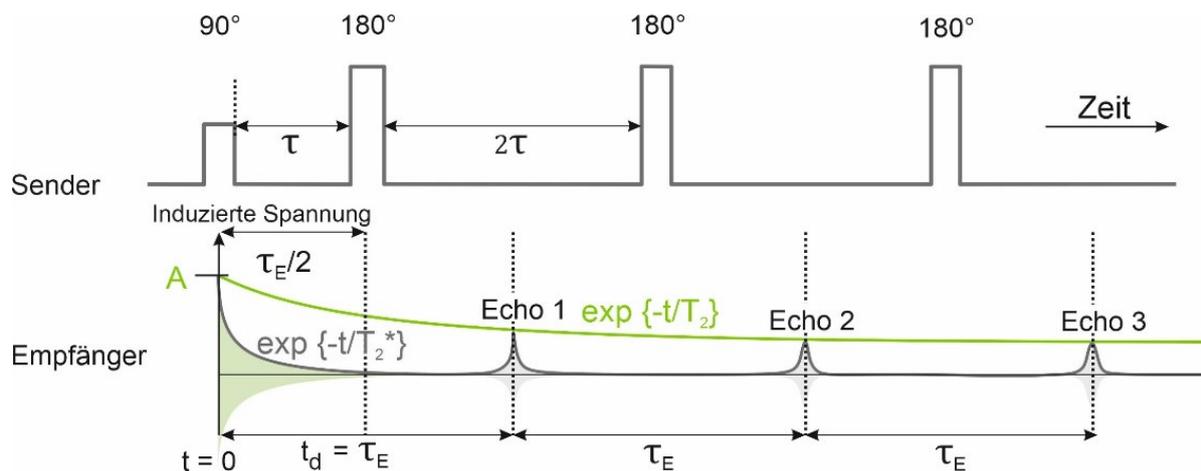


Abb. 2-19: CPMG-Pulssequenz, mit Spin-Echos (grau) und Echoeinhüllenden (grün). Die Impulsantwort zerfällt mit der Zeitkonstante  $T_2$  in einem homogenen, mit  $T_2^*$  in einem inhomogenen Magnetfeld.  $\tau_E$  ist die Echozeit (nach Blümich et al. [2014]).

Diese CPMG-Impulssequenz beginnt mit einem  $90^\circ$  Impuls, der die vorhandene longitudinale Magnetisierung in eine messbare transversale Magnetisierung umwandelt und zu einer Refokussierung des Spin-Echos führt. Daran schließt sich eine Abfolge von  $180^\circ$  Impulsen an, die eine Reihe von Spin-Echos (grau) erzeugt [Blümich et al. 2014]. Da die Einhüllende der

CPMG-Sequenz (grün) ähnlich zur Einhüllenden des FID in einem homogenen Magnetfeld abklingt, ist es möglich die transversale Relaxation in einem inhomogenen Magnetfeld zu messen (Abb. 2-19) [Casieri et al. 2005; Blümich et al. 2014; Blümich & Singh 2018; Rehorn & Blümich 2018]. Der Abstand zwischen dem  $90^\circ$  und ersten  $180^\circ$  Impuls beträgt die halbe Echozeit  $\tau_E/2$ . Die nachfolgenden  $180^\circ$  Impulse besitzen einen Abstand gleich der Echozeit  $\tau_E$ . Die Echos werden jeweils zwischen zwei aufeinanderfolgenden Impulsen generiert. Da zwischen den Impulsabfolgen jeweils eine Wartezeit  $t_d$  (Totzeit) bis zur nächsten Anregung durch die Spule notwendig ist, kann die CPMG-Sequenz zum Zeitpunkt  $t = 0$  nicht gemessen werden, sondern ab  $t \geq t_d$ , was einer Mindestwartezeit von  $\tau_E$  entspricht.

Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, werden die Messungen mehrfach wiederholt und gemittelt. Durch die Anzahl der Scans kann diese Wiederholrate bestimmt werden. Zwischen den aufeinanderfolgenden Messungen sollte eine Wartezeit von  $t = 5 \times T_1$  eingehalten werden, um wieder eine vollständig aufgebaute Kernmagnetisierung zu erhalten. Die  $T_1$  Zeiten bzw. die longitudinale Relaxationszeiten lassen sich über eine sogenannte saturation-recovery Sequenz mit anschließender CPMG-Impulsabfolge bestimmen. Um die Kernmagnetisierung  $M_z$  zu detektieren, werden zunächst fünf  $90^\circ$ -Impulse benötigt, um die Z-Magnetisierung zu zerstören. Anschließend folgt eine Erholungszeit (recovery-time), in der sich die Kernmagnetisierung  $M_z$  mit der Zeit  $T_1$  wieder aufbauen kann. Über eine Reihe von Spin-Echos, die aus der CPMG-Sequenz erhalten werden, wird das Signal zusätzlich verstärkt.

Die über die Spule empfangene Impulsantwort des CPMG-Signals wird an ein Spektrometer gesendet und dort digitalisiert. Das erste Signal beim allerersten Impuls ist proportional zur Protonenanzahl im sensitiven Messvolumen [Casanova et al. 2011]. Da dieses ursprüngliche Amplitudensignal jedoch zum Zeitpunkt  $t = 0$  der CPMG-Impulsfolge während der Wartezeit  $t_d$  generiert wird (siehe oben), ist es nicht möglich dieses direkt zu messen, weshalb der Amplitudenwert über Extrapolation der Messwerte bzw. der Echoeinhüllenden bestimmt wird. Dies erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch eine Mittelung der ersten 10 Echos, um eine Hilfsgröße zu generieren, mit der die Anzahl der Protonen im sensitiven Messvolumen zum Zeitpunkt  $t = 0$  hinreichend genau ausgedrückt werden kann (siehe auch Kapitel 3.4.7). Mittels Computer Software (*Prospa V 3.2*) wird diese Protonendichte, welche mit dem Wassergehalt in der Probe korreliert, in Form eines Diagramms visualisiert. Hierbei werden die im Messvolumen detektierten Intensitätsunterschiede der  $^1\text{H}$  Atome als Amplitudenwerte [a.u. = *arbitrary unit* = einheitsloser Wert] gegen die Tiefe in [ $\mu\text{m}$ ] aufgetragen. Über einen motorisierten Lift der unterhalb des NMR-Sensors angebracht ist, kann das sensitive Messvolumen in vorgegebenen Schrittweiten verschoben werden, wodurch es möglich ist Probenmaterial tiefenabhängig in sogenannten Tiefenprofilen zu analysieren. Die CPMG-Pulssequenz ist die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Impulsfolge für NMR-Messungen an hydrophobiertem und gealtertem Probenmaterial.

Durch Anpassung der Daten mit einer Modellfunktion lässt sich das Signal zum Zeitpunkt  $t = 0$  ebenfalls bestimmen. Hierbei kann der Rückgang der Transversalmagnetisierung durch einen mono- (bei Flüssigkeiten) oder bi-exponentiellen Fit (bei Festkörpern) abgebildet werden [Casanova et al. 2011; Blümich et al. 2014] (vgl. auch Abb. 2-19):

Mono-Exponentialfunktion: 
$$f(t) = A_{short} \times \exp\left(\frac{-t}{T_{2,short}}\right)$$

Bi-Exponentialfunktion: 
$$f(t) = A_{short} \times \exp\left(\frac{-t}{T_{2,short}}\right) + A_{long} \times \exp\left(\frac{-t}{T_{2,long}}\right)$$

mit:

$A_{\text{short}}$ und $A_{\text{long}}$ :	Anteile an der Gesamtamplitude bei $t = 0$ [-]
$T_{2,\text{short}}$ und $T_{2,\text{long}}$ :	$T_2$ -Relaxationszeiten [ms]
$t$ :	Zeit [ms]

Um Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien herauszuarbeiten oder auch um Daten eines Probensatzes abzugleichen, kann über eine Gewichtungsfunktion der Gewichtungsfaktor  $w$  berechnet werden, welcher die  $T_2$ -Relaxationszeiten widerspiegelt [Blümich et al. 2014]:

$$w = \frac{t_1}{(t_2 - t_1)} \frac{\int_{t_1}^{t_2} s(t) dt}{\int_{t_0}^{t_1} s(t) dt}$$

Hierfür wird das Integral  $t_2-t_1$  (verbleibende Echos der Echoabfolge) durch das Integral  $t_1-t_0$  (ersten Echos der Echoabfolge) dividiert. Wird nur die Summe über die ersten gemessenen Echos gebildet (Mittelung der ersten 10 Echos, siehe Kapitel 3.4.7), so ist es möglich, über diese  $T_2$ -Gewichtung Informationen zur Protonendichte innerhalb des Messvolumens zu erhalten.

#### 2.4.2 Bewertung der Effektivität hydrophobierender Imprägnierungen mittels NMR

Vielseitige Aspekte, wie unterschiedlich ablaufende Prozesse im Inneren des porösen Baustoffs oder auch Einwirkungen äußerer Einflussfaktoren auf Bauteil- oder Materialoberflächen, können mittels NMR zerstörungsfrei und tiefenabhängig analysiert und bewertet werden. Die Anwendung liegt vor allem in der Bauwerksdiagnostik sowie Bauwerksüberwachung, insbesondere im Hinblick auf Qualitätssicherung und Früherkennung möglicher Schäden. Im Bereich des kulturellen Erbes konnten so in den letzten Jahren Fragestellungen zum Einsatz und der Wirkungsweise von Steinfestigern und Hydrophobierungsmitteln erarbeitet werden.

Krus [1988] und Krus & Kießl [1992] konnten über in-situ Messungen das Eindringverhalten von frisch applizierten Hydrophobierungsmitteln in verschiedene Natursteine untersuchen. Ein spezieller Versuchsaufbau erlaubte es, die Auswirkungen der Hydrophobierung auf das Feuchteverhalten im Baustoff näher zu analysieren. Es konnte festgestellt werden, dass die Aufnahme von Hydrophobierungsmittel gegenüber der kapillaren Wasseraufnahme deutlich langsamer verläuft und Eindringtiefen der Steinschutzstoffe in diesem Fall bis zu 8 cm möglich waren. Die hydrophobe Wirkung zeigte sich bei den behandelten Proben auch über eine Messdauer von 48 Stunden, da in dieser Zeit kein Wasser über die hydrophobierte Oberfläche aufgenommen wurde.

In Camaiti et al. [2006] wurde mittels MRI-Technik (*Magnetic Resonance Imaging*) das Wasserrückhaltevermögen von hydrophobierten Kalksteinen untersucht und visualisiert. Dabei wurde festgestellt, dass alle behandelten Oberflächen unabhängig vom Tränkungsmittel eine deutliche Wasserreduktion zeigten und dass das niedermolekulare Produkt tendenziell tiefer eindringen konnte. Hingegen konnten beim höhermolekularen Produkt größere Eindringtiefen nur bei hochporösen Natursteintypen erzielt werden. Proietti et al. [2006] nutzten eine Kombination aus MRI und unilateraler NMR Messungen, um die Wirksamkeit applizierter Hydrophobierungsmittel auf Acrylat-Basis zu bewerten. Aufgrund von NMR-Messungen im hydrophobierten Bereich (Messtiefe von 1 mm) konnten kürzere  $T_2$ -Zerfallszeiten im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe festgestellt werden. Zusammen

mit den Ergebnissen aus der bildgebenden MRI konnte somit auf eine wasserabweisende Wirkung geschlossen werden.

Für die Bewertung von Konservierungsmaßnahmen nutzten Proietti et al. [2014]  $^1\text{H-NMR}$ -Tiefenprofile, um das Wasseraufnahmevermögen unbehandelter und behandelter Natursteine zu detektieren. Ebenfalls konnte über das Tiefenprofil die Eindringtiefe ermittelt werden. Um der Frage nachzugehen, ob sich durch die Tränkungsmaßnahme Änderungen in der Porengrößenverteilung ergeben, wurde die Verteilung der transversalen Relaxationszeit in einer Messtiefe von 2 mm (hydrophober Bereich) analysiert und mit den Ergebnissen einer unbehandelten Probe verglichen. Es zeigte sich, dass sich durch die Tränkungsmaßnahme eine Verschiebung hin zu kürzeren Relaxationszeiten bzw. zu kleineren Porenradien ergeben hat.

Hinsichtlich der Analyse poröser Baustoffe zeigten Sharma et al. [2003] den Einsatz der NMR-MOUSE<sup>®</sup> für Qualitätskontrollen von durchgeführten Konservierungsmaßnahmen. Durch den Vergleich der Verteilung von  $T_2$ -Relaxationszeiten (die Zerfallskurven wurden mittels der Software UPEN aufbereitet) mit der aus Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Porengrößenverteilungen, konnten Unterschiede hin zu kleineren Porenradien festgestellt werden, was eine Reduzierung der offenen Porosität bedeutet. An unbehandelten Proben konnte über ein ausgeprägtes Signal bei langen Relaxationszeiten auf das Vorhandensein von großen Poren geschlossen werden. Nach der Tränkungsmaßnahme wurde bei allen Proben eine deutliche Schwächung des Signals festgestellt, was auf eine KSE-Abscheidung im Porenraum bzw. eine reduzierte Wasseraufnahme über die Poren hinweist.

In Di Tullio et al. [2011] wurden mittels NMR-Tiefenprofilen und anhand geringerer Signalamplituden die Eindringtiefe von Hydrophobierungen sowie die Beständigkeit gegen die Absorption von Wasser analysiert. Ebenfalls wurde geprüft, ob eine Tränkungsmaßnahme die offene Porosität beeinflusst und ob sich dadurch Änderungen im Wasserdampftransport ergeben. Hierfür wurden die  $T_2$ -Zeiten und die Verteilung der Relaxationszeiten in unterschiedlichen Natursteintiefen näher betrachtet. Es konnte festgestellt werden, dass die untersuchten Produkte bis in eine Tiefe von 4 mm eine hydrophobe Wirkung aufweisen, in tieferen Gesteinsschichten jedoch nicht mehr effektiv wirksam waren.

Antons [2017] bewertete die Dauerhaftigkeit hydrophobierter Betone unter dem Einfluss künstlicher Bewitterung mittels unilateraler NMR-Technik. Hierzu nutzte er NMR-Tiefenprofile während der Wirkstoffapplikation sowie an wassergesättigten behandelten Proben, um die jeweilige Eindringtiefe zu ermitteln. Über eine Bi-Exponentialfunktion und Inverse Laplace Transformation der  $T_2$ -Zerfallszeiten konnte er anhand unterschiedlicher Verteilungen der Relaxationszeiten (auch im Vergleich zur mit Quecksilberdruckporosimetrie gemessenen Verteilung) auf Veränderungen im Porenraum bzw. der hydrophoben Schicht schließen.

Zur Ermittlung der Wirksamkeit hydrophobierter Natursteine verglichen Keine et al. [2019] die unilaterale NMR-Technik mit herkömmlich genormten Prüfmethoden. Es konnte festgestellt werden, dass sich über NMR-Tiefenprofile die Eindringtiefen der applizierten Steinschutzstoffe darstellen ließen sowie ähnliche Resultate wie durch eine visuell ermittelte Eindringtiefe erhalten werden. Im Vergleich zu Messungen der kapillaren Wasseraufnahme und Wasseraufnahme mittels Prüfrohr nach Karsten konnte anhand von zerstörungsfreien NMR-Messungen die wasserabweisende Wirkung ebenfalls bestimmt werden, was die Eignung von unilateraler NMR-Technik am Bauwerk für Qualitätskontrollen und zur Bewertung von Tränkungsmaßnahmen bestätigt.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Versuchsprogramm

#### 3.1.1 Datenbasis: BMFT-Verbundforschungsprojekt - Freilandexpositionsstudie

Um die Langzeitwirkung von Steinschutzstoffen unter dem Einfluss der natürlichen Verwitterung beurteilen zu können sowie die dabei ablaufenden Prozesse und Wirkungsmechanismen beim Steinzerfall über die Zeit zu detektieren, wurde im Rahmen des BMFT-Verbundforschungsprojektes „Steinzerfall - Steinkonservierung“ ab 1986 eine Freilandexpositionsstudie unter der Leitung des Zollern-Institutes, Deutsches Bergbaumuseum Bochum, durchgeführt [Mirwald 1986; Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989; Brüggerhoff & Mirwald 1991; Bruchertseifer et al. 1995] (siehe Abb. 3-1).



Abb. 3-1: Dreiecksprismatische Prüfkörper der Freilandexpositionsstudie des BMFT-Verbundprojektes, Standort Kempten im März 2017.

Dabei haben Freilandversuchsfelder gegenüber direkten Untersuchungen am Bauwerk nachstehende Vorteile [Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989; Brüggerhoff & Mirwald 1991]:

- Ausgangszustand und Zeitpunkt der Materialexposition sind bekannt
- fortschreitende Verwitterungsprozesse und Veränderungen an der Natursteinsubstanz können Vor-Ort oder im Labor zerstörend sowie zerstörungsfrei analysiert werden
- die Prüfung unterschiedlicher Steinschutzmittel und deren Auswirkungen auf ausgewählte Natursteinarten ist möglich, ohne originale Bausubstanz zu schädigen
- durch die Standortwahl können Einwirkungen gewisser Klima- und Umweltsituationen auf das Natursteinmaterial eingehend untersucht werden
- durch identische Rahmenbedingungen an den jeweiligen Standorten ist eine hohe Vergleichbarkeit der dort exponierten und getränkten Proben gewährleistet.

Somit stellen Freilandexpositionsfelder eine ideale Schnittstelle zwischen Laboruntersuchungen und objektbezogenen Analysen dar und bieten somit eine zuverlässige Datenbasis hinsichtlich der Eignung gewisser Steinschutzstoffe für geplante Instandsetzungsmaßnahmen an realen Natursteinobjekten [Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989]. Nach Doehne & Price [2010] ist dennoch eine lange Wartezeit mit den Freibewitterungsstudien verbunden und bis erste verwertbare Ergebnisse hinsichtlich des Langzeitverhaltens vorhanden sind, werden sich währenddessen unter Umständen neue Produkte am Markt etabliert haben. Allerdings sind Freilandexpositionsstudien die einzige

Möglichkeit, zuverlässige Informationen zur Alterung hydrophobierter Natursteinoberflächen unter realen Bewitterungsbedingungen zu erhalten. Ebenfalls können Fragestellungen, die sich in der Baudenkmalpflege zum Umgang mit Alhydrophobierungen ergeben, in einem wissenschaftlichen Rahmen aufgearbeitet werden.

Für diese Expositionsstudie wurden an sechs unterschiedlichen Standorten in Deutschland jeweils 10 verschiedene sedimentäre Steinsorten ausgelagert. Diese ausgewählten Sand- und Kalksteine stellen wichtige Denkmalgesteine dar [vgl. Grimm 1990] und finden sowohl innerhalb Deutschlands als auch international immer noch Verwendung. Ihre Auswahl für die Freilandexpositionsstudie orientierte sich an petrographischen sowie petrophysikalischen Aspekten [Mirwald 1986; Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989; Braun et al. 2020].

Pro Standort wurden zwischen Dezember 1986 und Mai 1987 von jeder Steinsorte jeweils 16 Natursteine mit einer dreiecksprismatischen Form ausgelagert (Abb. 3-2), von denen 14 mit unterschiedlichen Steinschutzstoffen (elf siliziumorganische Produkte (Tab. 3-4); drei Produkte auf Acrylatbasis) behandelt wurden und zwei Prismen als unbehandelte Referenzproben dienten. Die Rohblöcke der Freilandexponate haben ein Maß von etwa 30 x 28 x 14 cm, wobei spezielle Geometrien in den Prüfkörper mit eingearbeitet wurden, um bauwerksähnliche Zustände an den Objekten zu simulieren.

Die circa 8 cm tiefen, schräg angebrachten Bohrlöcher sollten zu einem langanhaltenden Feuchtigkeitsstau nach Regenereignissen führen und durch die Einkerbung auf der Unterseite sollte das Auskristallisieren von Salzen begünstigt werden. Um den Einfluss einer Gefügebearbeitung bzw. Vorschädigung auf die Verwitterungsintensität zu untersuchen, wurde eine Dachfläche eines unbehandelten Prismas scharriert [Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989]. Die so vordimensionierten bruchfrischen dreiecksprismatischen Proben wurden einerseits mit Hydrophobierungsmitteln auf siliziumorganischer Basis, andererseits mit Steinfestigern auf Acrylatbasis behandelt. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus auf den siliziumorganischen Steinschutzstoffen, weshalb die Acrylat-Systeme im weiteren Verlauf nicht weiter betrachtet werden.

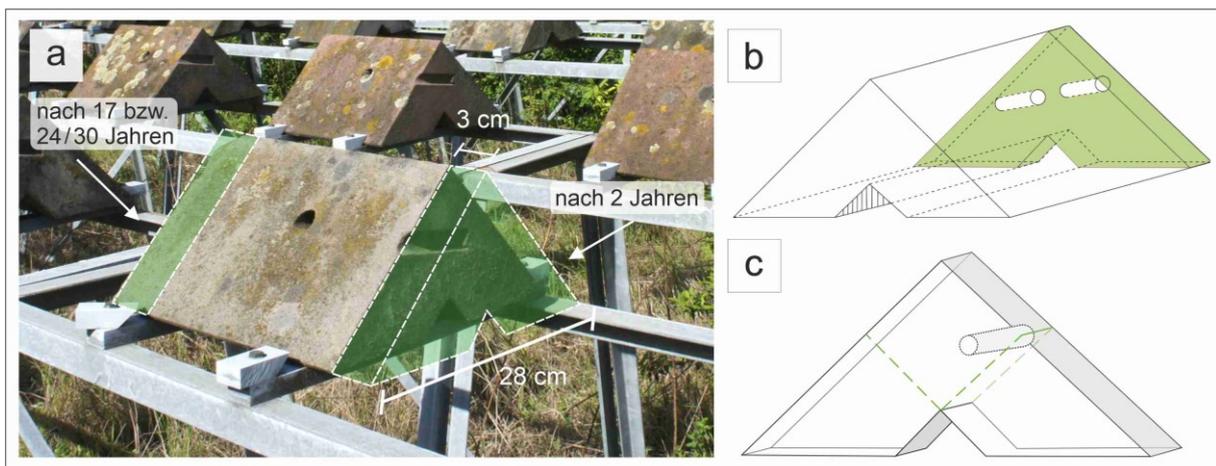


Abb. 3-2: (a) und (b): Dreiecksprismatischer Grundkörper mit speziellen Geometrien (Keil, Vertiefungen). Nach 2, 17 bzw. 24/30 Jahren wurde jeweils eine 3 cm dicke Scheibe (grün markiert) aus dem Prüfkörper herausgesägt (c).

Die Auswahl der siliziumorganischen Hydrophobierungsmittel erfolgte in Abstimmung mit den Vertretern der chemischen Industrie und umfasst die zu der Zeit marktüblichen und wichtigsten Verbindungsklassen der beiden Konservierungsmittelgruppen festigender und hydrophobierender Imprägnierungen. Aus einer Gesamtheit von 10 unterschiedlichen

Natursteinarten, die in der Freilandexpositionsstudie ausgelagert wurden (vgl. Mirwald [1986]), werden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen an drei Natursteintypen durchgeführt: dem Baumberger Sandstein, Schleieriether Sandstein und Obernkirchener Sandstein (Abb. 3-3). Informationen zu deren mineralogischen Zusammensetzung und petrophysikalischen Eigenschaften finden sich in Kapitel 3.2.



Abb. 3-3: Oberflächen von Baumberger (links), Schleieriether (Mitte) und Obernkirchener Sandstein (rechts).

Elf Probekörper dieser Steinsorten wurden mit unterschiedlichen siliziumorganischen Hydrophobierungsmitteln getränkt (siehe Tab. 3-4). Die bruchfrischen vordimensionierten und trockenen Proben wurden vorab gewogen und in eine Metallhalterung eingebaut (Abb. 3-4). Anschließend erfolgte die Tränkung im Flutverfahren, wobei die Proben langsam in einen Behälter eingetaucht wurden, bis sie vollständig mit der Flüssigkeit bedeckt waren. Nach einer Tränkungszeit von einer Minute wurden die Proben aus dem Behälter entnommen, abermals gewogen und zum Trocknen zunächst auf ein Gitter, anschließend auf eine Palette gestellt.

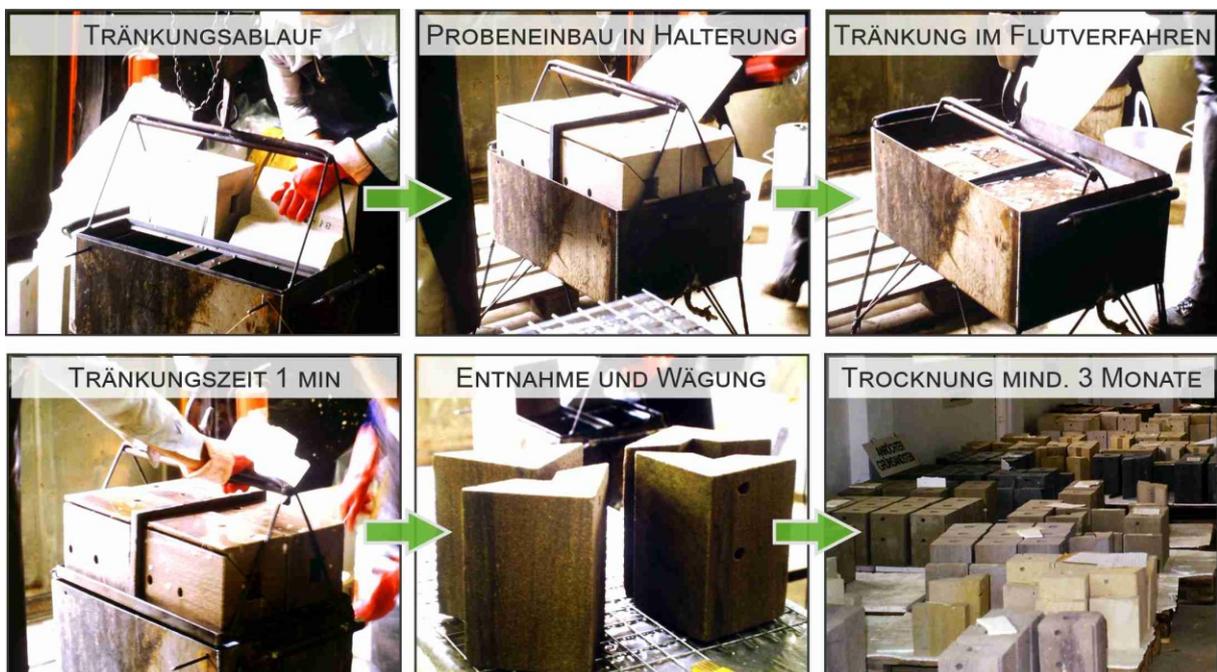


Abb. 3-4: Tränkungsablauf der Proben im August 1986 (Dia-Aufnahmen Hr. Brüggerhoff).

Nach einer Reaktions- und Aushärtezeit von mindestens drei Monaten, erfolgte die Auslagerung der Prismen auf drei Stationen in Nordrhein-Westfalen (Dortmund, Duisburg, Simmerath in der Eifel) sowie auf drei Stationen in Bayern (Nürnberg, München, Kempten)

(siehe Abb. 3-5). Zusätzlich wurde von jeder Steinsorte ein vollständiger Probensatz für die gesamte Projektlaufzeit in einem Archiv in Bochum deponiert. Diese können somit als unbewitterte Referenzproben herangezogen werden.



Abb. 3-5: Zeitlicher Verlauf der Freilandexposition mit Angabe der Probenentnahme Zeitpunkte und dem Beginn der weiterführenden Untersuchungen.

Nach einer Expositionszeit von 2 Jahren (1989) wurde von allen Probekörpern eine Seitenfläche in einer Stärke von circa 3 cm abgetrennt und im Lager archiviert (siehe Abb. 3-5). Die Schnittfläche am Prisma wurde mit Epoxidharz versiegelt. Im Zuge weiterer Untersuchungen erfolgte nach 17 Jahren (2003) eine teilweise Beprobung, mit der Entnahme der anderen Seitenfläche (vgl. Abb. 3-2). Dies betraf die Proben des Baumberger, Schleerither und Obernkirchener Sandsteins des Standortes Duisburg, getränkt mit Hydrophobierungsmittel 1, 2 und 6. Am Standort Eifel wurde zusätzlich vom Obernkirchener Sandstein Material der mit Hydrophobierungsmittel 1 und 2 getränkten Proben entnommen (Mittel-Kodierung, siehe Tab. 3-4). Die zugehörigen Prismen wurden ebenfalls archiviert und nicht mehr ausgelagert. Nach 24 Jahren Freibewitterung wurden 2010 die Standorte in NRW komplett abgebaut und die Prismen im Lager deponiert. 2017 erfolgte nach 30 Jahren Freilandexposition der Rückbau und die Einlagerung der Probekörper an den bayerischen Standorten. Das Material aus dieser großangelegten Freilandexpositionsstudie stellt die Datenbasis für nachfolgend beschriebene Untersuchungen dar.

### 3.1.2 Parametrischer Analysen-Ansatz zur Ermittlung der Wirksamkeit und Langzeitbeständigkeit hydrophobierender Imprägnierungen

Das Flussdiagramm in Abb. 3-6 zeigt den, zur Ermittlung der Wirksamkeit und Langzeitbeständigkeit hydrophobierender Imprägnierungen, konzipierten multiparametrischen Analysen-Ansatz, bestehend aus zerstörungsarmen und zerstörungsfreien Untersuchungen. Dieser Ansatz wurde bewusst gewählt, um auch unter denkmalpflegerischen Gesichtspunkten ein Bewertungsschema zu entwickeln, welches nahezu zerstörungsfrei für die Klassifikation und Bewertung von Alhydrophobierungen herangezogen werden kann und eine mögliche Analyse direkt Vor-Ort am Objekt zulässt.

Für die Bewertung von Ausmaß und Einfluss der natürlichen Verwitterung erfolgt zunächst an den hydrophobierten und langzeitbewitterten Scheiben eine Be- und Zustandsbeschreibung mittels Schadenskartierung, Fotodokumentation und Farbmessungen. Zudem werden Informationen zur Situation an den Expositionsstandorten, wie Ausrichtung der Prismen und klimatische Rahmenbedingungen vor Ort, erfasst. Anschließend folgt die Probenpräparation, mit einer Segmentierung der Proben in drei Teile, welche im Folgenden mit Probenstück 1 - 3 bezeichnet werden (siehe Abb. 3-7). Dies erlaubt diverse Untersuchungen parallel durchführen zu können, mit einem maximal möglichem Erkenntnisgewinn bei limitierter Probenanzahl. Für die Ermittlung der Wirkungsweise der applizierten Hydrophobierungsmittel werden an Probenstück 3 Messungen der kapillaren Wasseraufnahme sowie der Wasserabsorption unter

Niederdruck durchgeführt. Um die Diffusionsoffenheit hydrophobierter und langzeitbewitterter Proben zu bestimmen, erfolgen an Probenstück 2 Wasserdampfdiffusionsmessungen (Abb. 3-7). Diese Prüfverfahren orientieren sich an den Normen zur Erhaltung des kulturellen Erbes.

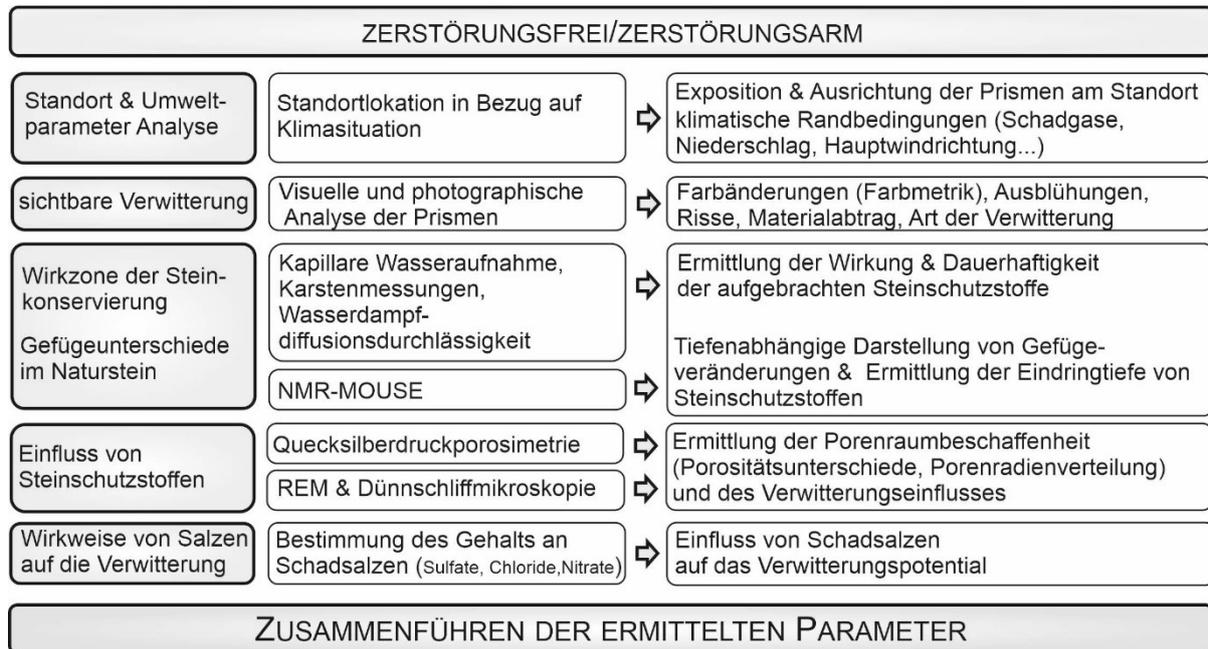


Abb. 3-6: Multiparametrischer Ansatz zur Ermittlung der Langzeitwirkung von siliziumorganischen Steinschutzstoffen.

Der Hauptfokus liegt auf den zerstörungsfreien NMR-Messungen, durchgeführt an Probenstück 1. Drei unterschiedliche Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt:

- Saugversuche an trockenen Proben, um die hydrophobe Wirkung unter einer temporären Wasserbelastung zu ermitteln
- Tiefenprofile an wassergesättigten Proben, um die Eindringtiefe, Verteilung und den Wirkungsbereich der Hydrophobierung zu bestimmen
- Messungen in einer Tiefe, um exakt innerhalb der hydrophoben Schicht die wasserabweisende Wirkung unter kurzzeitiger Wasserbeanspruchung zu prüfen.

Ergänzend zur Bestimmung der Eindringtiefe mittels NMR-Technik wird die sichtbare Eindringtiefe händisch mittels Messschieber gemessen. Zur Klärung gewisser Fragestellungen erfolgen zusätzlich an speziell ausgewählten Probenstücken Quecksilberdruckporosimetrie Messungen, röntgendiffraktometrische und photometrische Analysen, sowie rasterelektronenmikroskopische und dünnschliffmikroskopische Untersuchungen. Die erhobenen Daten fließen in ein Bewertungsschema ein, um das Schadenspotential durch eine Langzeitbewitterung zu prüfen, sowie die Dauerwirksamkeit einzelner Hydrophobierungsmittel zu bewerten. Weiterführend kann mit dieser neu generierten Datenbasis anhand der Art und Zusammensetzung des Natursteins die Eignung für die Applikation mit siliziumorganischen Steinschutzstoffen evaluiert werden.

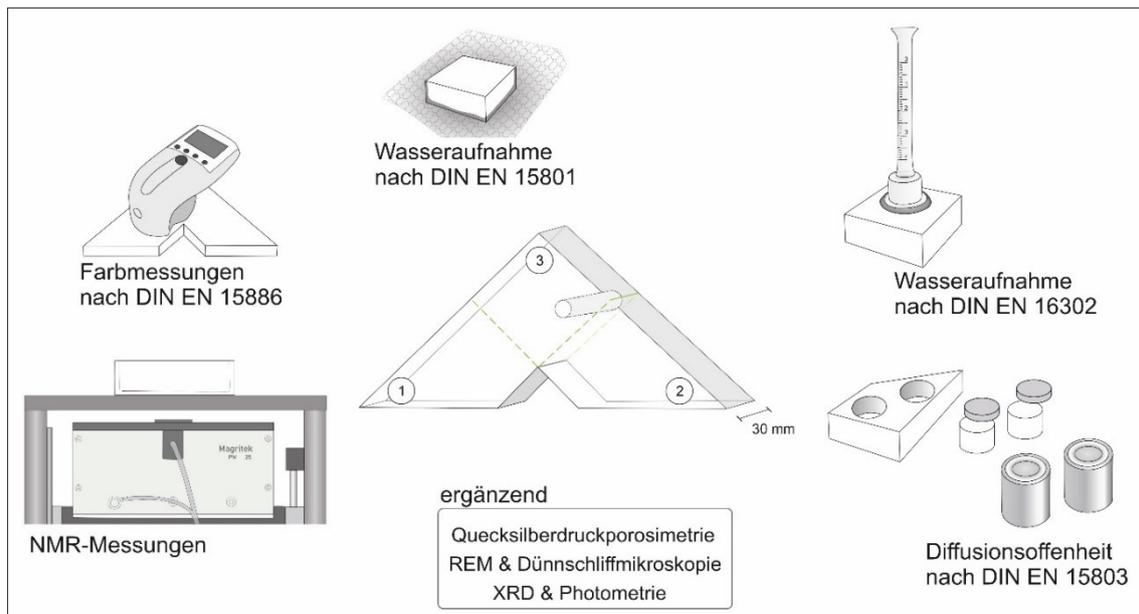


Abb. 3-7: Multiparametrischer Ansatz zur Prüfung der Langzeitwirkung von Steinschutzstoffen.

## 3.2 Probenmaterial

### 3.2.1 Baumberger Sandstein

Seit dem Mittelalter findet der Baumberger Sandstein aufgrund seiner leichten Verarbeitbarkeit Anwendung als Bau- und Bildhauerstein. Er wird in Nordrhein-Westfalen westlich von Münster, in der Nähe von Havixbeck am nördlichen Rand der Baumberge gewonnen. Genutzt wird er vor allem für die Erstellung von Skulpturen und Bauornamentik aber auch für tragendes Mauerwerk in Form von Bruch- oder Quadersteinen [Hafner 1988]. Heutzutage wird er im Außenbereich vornehmlich für Restaurierungsarbeiten in der Denkmalpflege herangezogen, sowie im Neubaubereich für Eckverzierungen am Mauerwerk. Verwendung fand der Baumberger Sandstein vor allem in der Region und prägt dort nicht nur die Gemeinde Havixbeck (Abb. 3-8), sondern beispielsweise auch das Stadtbild von Münster, dessen Rathaus mit angrenzenden Gebäuden damit versehen wurde. Zudem ist er am St. Paulus Dom in Münster, am Dom in Xanten oder auch am Kölner Dom zu finden.

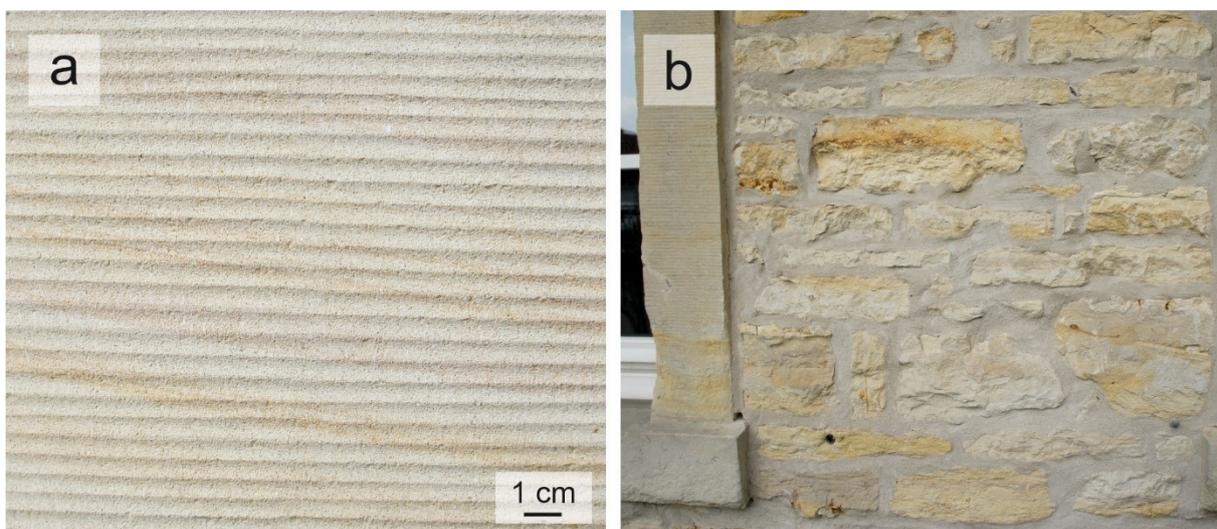


Abb. 3-8: Baumberger Sandstein und dessen Verwendung am Bauwerk. (a): Scharrierte Oberfläche einer Fensterlaibung. (b): Mauerwerk aus Baumberger Sandstein, Havixbeck.

Der Baumberger Sandstein, welcher aus der Oberkreidezeit, dem Oberen Campan stammt und circa 70 Millionen Jahre alt ist, ist ein glaukonitführender, sandiger, feinkörniger und feinporiger Kalkstein mit einer kalkig-tonigen Bindung [Kettelhack 1993; Visser & Mirwald 1998; Grimm 1990] (Abb. 3-9). Die Matrix besteht aus feinkristallinem Calcit und Tonmineralen, die zusammen ein schwach verfestigtes mikroporöses Gefüge aufbauen, in welchem die Komponenten „schwimmen“. Nach Folk [1962] kann der Baumberger Sandstein als Biomikrit, nach Dunham [1962] als Wackestone klassifiziert werden. Das Material aus der Paol-Schicht, welches im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, weist insgesamt eine weitgehend ungeschichtete und homogene Struktur auf. Dünnschliffmikroskopisch betrachtet (Abb. 3-9) besteht es zu circa 55 % aus Calcit, vornehmlich Fossilbruchstücken (Echinodermenreste, Foraminiferen, Muschel-, Korallenbruchstücke, Schwammreste), beinhaltet circa 25 % Quarz (Sand und Siltkorngröße) und zu circa 5 % Tonminerale (Illit, Montmorillonit, Kaolinit). Außerdem kann das Gestein bis zu 15 % Glaukonit beinhalten, welches häufig bräunlich oxidiert ist. Diese im Dünnschliff als opake Minerale in Erscheinung tretenden Eisen-(Hydr)oxide stellen nach Grimm [1990] Umwandlungsprodukte zu Goethit (FeOOH) dar, wodurch der Baumberger Sandstein seine typisch hellbeige - bräunliche Farbe erhält (5 Y 7/2).

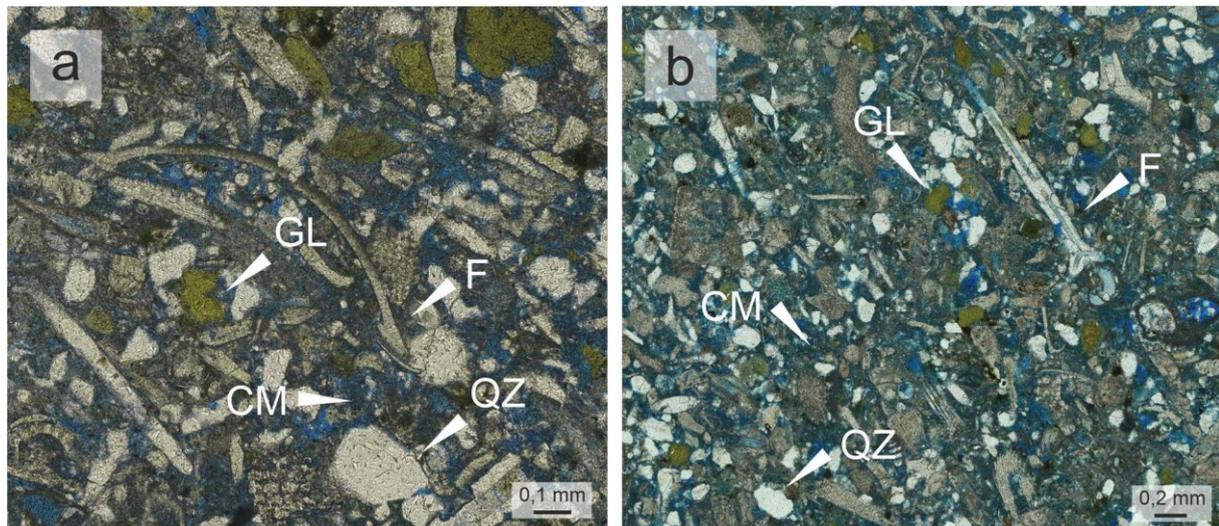


Abb. 3-9: (a, b): Mineralogischer Aufbau von Baumberger Sandstein: zu sehen sind Fossilbruchstücke (F), Quarzkörner (QZ) und Glaukonit (GL), die in einer kalkig-tonigen Matrix (CM) eingebettet vorliegen, im einfach polarisierten Licht.

Nach Tab. 3-1 hat der Baumberger Sandstein eine Porosität von 18 - 24 % und eine Rohdichte zwischen 2,10 - 2,18 g/cm<sup>3</sup>, wobei ein Großteil der feinen Porenräume in der Matrix vorliegt. Er besitzt vor allem Porenradien im Mikro- und Kapillarporenbereich, mit einem Median im Bereich von 0,2 - 0,5 µm von 12 Vol. % [Visser & Mirwald 1998]. Durch sein hohes Mikroporenvolumen zeigt er eine hohe Feuchtespeicherkapazität, welche sowohl die chemische Reaktivität im Gestein als auch die feuchtebedingte Verwitterung fördert [Scholten et al. 1991]. Seine hohe Porosität und sehr reaktive innere Oberfläche können zu einer übermäßigen Feuchteabsorption führen, weshalb im hohen Maße Wasser hygroskopisch aufgenommen und an die Porenwände anlagert werden kann. Zudem kann durch seinen hohen Anteil an quellfähigen Tonmineralen das kapillar aufgenommene Wasser in die Zwischenschichten eingelagert werden und so zu Quellprozessen im Gestein führen [Visser & Mirwald 1998]. Dies zeigt sich auch an den Messergebnissen der hygrischen Dehnung, wo Werte bis 0,35 mm/m ermittelt wurden (Tab. 3-1). Bezüglich der Wasseraufnahmekapazität nach 1 Stunde Messzeit konnte beim Baumberger Sandstein ein w-Wert von 1,84 kg/m<sup>2</sup>·h

sowie bei der Wasseraufnahmemessung nach Karsten ein Wert von 0,36 ml/cm<sup>2</sup> für eine unbehandelte Lagerprobe ermittelt werden.

Tab. 3-1: Gesteinstechnische Eigenschaften des Baumberger Sandsteins, erhoben im Rahmen der Arbeit (grün markiert), verglichen mit Datensätzen aus diversen Literaturangaben.

Parameter	Einheit	TUD	Grimm [2018]	Visser & Mirwald [1998]	Scholten et al. [1991]	Mirwald & Zallmanzig [1989]
Reindichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,73	2,53 - 2,70	2,62		
Rohdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,17	2,12 - 2,18	2,09		2,1
Porosität	[%]	20,34	18,10 - 19,08	20,5 (±3,5)	22,65 - 24,24	20,0
durchschnittlicher Porenradius	[µm]	0,50		0,25 - 0,40	0,39 - 0,47	
spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /g]	3,60	9,23	10,50 (±2,8)		8,0 - 13,0
Luftpermeabilität	[mD]		0,34			
Wasseraufnahmekoeffizient	[kg/m <sup>2</sup> √h]	1,84		2,5		2,5
Wasseraufnahme nach Karsten (1h)	[ml/cm <sup>2</sup> ]	0,36				
Wasseraufnahme atm.	[Gew. %]		6,3 - 8,0			
Wasserdampfdiffusionswiderstand	[-]	23,20		14		
hygrische Dehnung (parallel Schichtung)	[mm/m]			0,10 - 0,15		0,35
Druckfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]		36 - 65	50 (±5)		

Hinsichtlich auftretender Verwitterungsschäden am Baumberger Sandstein (vgl. Abb. 3-10) haben Untersuchungen von Scholten et al. [1991] gezeigt, dass die an der Materialoberfläche ausgebildeten schwarzen Krusten hauptsächlich aus Gips (CaSO<sub>4</sub> x 2H<sub>2</sub>O) bestehen (vgl. Kapitel 2.1.2.2). Je nach Art und Intensität der Verwitterung bilden sich direkt unterhalb dieser Krusten oberflächenparallele Risse aus, welche zu einer Verbundstörung zwischen Oberflächenzone und intakter Gesteinssubstanz und letztendlich zu einer Gefügebrauchung (Mürbezone, Gesteinszerfall) führen können. Dies konnte auch an den in dieser Arbeit untersuchten Proben festgestellt werden [vgl. Braun et al. 2020].

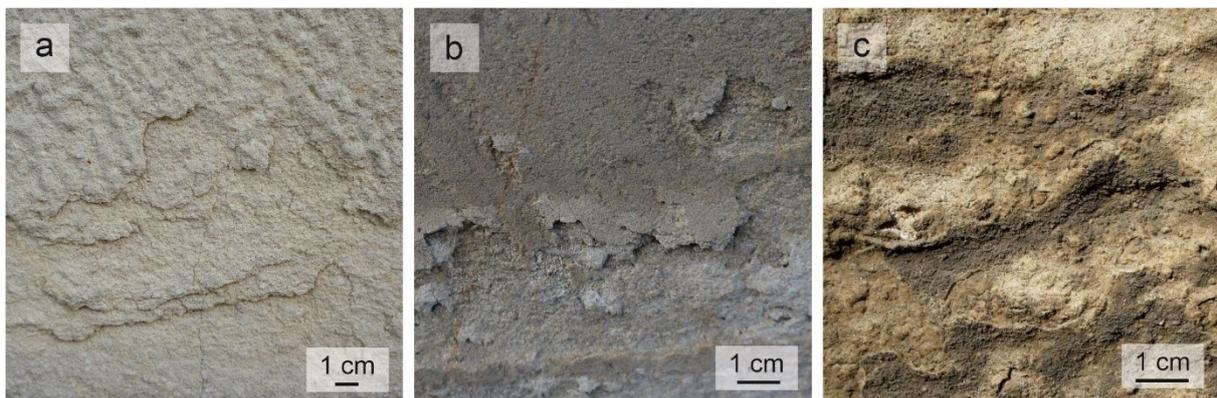


Abb. 3-10: Verwitterungsschäden am Baumberger Sandstein: Abschuppen (a), Schalenbildung (b), schwarze Krusten (c).

Als zusätzliche Schadensformen treten neben den schwarzen Krusten, Salzausblühungen (v.a. Gips) (Abb. 3-10c), Abschalungen bis in den mm-Bereich (Abb. 3-10a), Aufrauung, Absanden, Auslaugung und Abschuppung an der Materialoberfläche auf (Abb. 3-10b). Insgesamt ist der Baumberger Sandstein als mäßig bis schlecht verwitterungsresistent einzustufen [vgl. Brüggerhoff & Mirwald 1991; Grimm 1990].

### 3.2.2 Schleieriether Sandstein

Der Schleieriether Sandstein, auch Grüner Mainsandstein genannt, ist ein Lettenkohlenkeuper, der im Ladinium (242 - 237 Mio. Jahre) abgelagert wurde. Dieser Keupersandstein wird heute noch westlich von Schweinfurt in der Gemeinde Schleierieth in Bayern abgebaut. Lokal findet er als Baustein für tragendes Mauerwerk Verwendung, wird aber auch aufgrund seiner leichten Bearbeitbarkeit für die Gestaltung aufwendiger Bauzier (Abb. 3-11) sowie für Bildhauerei und Restaurierungsarbeiten genutzt. Überregional ist er an der Würzburger Residenz oder der St. Jakobskirche in Rothenburg ob der Tauber zu finden [vgl. Grimm 1990].



Abb. 3-11: Verwendung des Schleieriether Sandsteins am Bauwerk, für die Gestaltung eines Eingangsbereiches (a), sowie die Nutzung als Baustein für Mauerwerk mit unterschiedlicher Oberflächenbearbeitung (b), Schleierieth.

Der Schleieriether Sandstein kann als feinsandiger, feinporiger, mäßig bis schlecht sortierter olivfarbener (5Y 7/2) Sandstein bezeichnet werden. Als Komponenten lassen sich Quarz (65 %), Gesteinsbruchstücke (20 %), Feldspäte (5 %), Muskovit (10 %), sowie opake Minerale (Eisen-(Hydr)oxid) finden (Abb. 3-12). Die Bindung ist tonig-chloritisch ausgebildet, wobei die Chlorite zumeist als Chloritrasen um die einzelnen Körner vorliegen und so zu einer indirekten Kornbindung führen. Zudem erfolgt die Kornbindung über Korn-zu-Korn Kontakte und Längskontakte (Abb. 3-12). Eine leichte Einregelung der Komponenten lässt sich ebenfalls feststellen. Nach McBride [1963] kann der Schleieriether Sandstein als Litharenith angesprochen werden [vgl. Demarco et al. 2007; Ruedrich et al. 2011; Stück et al. 2013].

Die petrophysikalischen Eigenschaften des Schleieriether Sandsteins können Tab. 3-2 entnommen werden. Mit einer Gesamtporosität zwischen 14 - 19 %, sowie einer Rohdichte von 2,15 - 2,30 g/cm<sup>3</sup> konnte ein w-Wert von 2,17 kg/m<sup>2</sup>√h sowie mittels Karstenmessungen eine Wasseraufnahme von 0,40 ml/cm<sup>2</sup> und ein Wasserdampfdiffusionswiderstand von 23 ermittelt werden. Die Druckfestigkeit liegt zwischen 63 - 84 N/mm<sup>2</sup> [Demarco et al. 2007; Ruedrich et al. 2011; Stück et al. 2013]. Messungen zur hygrischen Dehnung zeigten Werte zwischen 0,56 - 0,98 mm/m, wodurch der tonig gebundene Schleieriether Sandstein ein hohes Maß an quellfähigen Eigenschaften besitzt sowie die Neigung zur ausgeprägten Schalenbildung (vgl. Abb. 3-13b, c).

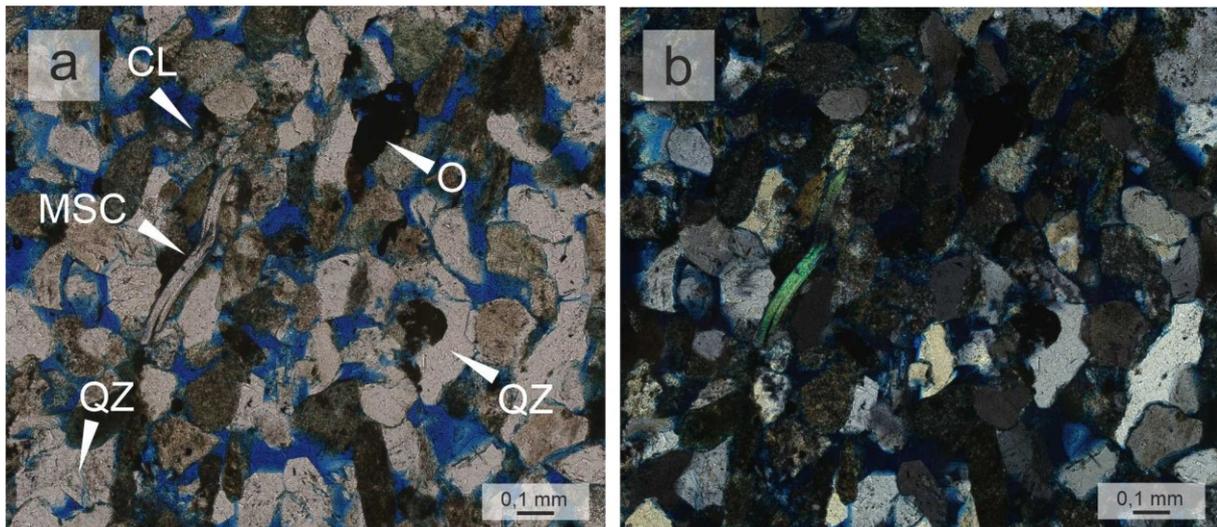


Abb. 3-12: Mineralogische Zusammensetzung des Schleeriether Sandsteins, bestehend aus Quarzkörnern (QZ), Muskovitplättchen (MSC), opaken Mineralen (O) und chloritischen Kornüberzügen (CL). Die Kornbindung erfolgt vor allem über Längskontakte. Der blau eingefärbte Porenraum ist gut zu erkennen. Im einfach polarisierten Licht (a) und mit gekreuzten Polarisatoren (b).

Tab. 3-2: Gesteinstechnische Eigenschaften des Schleeriether Sandsteins, erhoben im Rahmen der Arbeit (grün markiert), verglichen mit Datensätzen aus diversen Literaturangaben.

Parameter	Einheit	TUD	Grimm [2018]	Stück et al. [2013]	Ruedrich et al. [2011]	Demarco et al. [2007]
Reindichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,64	2,72		2,70	
Rohdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,15	2,29		2,30	2,30
Porosität	[%]	18,72	15,0 - 15,70	15,26	14,95	14,14
durchschnittlicher Porenradius	[µm]	4,07			0,11	
spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /g]	3,80	5,78			
Luftpermeabilität	[mD]		0,20			0,5 - 0,3
Wasseraufnahmekoeffizient	[kg/m <sup>2</sup> ·h]	2,17		2,01	1,8 - 1,9	
Wasseraufnahme nach Karsten (1h)	[ml/cm <sup>2</sup> ]	0,40				
Wasseraufnahme atm.	[Gew. %]		5,1 - 6,0			
Wasserdampfdiffusionswiderstand	[-]	23,47			22 - 26	
hygrische Dehnung (parallel s)	[mm/m]			0,98		0,56 - 0,83
Druckfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]		74	55	57 - 63	69,3 - 84,4

Insgesamt zeigt der Schleeriether Sandstein eine mäßige Verwitterungsresistenz [vgl. Grimm 1990]. An der bewitterten Oberfläche können Verdunkelungen (schwarze Krustenbildung, siehe Abb. 3-13a), Absanden und Abschuppungen einzelner Partien sowie Schalenbildung vorgefunden werden (Abb. 3-13b). Die Schalenbildung findet nicht nur direkt an der Oberfläche statt, sondern kann sich auch parallel dazu einige cm in die Tiefe fortführen (Abb. 3-13c). Zudem sind auch Salzbildung, v.a. im Sockelbereich, als Verwitterungserscheinungen zu nennen (Abb. 3-11a).

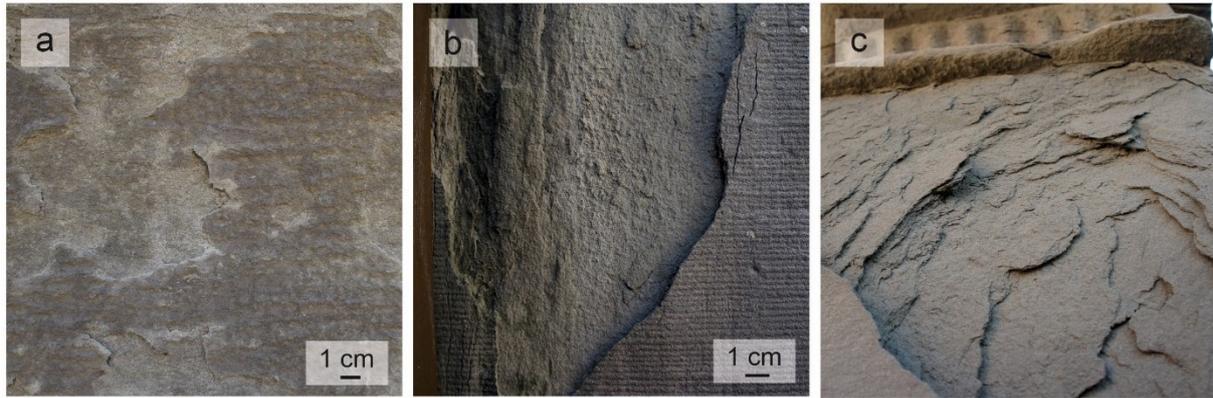


Abb. 3-13: Verschiedene Verwitterungsschäden an den Oberflächen des Schleeriether Sandsteins, mit schwarzer Krustenbildung und Abschuppung (a), Schalenbildung und aufgelockertes Gefüge (b), Aufblättern der Schalen in die Tiefe des Werksteins (c).

### 3.2.3 Obernkirchener Sandstein

Der Obernkirchener Sandstein, oftmals auch Bremer Sandstein genannt, stammt aus der Zeit der Unterkreide (Bückeberg-Formation, mittleres Berriasium) und besitzt ein Alter von etwa 125 Mio. Jahren. Seit dem Mittelalter wird dieser feinsandige, beige-ockerfarbene bis hellgraue Naturstein, mit seiner charakteristischen Eisenbänderung bei Obernkirchen in Niedersachsen abgebaut (Abb. 3-14a). Genutzt wird er als Baustein sowohl für Sakral- und Profanbauten als auch für tragendes Mauerwerk (Abb. 3-14b). Heutzutage findet er vermehrt in Form von Fassadenplatten Einsatz für den Bereich der Fassadengestaltung. Verbaut wurde der Obernkirchener Sandstein beispielsweise im Bremer Rathaus oder am Kölner Dom. Auch International wurde er als Werkstein verwendet, z.B. in den Niederlanden am Königlichen Palast in Amsterdam, in Dänemark am Schloss Frederiksborg in Kopenhagen oder in Norwegen am Nationaltheater in Oslo.

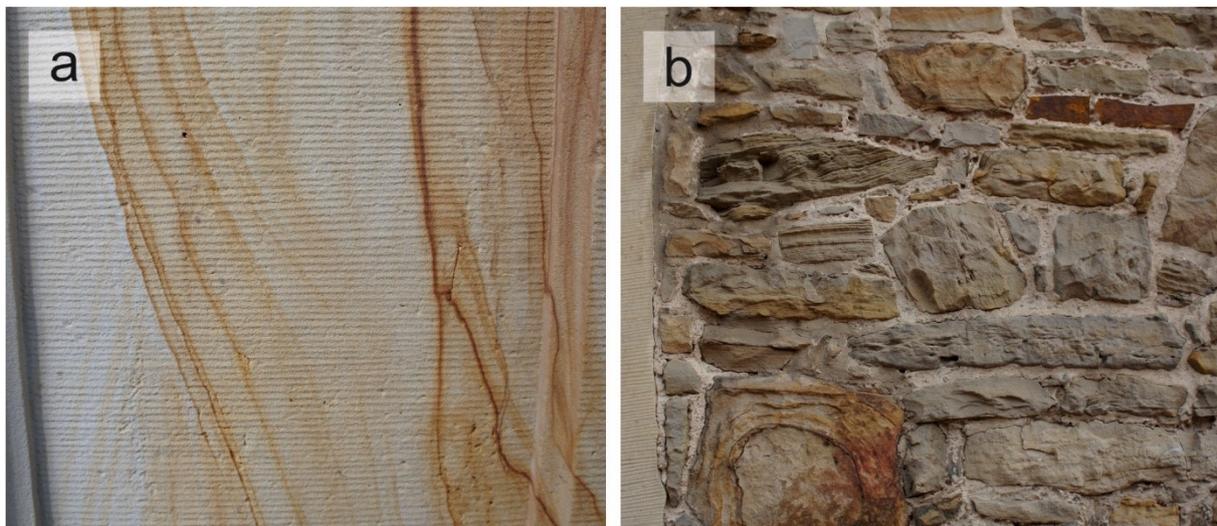


Abb. 3-14: Einsatzbeispiele von Obernkirchener Sandstein am Objekt. (a): Scharrierter Werkstein an einem Hauseingang. (b): Verwendung als Bruchstein für ein Zyklopenmauerwerk, Obernkirchen.

Der Obernkirchener Sandstein ist ein beige bis ockerfarbener feinsandiger (5 Y 8/1 - 5 Y 7/2), gut sortierter, homogener Quarzsandstein. Hinsichtlich seiner mineralogischen Zusammensetzung besteht er zu circa 85 % aus Quarz, 10 % Gesteinsbruchstücken (Polyquarz) und 5 % Muskovit. Untergeordnet sind opake Minerale (Eisen-(Hydr)oxide), in den Poren oder als leichte Kornüberzüge, und Schwerminerale (Rutil, Zirkon, Turmalin) im

Dünnschliff zu finden. Kaolinit tritt zudem als Porenraumfüllung auf. Das Gefüge ist korngestützt, wobei vor allem die Bindung über Korn-zu-Korn, suturierte Kornkontakte und über Quarzanwachssäume erfolgt (Abb. 3-15). Nach McBride [1963] kann der Obernkirchener Sandstein als Quarzarenit angesprochen werden.

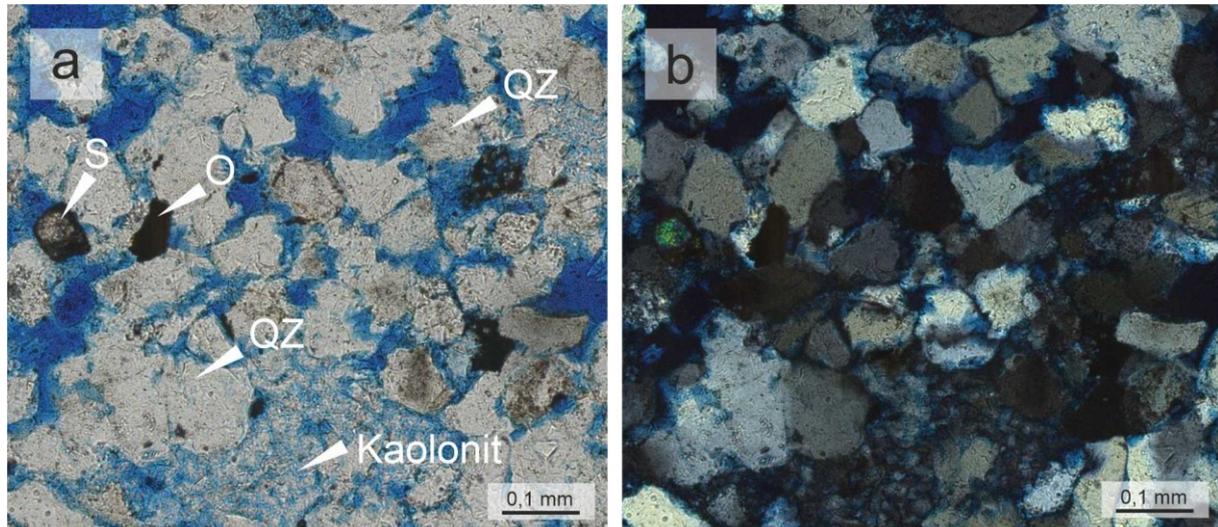


Abb. 3-15: Mineralogische Zusammensetzung des Obernkirchener Sandsteins: gerundete gut sortierte Quarze (QZ), die v.a. über suturierte Kornkontakte miteinander verbunden sind, bauen das Gesteinsgefüge auf. Es lassen sich Schwerminerale (S) und opake Minerale (O) finden. Kaolinit ist als Porenraumfüllung zu erkennen, im einfach polarisierten Licht (a) und mit gekreuzten Polarisatoren (b).

Hinsichtlich seiner petrophysikalischen Eigenschaften (Tab. 3-3) besitzt der Obernkirchener Sandstein eine Rohdichte zwischen 2,02 - 2,26 g/cm<sup>3</sup>, mit Schwankungen in der Gesamtporosität zwischen 10 - 26 %. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben besaßen gleichbleibende Porositätswerte um circa 20 %.

Tab. 3-3: Gesteinstechnische Eigenschaften des Obernkirchener Sandsteins, erhoben im Rahmen der Arbeit (grün markiert), verglichen mit Datensätzen aus diversen Literaturangaben.

Parameter	Einheit	TUD	Grimm [2018]	Ruedrich et al. [2011]	Demarco et al. [2007]	Mirwald & Brüggerhoff [1995]
Reindichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,71	2,64 - 2,67	2,65		2,66
Rohdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	2,16	2,11 - 2,26	2,12	2,02	2,18
Porosität	[%]	20,18	9,60 - 20,60	19,9	26,43	19,0
durchschnittlicher Porenradius	[µm]	3,40		2,01		2,2
spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /g]	0,85				2,7
Luftpermeabilität	[mD]		28,4		72,5 - 125	
Wasseraufnahmekoeffizient	[kg/m <sup>2</sup> √h]	1,38		2,6 - 2,9		2,24
Wasseraufnahme nach Karsten (1h)	[ml/cm <sup>2</sup> ]	0,26				
Wasseraufnahme atm.	[Gew. %]		2,90 - 5,26			
Wasserdampfdiffusionswiderstand	[-]	25,31		18 - 21		
hygrische Dehnung (parallel s)	[mm/m]		0,09 - 0,26		0,1 - 0,16	0,1 (±0,02)
Druckfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]		60 - 135	60 - 78	55,6 - 64,4	

Die ermittelten w-Werte einer unbehandelten Lagerprobe liegen bei 1,38 kg/m<sup>2</sup>√h, nach Karsten konnte ein Wasseraufnahmewert von 0,26 ml/cm<sup>2</sup> ermittelt werden. Die erhobenen

Messergebnisse zur Druckfestigkeit liegen zwischen 55 - 125 N/mm<sup>2</sup>. Im Gegensatz zum Baumberger und Schleierthaler Sandstein zeigt er geringere Werte in der hygrischen Dehnung, mit einem Maximalwert von 0,26 mm/m [Mirwald & Brüggerhoff 1995; Demarco et al. 2007; Ruedrich et al. 2011; Grimm 2018].

Generell kann der Obernkirchener Sandstein als gut bis sehr gut verwitterungsbeständig bezeichnet werden. Als Hauptverwitterungserscheinungen treten schwarze Krusten (Patina, siehe Abb. 3-16a) [vgl. Nijland et al. 2003] und Abplatzungen auf. In witterungsgeschützten Bereichen sind Schalenbildung sowie Aufschuppung (Abb. 3-16b) und biogene Besiedlung der Oberflächen zu nennen (Abb. 3-16c).

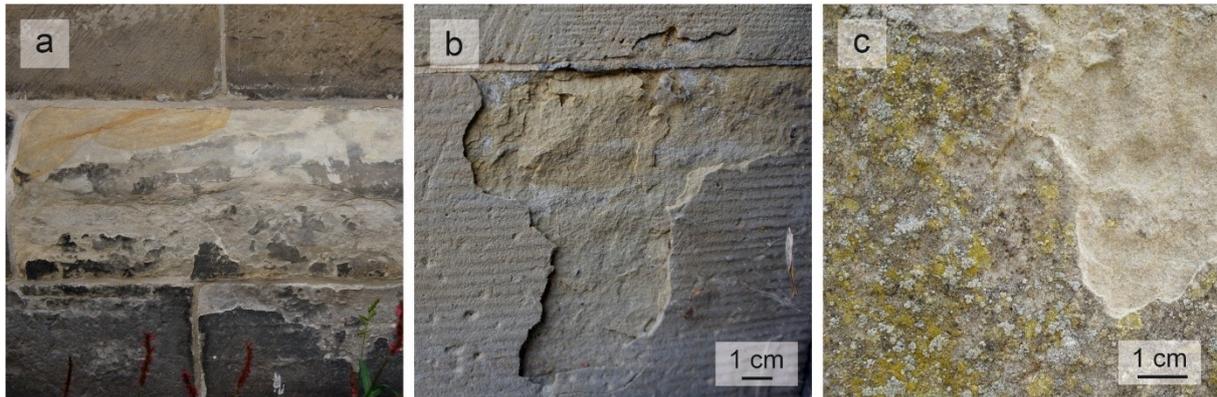


Abb. 3-16: Verwitterungserscheinungen am Obernkirchener Sandstein. (a): Bildung schwarzer Krusten, Gefüge darunter zermürbt und mehlt ab. (b): Schalenbildung mit Abplatzung. (c): Biogene Besiedlung der Oberfläche, abgeplatzte und aufgelockerte Bereiche.

### 3.2.4 Applizierte Hydrophobierungsmittel

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten siliziumorganischen Steinschutzstoffe sind in Tab. 3-4 gelistet. Eine ausführlichere Beschreibung ist Tab. 9-1 im Anhang zu entnehmen. Die applizierten Hydrophobierungsmittel unterscheiden sich hierbei in:

- der Art der siliziumorganischen Verbindung (Silan, Siloxan, Silikonharz)
- der Größe der Alkylgruppen (Methyl → Isooctyl)
- der Größe der Alkoxygruppen (Methoxy, Ethoxy)
- den Katalysatoren: Tetrabutylorthotitanat (Mittel 1, 2, 4), Zinn-Katalysator (Mittel 7, 9, 10)
- der Art der Lösemittel: Ethanol (Mittel 1, 2, 3, 4, 5), Benzin (Mittel 5, 6, 11), White Spirit (Mittel 7, 9, 10), Solvent Naphtha und Diacetonalkohol (Mittel 8)
- der Wirkstoffkonzentration (5 % → 75 %).

Mittel 1 - 4 gehören zur Gruppe der Silane, 5 - 10 zu den Siloxanen, mit Ausnahme von Mittel 8 sowie 11, welche den Silikonharzen zuzuordnen sind. Hinsichtlich der Wirkstoffkonzentration besitzt das Mittel 5 (Kombinationsprodukt aus Siloxan und KSE-Zusatz) den höchsten Gehalt mit 75 %, gefolgt von den Silanen (Mittel 1 - 4) mit circa 40 % (Tab. 9-1). Außerdem wurden vier Hydrophobierungsmittel mit einem Kieselsäureester Zusatz versehen (Mittel 3, 4, 5, 10).

Die Silanen Hydrophobierungsmittel mit der Kennnummer 1 - 4 unterscheiden sich bezüglich der Wirkstoffart (Mittel 1: Propyl-/ Octyltrimethoxysilan; Mittel 2 - 4: Isobutyltrimethoxysilan), des Wirkstoffgehaltes sowie der Verwendung von Katalysatoren (Mittel 1, 2, 4: Tetrabutylorthotitanat) in unterschiedlichen Konzentrationen oder der Verwendung von Zusätzen (Mittel 3, 4: Tetraethoxysilan).

Tab. 3-4: Verwendete siliziumorganische Hydrophobierungsmittel und deren Wirkstoffgehalt.

Kenn- nummer	Konservierungsmittel	Konservierungs- mittelgruppe
1	34% Propyl-/ 5% Octyltrimethoxysilan	Silan
2	35% Isobutyltrimethoxysilan	Silan
3	20% Isobutyltrimethoxysilan + 20% Tetraethoxysilanhydrolysat	Silan + KSE
4	20% Isobutyltrimethoxysilan + 20% Tetraethoxysilan	Silan + KSE
5	75% niedermolekulares Methylethoxysiloxan + Tetraethoxysilan	Siloxan + KSE
6	7,5% niedermolekulares Methylethoxysiloxan	Siloxan
7	6,7% oligomeres Methylethoxysiloxan	Siloxan
8	5% polymeres Methyl-/ Isooctylsiliconharz	Silikonharz
9	6,7% oligomeres Methyl-/ Isooctylmethoxysiloxan	Siloxan
10	8,3% oligomeres Methyl-/ Isooctylmethoxysiloxan + Kieselsäureester	Siloxan + KSE
11	8% polymeres Methylmethoxysiloxan	Silikonharz

### 3.3 Rahmenbedingungen an den Freibewitterungsstandorten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden zwischen 1986/1987 bis 2010 bzw. 2017 an sechs verschiedenen Standorten in Deutschland, die insgesamt ein mitteleuropäisches Klima abbilden, frei bewittert. Drei Standorte befanden sich in Nordrhein-Westfalen (Dortmund, Duisburg, Eifel, Tab. 3-5) und drei in Bayern (Nürnberg, München, Kempten, Tab. 3-6). Die Standortwahl orientierte sich an bestimmten klimatischen Gegebenheiten, welche extreme Klimasituationen in Kombination mit Immissionseinflüssen abbilden sollten. Ein wichtiges Kriterium war zu Beginn der Durchführung der Freibewitterungsstudie die unmittelbare Verfügbarkeit von amtlichen Messstationen [Brüggerhoff & Wagener-Lohse 1989; Mirwald & Brüggerhoff 1995]. Es konnten damit Werte zu Temperatur, rel. Feuchte, Niederschlagsmenge sowie Daten zu SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO Konzentrationen erfasst werden. Tab. 3-5 - Tab. 3-8 zeigen eine ausführliche Beschreibung der Rahmenbedingungen sowie die Auswertung der klimatischen Gegebenheiten an den jeweiligen Standorten, Abb. 3-17 ermöglicht die Einordnung der klimatischen Bedingungen in einen bundesweiten Rahmen.

Tab. 3-5: Rahmenbedingungen an den Standorten Dortmund, Duisburg und Simmerath/Eifel.

Parameter	Dortmund	Duisburg	Eifel
Abkürzung	<b>DO</b>	<b>DUI</b>	<b>EI</b>
Exposition [m ü. NHN]	122	17	582
Koordinaten	51°31'07.0"N 7°20'02.4"E	51°31'28.2"N 6°44'50.9"E	50°39'11.2"N 6°16'50.1"E
Anschrift	LWL-Industriemuseum Zeche Zollern  Grubenweg 5 44388 Dortmund	Grundschule Sternstraße  Sternstraße 76 47179 Duisburg	Gemarkung Lammersdorf  Flur 14, Flurstück 51 52152 Lammersdorf
Geographische Lage	Flach-/Hügelland	Flach-/Hügelland	Mittelgebirge
Standort	Fläche auf altem Industriegelände	Grünfläche auf Schulgelände	Fläche nahe Waldrand
Umfeld	Wohngebiet/ Industrie	Wohngebiet/ Schwerindustrie	Landwirtschaftliche Nutzflächen
Aufstellung der Prismen	02.12.1986	04.12.1986	06.05.1987
Abbau der Prismen	August 2010	August 2010	August 2010
Ausrichtung der Prismen	Nordnordwest-Südsüdost	Nord-Süd	Nordnordost-Südsüdwest

Die Aufstellung der Prismen erfolgte im Dezember 1986 (Eifel und München im Frühjahr 1987), wobei die Ausrichtung der Dachflächen der Prismen jeweils an die Gegebenheiten vor Ort angepasst werden mussten (Wechsel zwischen Nord-Süd und Ost-West). Zudem wurden die NRW-Standorte 2010, die bayerischen Standorte 2017 abgebaut, wodurch sich eine Gesamtexpositionszeit von 24 bzw. 30 Jahren ergibt. Die Standorte in den Großstädten DO, DUI, NBG und MUC zeichnen sich durch eine hohe Bevölkerungsdichte, ein hohes Verkehrsaufkommen sowie durch die direkte Nähe von Schwer-/Industrie-Gebieten aus. Demgegenüber befindet sich der Standort EI in Waldrandnähe und ist von landwirtschaftlichen Nutzflächen umgeben. Die nächstliegende Ortschaft ist die Gemeinde Lammersdorf/Simmerath, mit etwa 2400 Einwohnern. Der Expositionsstandort KE liegt auf dem Gelände der Stadtgärtnerei Kempten, direkt neben dem Fluss Iller, mit einer Probenexposition auf einem begrünten Dach in Nord-Süd Ausrichtung. Dieser Standort ist der höchst gelegene (664 m ü. NHN) und zeichnet sich durch eine geringe Bevölkerungsdichte (1089 Einwohner/km<sup>2</sup>) sowie die Nähe zu den Alpen aus.

Tab. 3-6: Rahmenbedingungen an den Standorten Nürnberg, München und Kempten.

Parameter	Nürnberg	München	Kempten
Abkürzung	<b>NBG</b>	<b>MUC</b>	<b>KE</b>
Exposition [m ü. NHN]	298	549	664
Koordinaten	49°27'52.2"N 11°01'33.1"E	48°05'57.2"N 11°31'17.3"E	47°43'57.5"N 10°18'58.6"E
Anschrift	Naturfreundehaus Nürnberg		Stadtgärtnerei Kempten
Geographische Lage	Adolf-Braun-Straße 40 90429 Nürnberg	Ratzinger Platz 81379 München	Weidacher Weg 41 87437 Kempten
Standort	Randlage Fränkische Alb	Alpenvorland	Alpenvorland
Umfeld	Fläche in Stadtrandlage	Grünfläche an Hauptverkehrsstraße	Gelände der Stadtgärtnerei (Dach)
Aufstellung der Prismen	Brachfläche in Industriegebiet	Innenstadt und verkehrsreich	Wohngebiet
Aufstellung der Prismen	11.12.1986	23.04.1987	09.12.1986
Abbau der Prismen	04.07.2017	05.07.2017	06.07.2017
Ausrichtung der Prismen	Nordwest-Südost	Ost-West	Nord-Süd

Hinsichtlich der klimatischen Gegebenheiten an den Standorten zeigt Abb. 3-17 (oben) die mittleren jährlichen Lufttemperaturwerte [°C] der letzten 100 Jahre für die 16 Bundesländer in Deutschland. Zu sehen ist an den Gebietsmittelwerten, dass unabhängig von der geographischen Lage innerhalb Deutschlands ein Temperaturanstieg über den gesamten Messzeitraum zu verzeichnen ist. Werden die Werte der Lufttemperatur und Jahresniederschläge für die Bundesländer NRW und BAY für den Zeitraum der Freibewitterung einzeln betrachtet (Abb. 3-17 Mitte und Unten), so lassen sich Jahresniederschlagsmengen zwischen 700 mm und 1100 mm (NRW) und 1200 mm (BAY) feststellen, was sich mit den Jahresniederschlagsmengen der einzelnen Expositionsstandorte aus Tab. 3-7 und Tab. 3-8 deckt.

Zu sehen ist zudem, dass in den ersten Jahren der Exposition bei etwa gleichbleibenden Niederschlagsmengen sowohl in NRW als auch in BAY ein Temperaturanstieg zu verzeichnen ist. Mit Ausnahme der Jahre 1991, 1993, 1996 und 2010 pendelt sich das jährliche Gebietsmittel der Lufttemperatur in NRW bei ca. 10°C, in BAY bei ca. 8°C ein. Diese Wertebereiche finden sich sowohl im Aufstellungsjahr der Prismen, also auch im Abbaujahr wieder.

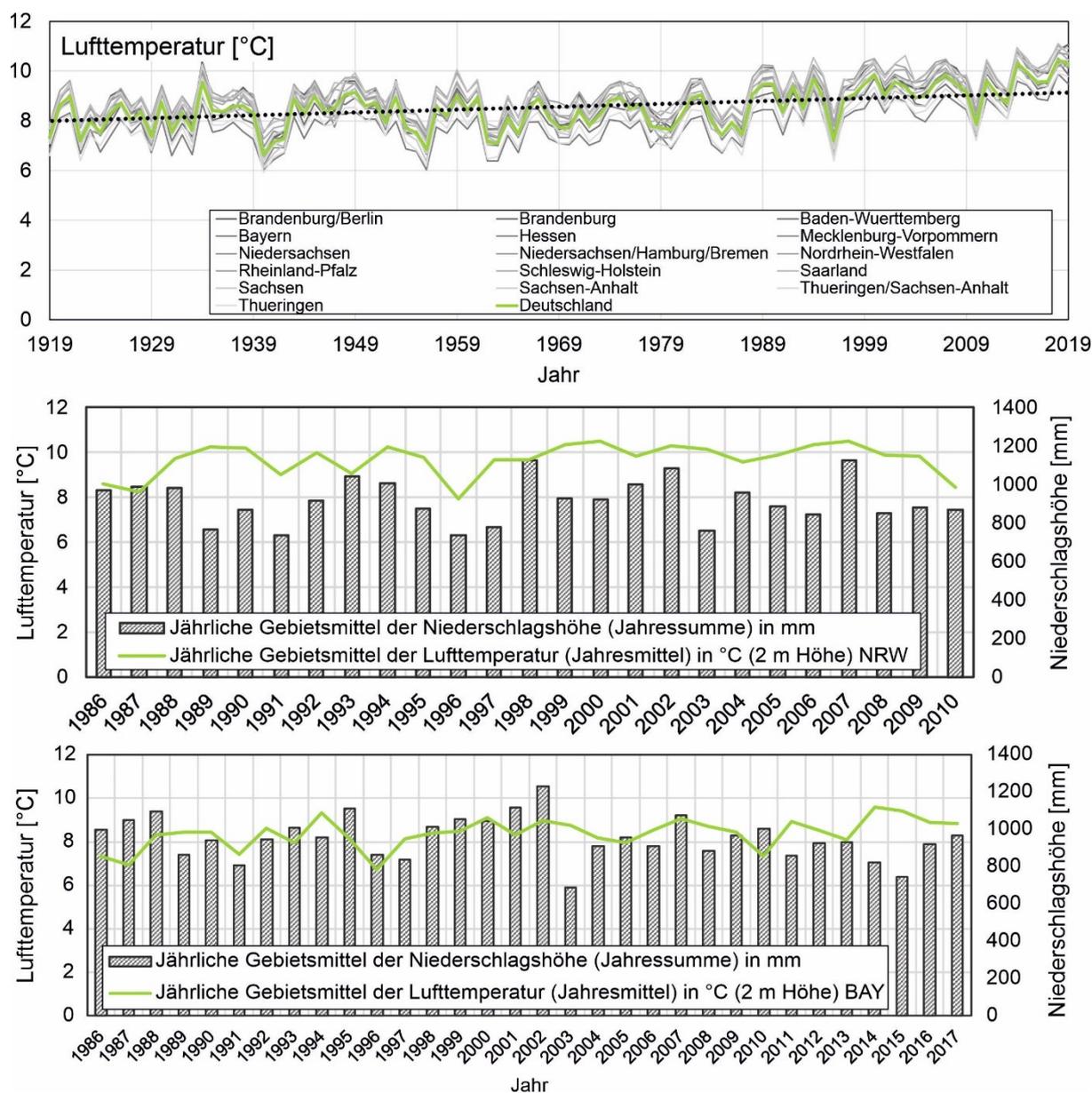


Abb. 3-17: Oben: Zeitreihe der jährlichen Gebietsmittel der Lufttemperatur [°C] der Bundesländer und für gesamt Deutschland von 1919 bis 2019. Mitte: Jährliche Gebietsmittel von Lufttemperatur [°C] und Niederschlagshöhe [mm] für Nordrhein-Westfalen (NRW) der Jahre 1986-2010. Unten: Jährliche Gebietsmittel von Lufttemperatur [°C] und Niederschlagshöhe [mm] für Bayern (BAY) der Jahre 1986-2017 (Datenquelle: Deutscher Wetterdienst ([https://opendata.dwd.de/climate\\_environment/CDC/](https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/)))

In Tab. 3-7 und Tab. 3-8 sind die Klimadaten aus den Jahren der Aufstellung (1986 und 1987) sowie des Rückbaus (2010 und 2017) gelistet. Es handelt sich um Jahresmittelwerte, die sich aus stündlichen Werten (Temperatur, rel. Feuchte, Immissionswerte) bzw. Tagesmittelwerten (Niederschlag) bilden. Die farbige Kodierung gibt die Datenherkunft an (siehe Quelle in Tab. 3-8). Zu sehen ist, dass im Jahresdurchschnitt von 1986/1987 sowie 2010/2017 alle Standorte ähnliche Werte der Lufttemperatur (6 - 10°C) und rel. Feuchte (72 - 84 %) aufzeigen. Unterschiede werden bei der Anzahl der Sommertage (> 25°C) und der Frosttage (< 0°C) deutlich. An den Standorten EI, MUC und KE sind in den untersuchten Zeiträumen Temperaturen > 25°C weniger häufig als an den Ruhrstandorten DO und DUI. Gleichzeitig treten Temperaturen < 0°C vermehrt an den erstgenannten Standorten EI, MUC und KE auf. Zudem besitzen diese höhere Jahresniederschlagssummen. Der Standort Kempten weist außerdem die höchste Anzahl an Frost-Tau-Wechseln auf (180).

Tab. 3-7: Klimadaten der Standorte Dortmund, Duisburg und Simmerath/Eifel aus den Jahren 1986/1987 und 2010 (ermittelt aus Stundenwerten (Temperatur, rel. Feuchte, Immissionswerte) sowie Tagesmittelwerten (Niederschlag)).

Parameter	Dortmund	Duisburg	Eifel
<b>Aufstellung 1986/87</b>			
Jahresdurchschnittstemperatur [°C]	9 (min: -17; max: 36)	10 (min: -15; max: 35)	6 min: -19; max: 28)
Temperatur > 25°C (Häufigkeit h/a)	225	216	26
Temperatur < 0°C (Häufigkeit h/a)	1164	988	1729
Frost-Tau-Wechsel (Wechsel < 0° zu > 0°)	97	107	120
Rel. Feuchte, Jahresdurchschnitt [%]	77	73	84
r.F. < 50 [%] (Häufigkeit h/a)	1194	1612	786
r.F. > 80 [%] (Häufigkeit h/a)	4362	3528	6009
Jahresniederschlag [mm/a]	944	886	1188
Feinstaub (PM <sub>10</sub> ) [µg/m <sup>3</sup> ]	-	-	-
SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	46	61	27
NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	42	41	19
<b>Rückbau 2010</b>			
Jahresdurchschnittstemperatur [°C]	9 (min: -14; max: 36)	10 (min: -11; max: 37)	7 (min: -10; max: 31)
Temperatur > 25°C (Häufigkeit h/a)	323	395	69
Temperatur < 0°C (Häufigkeit h/a)	1511	1302	1913
Frost-Tau-Wechsel (Wechsel < 0° zu > 0°)	95	107	63
Rel. Feuchte, Jahresdurchschnitt [%]	79	78	82
r.F. < 50 [%] (Häufigkeit h/a)	1192	1186	656
r.F. > 80 [%] (Häufigkeit h/a)	5427	5015	6011
Jahresniederschlag [mm/a]	877	758	836
Feinstaub (PM <sub>10</sub> ) [µg/m <sup>3</sup> ]	27	26	14
SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	10	13	-
NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	33	30	13
Fläche [km <sup>2</sup> ]	280.71	232.8	16.42
Einwohnerzahl (Stand 31/12/2018)	587010	498590	2472
Bevölkerungsdichte [Einwohn./km <sup>2</sup> ]	2091	2142	151

Tab. 3-8: Klimadaten der Standorte Nürnberg, München und Kempten aus den Jahren 1986/1987 und 2017 (ermittelt aus Stundenwerten (Temperatur, rel. Feuchte, Immissionswerte) sowie Tagesmittelwerten (Niederschlag)).

Parameter	Nürnberg	München	Kempten
<b>Aufstellung 1986/87</b>			
Jahresdurchschnittstemperatur [°C]	9 (min: -17; max: 33)	8 (min: -24; max: 30)	7 (min: -23; max: 31)
Temperatur > 25°C (Häufigkeit h/a)	319	169	136
Temperatur < 0°C (Häufigkeit h/a)	1430	1751	1804
Frost-Tau-Wechsel (Wechsel < 0° zu > 0°)	124	122	180
Rel. Feuchte, Jahresdurchschnitt [%]	74	82	81
r.F. < 50 [%] (Häufigkeit h/a)	1215	606	652
r.F. > 80 [%] (Häufigkeit h/a)	4039	5672	5666
Jahresniederschlag [mm/a]	699	1039	1390
Feinstaub (PM <sub>10</sub> ) [µg/m <sup>3</sup> ]	46	48	32
SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	40	14	29
NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	46	57	-

Rückbau 2017			
Jahresdurchschnittstemperatur [°C]	10 (min: -17; max: 34)	10 (min: -14; max: 36)	9 (min: -23; max: 32)
Temperatur > 25°C (Häufigkeit h/a)	365	461	317
Temperatur < 0°C (Häufigkeit h/a)	921	984	1465
Frost-Tau-Wechsel (Wechsel < 0° zu > 0°)	121	119	161
Rel. Feuchte, Jahresdurchschnitt [%]	76	72	78
r.F. < 50 [%] (Häufigkeit h/a)	939	1191	819
r.F. > 80 [%] (Häufigkeit h/a)	4370	3557	4775
Jahresniederschlag [mm/a]	668	921	1421
Feinstaub (PM <sub>10</sub> ) [µg/m <sup>3</sup> ]	23	18	-
SO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	3	2	-
NO <sub>2</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	34	32	20
Fläche [km <sup>2</sup> ]	186.45	310.7	63.28
Einwohnerzahl (Stand 31/12/2018)	518365	1471508	68907
Bevölkerungsdichte [Einwohn./km <sup>2</sup> ]	2780	4736	1089

Quellen:

**Geographische Daten:**

- Unterlagen Brüggerhoff - Standorte Übersicht
- Google Earth (<https://earth.google.com/web/>)

**Immissionswerte:**

- NRW (<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/messorte-und-werte>)
- Bayern (<https://www.lfu.bayern.de/luft/immissionsmessungen/messwertarchiv/index.htm>)

**Klimadaten:**

- Deutscher Wetterdienst ([https://opendata.dwd.de/climate\\_environment/CDC/](https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/))
- LANUV Nordrhein-Westfalen (<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/luft/immissionen/messorte-und-werte>)

**Einwohnerzahlen:**

- Statistisches Bundesamt ([www.destatis.de](http://www.destatis.de))
- Gemeinde Simmerath (<https://www.simmerath.de/unsere-gemeinde/daten-und-fakten/einwohnerzahlen/>)

Zu Beginn der Probenexposition lagen deutlich erhöhte SO<sub>2</sub>-Werte an den Ruhrstandorten (46 µg/m<sup>3</sup> (DO), 61 µg/m<sup>3</sup> (DUI)) und in Nürnberg vor (40 µg/m<sup>3</sup>) (Tab. 3-7, Tab. 3-8). Hohe NO<sub>2</sub>-Werte konnten ebenfalls an diesen Standorten sowie in MUC gemessen werden. Für die ländlich gelegenen Standorte EI und KE wurden für 1986/1987 geringere Schadstoffwerte registriert (< 30 µg/m<sup>3</sup>). Hinsichtlich der Feinstaubwerte ist an den bayerischen Standorten ein Rückgang zwischen 1986 und 2017 festzustellen. Zudem liegen 2010 bzw. 2017 geringere NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> Werte an allen Messstationen vor. Dies zeigt sich nicht nur für die Abschlussjahre der Freilandexposition. NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> Werte, die in Orlowsky et al. [2020] für den Zeitraum der jeweils letzten 10 Jahre Freibewitterung ausgewertet wurden, bestätigen diesen Langzeit Rückgang (siehe Tab. 3-9). Hier konnten für den Standort EI die geringsten (9 µg/m<sup>3</sup>) und für den Standort MUC die höchsten NO<sub>2</sub>-Werte (68 µg/m<sup>3</sup>) gemessen werden. Zudem zeigt sich für den Zeitraum der letzten 10 Jahre, dass trotz einer Abnahme der Luftschadstoffe die SO<sub>2</sub>-Werte für den Standort DUI dennoch deutlich höher lagen als an den übrigen Standorten.

Tab. 3-9: Klimadaten der Expositionsstandorte gemittelt über die letzten 10 Jahre der Freilandexposition (a = Jahr, h = Stunden; freie Felder: keine Daten verfügbar; verändert nach Orlowsky et al. [2020]).

Standort	Temperatur		Frost-Tau- Wechsel [1/a]	relative Luftfeuchte		Niederschlag		Luftschadstoffe	
	< 0°C	> 25°C		<50%	>80%			NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
	[Anzahl in h/a]			[Anzahl in h/a]		[Anzahl/a]	[mm/a]	[µg/m <sup>3</sup> ]	[µg/m <sup>3</sup> ]
Dortmund	587	274	97	935	5014	527	947	30.4	5.7
Duisburg	441	352	83	1050	4775			31.1	11.1
Eifel	990	64	91	320	6129	521	820	9.2	5.4
Nürnberg	968	309	130	975	4753	447	631	28.2	
München	914	333	97	1126	3929	408	938	67.9	4
Kempten	1343	206	189	751	5166	381	1177	22	

### 3.4 Zerstörungsfreie Analysen an den Exponaten

#### 3.4.1 Farbbestimmungen mittels Munsell Rock-Color Chart

Mit Hilfe der Rock-Color Chart nach Munsell [1995] wird der Farbeindruck und die Farbänderung der jeweiligen Proben festgehalten. Einsatz findet die Farbkarte nach Munsell vor allem für die direkte Farbbestimmung des Natursteins mittels Farbvergleich vor Ort. Die Farbeinteilung erfolgt auf Basis der Parameter *hue* (Farbton), *chroma* (Sättigung) und *value* (Helligkeit), die dreidimensional in einer zylindrischen Form als unregelmäßiger Farbkörper dargestellt werden [Munsell 1995; Choudhury 2014]. Der Farbton wird entlang des Umfangs des horizontalen Kreises abgelesen, die Sättigung ist radial außerhalb der vertikalen Achse zu messen und die Helligkeit ist auf der Vertikalen aufgetragen und nimmt Werte zwischen 0 (schwarz) und 10 (weiß) an [Choudhury 2014]. Da somit Farben als Zahlenwerte beschrieben werden, können sie als Ergänzung zu den CIE L\*a\*b\* - Farbmessungen herangezogen werden (siehe Kapitel 3.4.2).

Das Munsell Farbsystem basiert auf Farbkarten, auf denen Farbchips mit speziell gemischten Farbtönen abgebildet sind [Munsell 1995; Ohta & Robertson 2006]. Zu den Grundfarbtönen gehören die fünf Hauptfarben rot (R), gelb (Y), grün (G), blau (B) und violett (P), mit den zusätzlichen Zwischenfarben gelb-rot (YR), grün-gelb (GY), blau-grün (BG), violett-blau (PB) und rot-violett (RP) [Garcia Pascua et al. 1995; Munsell 1995; Ohta & Robertson 2006]. Die Farbbezeichnung erfolgt mit der Benennung von *hue* (h), *value* (v) und *chroma* (c) nach dem Schema *h v/c*. 5Y 7/2 beschreibt demnach eine Farbe mit einem gelblichen Farbton (5Y), einer leicht gräulichen Helligkeitsstufe (7) und einer schwachen Sättigung (2) und kann als gelblich-grau bezeichnet werden.

Durch die Verwendung der Rock-Color Chart können umweltbedingte Farbveränderungen oder jene die durch eine Hydrophobierungsmaßnahme selbst hervorgerufen wurden über einen Farbvergleich direkt bestimmt werden (Abb. 3-18). Für die richtige Farbbenennung wird die Bezeichnung des Farbchips verwendet, dessen Farbton mit dem der zu untersuchenden Probe am meisten übereinstimmt. Mittels Rock-Color Chart wurden an den bewitterten-behandelten sowie unbewitterten-unbehandelten Natursteinoberflächen jeweils die drei am häufigsten auftretenden Farbtöne ermittelt.

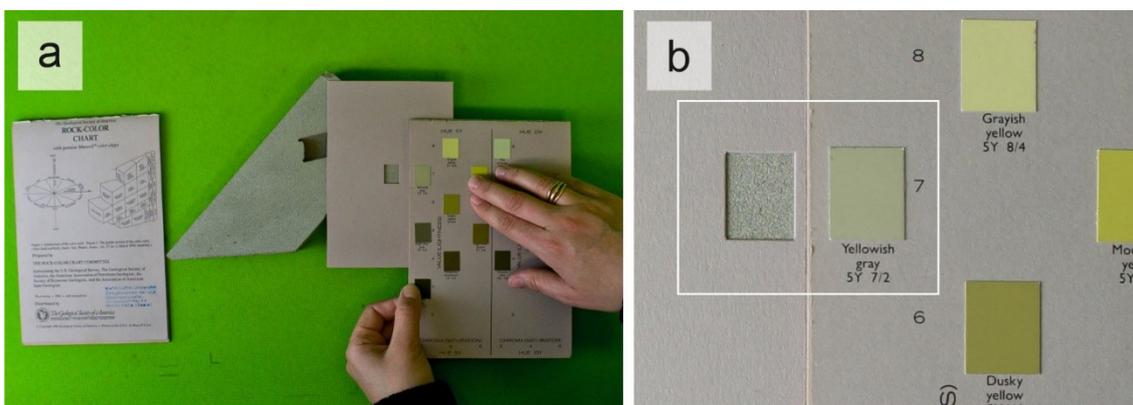


Abb. 3-18: a: Rock-Color Chart nach Munsell zur Bestimmung der Farbe von Oberflächen über den Vergleich mit definierten Farbkarten, b: Detailansicht des Farbabgleichs.

#### 3.4.2 Farbmessungen im L\*a\*b\*-Farbenraum

Die Farbmessung befasst sich mit der objektiven Beschreibung physikalischer Zusammenhänge von Farbwahrnehmungen. Durch Farbmessungen im nahezu gleichförmigen CIE Farbenraum

können Farbreize dreidimensional und als Zahlenwerte wiedergegeben werden [Schanda 2007; DIN EN ISO 11664-4]. Unter Berücksichtigung der Normen DIN EN 15886:2010, DIN EN 16581:2014 und DIN EN ISO 11664-4:2012 wurden Farbveränderungen an der Natursteinoberfläche durch farbmtrische Untersuchungen näher analysiert.

Mittels Spektralphotometer spectro-guide sphere gloss von BYK-GARDNER erfolgten die Messungen unter Verwendung einer Lichtart von D65, einer Bildfeldgröße von 10° und einer Messgeometrie von d/8°. Eine Lichtart von D65 entspricht dem gemittelten Tageslicht mit einer korrelierten Farbtemperatur von 6504 K [Ohta & Robertson 2006; Schanda 2007; DIN EN 15886]. Um die spektrale Reflexion einer Probe zu bestimmen, welche im sichtbaren Wellenlängenbereich von 400 - 700 nm liegt, wird mit einer Messgeometrie von d/8° die zu untersuchende Oberfläche diffus ausgeleuchtet und in einem Winkel von 8° zur Normalen über eine Messöffnung von 11 mm beobachtet [Schanda 2007].

Unter Laborbedingungen (23°C und 50 % rel. Feuchte) wurde an jeweils fünf Messstellen an der trockenen bewitterten-behandelten und unbewitterten-unbehandelten Seite mit den oben genannten Messeinstellungen bei einer Messpunktgröße von 11 mm der dort befindliche L\*a\*b\*-Farbraum ermittelt (Abb. 3-19). Aus den 5 Einzelmessungen erfolgte jeweils die Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen der L\*a\*b\*-Werte.

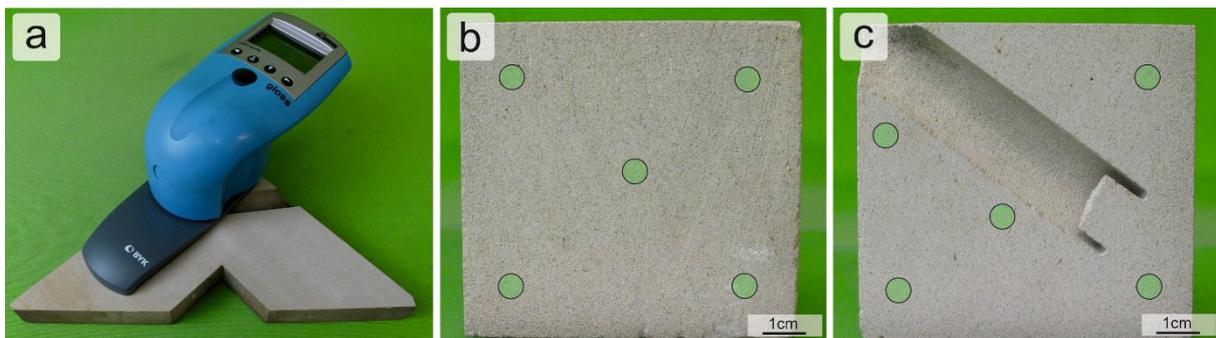


Abb. 3-19: (a) Farbmessgerät mit Messschablone zur Messung des L\*a\*b\*-Farbraumes. Position der Messpunkte (11 mm; grün markiert) auf der bewitterten/behandelten Vorderseite (b) und unbewitterten/unbehandelten Innenseite (c) der Naturwerksteine.

Im L\*a\*b\* Farbraum ist L\* das Maß für Helligkeit (*value*) und nimmt Werte zwischen 0 (schwarz) und 100 (weiß) an. Die Koordinate a\* gibt die Intensität von Farbton (*hue*) und Buntheit (*chroma*) auf der rot (a\*) - grün (-a\*) Achse und Koordinate b\* auf der gelb (b\*) - blau (-b\*) Achse wieder. Der euklidische Farbabstand  $\Delta E_{2,1}^*$ , der sich aus den L\*a\*b\* - Werten zweier Messungen berechnen lässt, ist ein Maß für den dabei auftretenden Farbtonunterschied. Der Farbabstand zwischen Prüffläche (Index 2) zu Referenzfläche (Index 1) wird mittels nachstehender Formel berechnet:

$$\Delta E_{2,1}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

wobei:

$\Delta L^* = L_2^* - L_1^*$	Helligkeitsdifferenz zwischen Prüffläche ( $L_2^*$ ) zu Referenzfläche ( $L_1^*$ )
$\Delta a^* = a_2^* - a_1^*$	Rot/Grün-Differenz zwischen Prüffläche ( $a_2^*$ ) zu Referenzfläche ( $a_1^*$ )
$\Delta b^* = b_2^* - b_1^*$	Gelb/Blau-Differenz zwischen Prüffläche ( $b_2^*$ ) zu Referenzfläche ( $b_1^*$ )

Die Referenzfläche stellt in diesem Fall die unbewitterte Innenseite der untersuchten Natursteinproben dar. Farbabweichungen werden zudem durch die Buntheitsdifferenz  $\Delta C^*$  (*chroma* bzw. Sättigung) und Bunttondifferenz  $\Delta H^*$  (*hue*) ausgedrückt:

$$\Delta C^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$\Delta H^* = \sqrt{(\Delta E_{2,1}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2}$$

Hydrophobierungsmittel, die den Anforderungen entsprechen (vgl. WTA-Merkblatt-3-17-06 [2010]), sollten keinerlei Einfluss auf das optische Erscheinungsbild der Natursteinoberfläche haben [Manoudis et al. 2009; De Ferri et al. 2011]. Durch ihre schmutzabweisende Wirkung sollten sie ebenfalls dafür sorgen, dass die behandelten Oberflächen nicht von Verdunkelung oder Farbveränderungen betroffen sind. Treten diese dennoch auf, können durch die Verwendung des  $L^*a^*b^*$  - Farbraumes die Farbunterschiede exakt berechnet werden.

Durch den Einfluss von natürlicher Verwitterung, unterschiedlichen Klimafaktoren, Umweltverschmutzungen und Schadstoffimmissionen (vgl. Kapitel 2.1) können signifikante Farbänderungen auf der Natursteinoberfläche auftreten, welche das optische Erscheinungsbild eines Natursteinbauwerks maßgeblich verändern sowie ästhetisch Einfluss auf das Bauwerk nehmen [Grossi et al. 2007]. Hierunter fallen Entfärbungserscheinungen bis hin zu Farbverlusten, Verschmutzungen, Verdunkelung bzw. Schwärzung der Materialoberflächen. Bei einem Farbunterschied von einem  $\Delta E_{2,1}^*$  Wert  $> 5$  wird dies als eine andere Farbe gewertet [Malaga & Müller 2010; García & Malaga 2012]. Andere Literaturquellen sprechen auch von einem  $\Delta E_{2,1}^*$  Wert  $> 3$ , ab dem Farbänderungen für das Auge sichtbar sind [Moreau et al. 2008].

### 3.4.3 Visuelle Ermittlung der Eindringtiefe der applizierten Hydrophobierungsmittel

Zur Überprüfung von Funktion und Imprägniertiefe applizierter Steinschutzstoffe wird in der Praxis oftmals das Abperlverhalten untersucht [Flückiger et al. 2016]. Die Ausbildung von Wassertropfen, die an der Oberfläche stehenbleiben oder abperlen (Abb. 3-20a), lässt zwar eine grobe Abschätzung über den hydrophoben Charakter einer Bauteiloberfläche zu, jedoch können keine Aussagen zur Qualität [WTA 2010], zur Dauerwirksamkeit sowie zur Imprägniertiefe im Inneren des porösen Baustoffs getroffen werden.

Das WTA-Merkblatt fordert bei Natursteinen, die einen  $w$ -Wert  $< 2 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  haben, eine Mindesteindringtiefe des Hydrophobierungsmittels von 7 mm, basierend auf Erfahrungswerten der Autoren. Natursteine mit einem  $w$ -Wert  $< 1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  sollten dagegen nicht mit Steinschutzstoffen hydrophobiert werden [WTA 2010].

Um jedoch tiefenabhängig Aussagen zur sichtbaren Eindringtiefe der unterschiedlichen Hydrophobierungsmittel sowie deren Zustand nach der Langzeitbewitterung treffen zu können, wurde an den Schnittkanten der zersägten Proben (Probenstück 1) die sichtbare Eindringtiefe mittels digitalem Messschieber bestimmt. Durch Nässen der Probe entsteht ein Farbumschlag, wodurch hydrophobierte Bereiche hell und unbehandelte Bereiche dunkel erscheinen [Bofeldt & Nyman 2002]. Aus sechs Einzelmessungen wurde jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet (Abb. 3-20b). Dadurch können Unterschiede im Eindring- und Ausbreitungsverhalten innerhalb des Natursteins visuell geprüft werden. Unterschiede im Eindringverhalten werden durch eine starke Streuung bzw. hohe Standardabweichung der Messwerte sichtbar. Da aber keine Informationen hinsichtlich der hydrophoben Wirksamkeit

ermittelt werden können, dient diese Messmethode ebenfalls nur zu ersten Abschätzungen [Wittmann & Meier 2004].

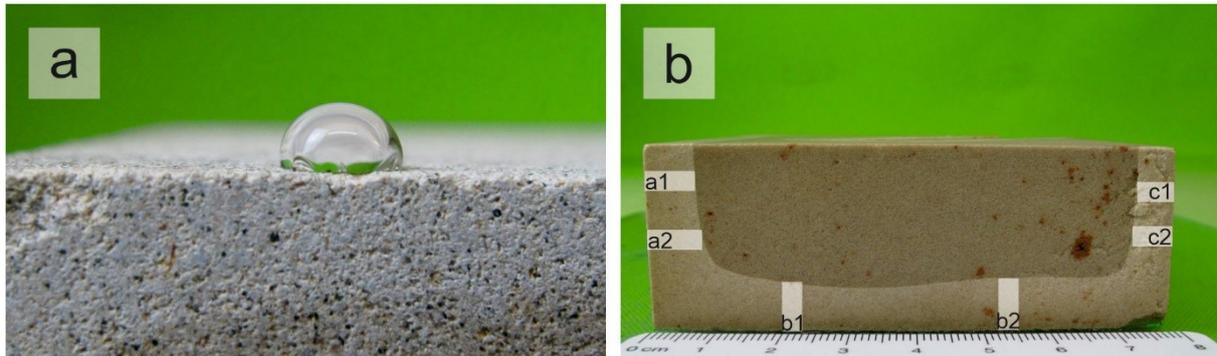


Abb. 3-20: (a): Wassertropfen auf hydrophobierter Oberfläche. (b): Messen der sichtbaren Eindringtiefe an der Schnittfläche einer vorgemischten Probe. An den 3 Seitenflächen (a, b, c) wurden jeweils 2 Messpunkte (1, 2) genommen.

#### 3.4.4 Untersuchungen zur kapillaren Wasseraufnahme

Um die wasserabweisende Wirkung der hydrophobierten Oberflächen sowie den Einfluss der Langzeitwitterung auf das Wassertransportverhalten zu überprüfen, wurde jeweils an Probenstück 3 die Wasserabsorption durch Kapillarität in Anlehnung an DIN EN 15801 bestimmt (siehe Abb. 3-21). Mittels dieser Prüfmethode kann die über eine definierte Prüffläche kapillar absorbierte Wassermenge ermittelt werden, wodurch Rückschlüsse auf den Wirkungsgrad der applizierten Steinschutzstoffe gezogen und mit dem Absorptionsverhalten unbehandelter Proben verglichen werden können. Somit kann die Dauerwirksamkeit gegen das Eindringen von Wasser über die hydrophobierte Oberfläche bewertet werden.



Abb. 3-21: Darstellung des Versuchs während der Messung der kapillaren Wasseraufnahme.

Die Probekörper mit den Maßen von circa 8 x 8 cm wurden zunächst bis zum Erreichen der Massekonstanz bei 40°C im Ofen getrocknet. Anschließend lagerten sie bis zur Versuchsdurchführung in einem Exsikkator. Die Prüfung erfolgte unter Laborbedingungen (23°C / 50 % rel. Feuchte) an den un-/behandelten sowie unbewitterten und bewitterten Oberflächen jeweils als Einfachbestimmung, die im Zweifel wiederholt wurde.

Zunächst wurde ein formstabiler Schwamm in einem Behälter flächig ausgelegt und mit Wasser vollständig durchtränkt. Durch das zusätzliche Abdecken mit einem Baumwolltuch wird ein gleichmäßiger Wasserkontakt von nasser Bettungsschicht zu Probekörper gewährleistet. Nach der Ermittlung des Trockengewichtes ( $m_0$ ) wurden alle zu untersuchenden

Proben mit ihrer hydrophobierten bzw. unbehandelten und gealterten Oberfläche auf den wassergesättigten Schwamm gelegt. Über eine Prüfzeit von 72 Stunden wurde in definierten Zeitintervallen der Masseunterschied mittels Wägung notiert. Die Menge des kapillar aufgenommenen Wassers  $Q_i$  zum Zeitpunkt  $t_i$  über die Fläche des Probekörpers [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ] kann anhand nachstehender Formel berechnet werden:

$$Q_i = \left[ \frac{m_i - m_0}{A} \right]$$

mit:

$m_i$  und  $m_0$ : Masse der Probe [kg] in Bezug auf die Zeit  $t_i$  und  $t_0$  [h]

A: Prüffläche des Probekörpers [ $\text{m}^2$ ]

Das ermittelte kapillare Wasseraufnahmevermögen  $Q_i$  wird in einem Diagramm als Funktion der Quadratwurzel der Zeit ( $\sqrt{t}$ ) aufgetragen. Der Absorptionskoeffizient (AC) des kapillar aufgenommenen Wassers [ $\text{kg}/\text{m}^2\sqrt{\text{h}}$ ], der den Kurvenanstieg des linearen Abschnitts wiedergibt, kann anhand von mindestens fünf aufeinanderfolgenden Messwerten über lineare Regression berechnet werden. Durch den AC-Wert können Aussagen über die Wirksamkeit einer hydrophob ausgestatteten Oberfläche getroffen werden, welche sich beispielsweise durch eine deutliche Verringerung der Wasserabsorptionsrate über die behandelte Oberfläche zeigen würde.

Im WTA-Merkblatt werden hydrophobierte Natursteinoberflächen als wirksam angesprochen, wenn der ermittelte Wasseraufnahmekoeffizient  $< 0,1 \text{ kg}/(\text{m}^2\sqrt{\text{h}})$  ist [WTA 2010]. Nach DIN EN 16581 wurde zusätzlich der Kapillaritätsschutzgrad  $PD_{Ci}$  [%] nach 1 h sowie 24 h berechnet. Der  $PD_{Ci}$  kann zur Bewertung der wasserabweisenden Eigenschaften von hydrophoben Natursteinoberflächen herangezogen werden:

$$PD_{Ci} = \frac{(Q_{Bi} - Q_{Ai})}{Q_{Bi}} \times 100$$

mit:

$Q_{Bi}$ : Menge des kapillar aufgenommenen Wassers einer unbehandelten Probe aus dem Lager zum Zeitpunkt  $t_i$  [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ]

$Q_{Ai}$ : Menge des kapillar aufgenommenen Wassers einer behandelten Probe zum Zeitpunkt  $t_i$  [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ]

$PD_{Ci}$ -Werte von 100 % bedeuten eine wirksame Wasserabhaltung der hydrophobierten Natursteinoberfläche in das Innere der Probe sowie einen stark reduzierten Wassertransport. In Orłowsky et al. [2020] wurde eine feinere Untergliederung der  $PD_{Ci}$ -Werte vorgeschlagen:

- 100 % - 95 %: hydrophob
- 95 % - 90 %: durch das Hydrophobierungsmittel beeinflusst
- $< 90$  %: hydrophil bzw. keine Langzeitwirkung gegeben.

### 3.4.5 Wasseraufnahmemessungen unter geringem Druck

Um die Wirksamkeit der hydrophob eingestellten Probenoberflächen sowie das Wasseraufnahmeverhalten durch eine Langzeitwitterung zu ermitteln, erfolgte in Anlehnung an DIN EN 16302 die Messung der Wasseraufnahme unter Niederdruck mittels Prüfrohr nach Karsten. Das Prüfrohr vom Typ H besitzt eine Prüffläche von  $5,7 \text{ cm}^2$  und wurde mittels

Dichtmaterial (Terrostat) und Anpressen auf der zu untersuchenden Natursteinoberfläche befestigt. Anschließend wurde das Rohr bis zum Nullpunkt der Skala mit Leitungswasser befüllt und in vordefinierten Zeitintervallen die Wassermenge  $Q_i$  [ml], die über die Prüffläche  $A$  [cm<sup>2</sup>] in der Zeit  $t$  [min] in den Naturstein eindringt, gemessen (Abb. 3-22). Falls sich nach einer Stunde Messzeit kein konstanter Wert einstellt, wird der Versuch beendet. Die flächennormierte aufgenommene Wassermenge  $W_i$  [ml/cm<sup>2</sup>] nach 60 min Messzeit ergibt sich aus:

$$W_i = \frac{Q_i}{A}$$

Durch die Höhe der Messsäule von circa 12,6 cm ergibt sich eine Wassersäule auf der Natursteinoberfläche, die Druckbedingungen erzeugt, die denen bei auftreffendem Regen entsprechen. Um repräsentative Messungen durchzuführen, muss auf gleichbleibende Druckbedingungen geachtet werden [Wendler & Snethlage 1989; Siedel & Siegesmund 2014; DIN EN 16302].



Abb. 3-22: Messaufbau Karstenmessung, mit einem Prüfrohr vom Typ H.

Nach DIN EN 16581 lässt sich zudem der Schutzgrad bei Niedrigdruck  $PD_{LP}$  [%] mittels nachstehender Formel berechnen:

$$PD_{LP} = \frac{(W_f)_B - (W_f)_A}{(W_f)_B} \times 100$$

mit:

$(W_f)_B$ : aufgenommene Wassermenge der unbehandelten Probe aus dem Lager nach 60 min Messzeit [ml/cm<sup>2</sup>]

$(W_f)_A$ : aufgenommene Wassermenge einer behandelten Probe nach 60 min Messzeit [ml/cm<sup>2</sup>]

$PD_{LP}$ -Werte nahe 100 % bedeuten eine wirksame Wasserabweisung der hydrophobierten Natursteinoberfläche in das Innere der Probe, in Orlowsky et al. [2020] wurde diese ebenfalls

in drei Bereiche unterteilt, mit: 100 % - 95 %: hydrophob, 95 % - 90 % durch das Hydrophobierungsmittel beeinflusst und < 90%: hydrophil bzw. keine Langzeitwirkung gegeben.

### 3.4.6 Untersuchungen zum Diffusionstransport hydrophobierter Natursteine

Durch ergänzende Wasserdampfdiffusionsmessungen kann der Einfluss der applizierten Hydrophobierungsmittel auf die Diffusionsoffenheit des Natursteins deutlich gemacht werden. Mit der Bestimmung des Wasserdampfdiffusionswiderstandes kann geprüft werden, ob ein Dampftransport über die hydrophobe und/oder verwitterte Natursteinoberfläche möglich ist oder ob die hydrophobierende Imprägnierung sowie die Probenbeanspruchung über die Zeit den Dampftransport beeinflussen.

Laut WTA-Merkblatt darf sich durch eine Hydrophobierungsmaßnahme die Diffusionsfähigkeit des behandelten Natursteins um maximal 50 % verringern [WTA 2010]. Nach Siegesmund und Snethlage [2014] wurde der Grenzwert auf 20 % Abweichung zur unbehandelten Probe festgesetzt.

Nach DIN EN 15803 erfolgte an den unbehandelten, behandelten und durch natürliche Bewitterung beanspruchten Natursteinoberflächen die Bestimmung des vorhandenen Diffusionstransportes. Zunächst wurden aus Probenstück 2 der zersägten Probekörper zwei Bohrkern mit einem Durchmesser von 3,5 cm nass gezogen, von denen wiederum eine circa 3 - 4 mm dicke Scheibe des hydrophobierten bzw. bewitterten Bereichs nass abgesägt wurde (Abb. 3-23). Danach lagerten die Probenscheiben bei 23°C und 50 % rel. Feuchte bis zum Erreichen der Massekonstanz im Labor.

Nach der Vorkonditionierung wurden Gefäße (Abb. 3-23) in Anlehnung an DIN EN 15803 mit einer wässrigen, gesättigten Ammoniumdihydrogenphosphat-Lösung ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) befüllt, welche im Inneren des Behälters eine rel. Feuchte von 93 % erzeugt. Es wurde darauf geachtet, dass mindestens 1 cm luftgefüllter Raum im Gefäß verbleibt. Anschließend wurde der Behälter mit der zu untersuchenden Probescheibe abgedeckt, mit der hydrophobierten bzw. beanspruchten Seite nach oben, und die Ränder mit Paraffin diffusionsdicht versiegelt, so dass eine definierte und reproduzierbare Prüffläche von 3 cm bei jeder Messung vorlag. Vor der Lagerung in einem Klimaschrank bei 23°C und 50 % rel. Feuchte wurde von allen Gefäßen das Startgewicht notiert.

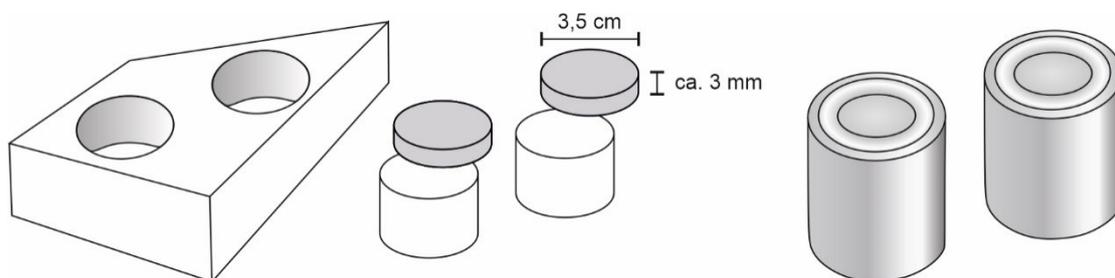


Abb. 3-23: Schematische Darstellung der Probenpräparation für Wasserdampfdiffusionsmessungen.

Aufgrund des unterschiedlichen Wasserdampf-Partialdruckes zwischen der im Behälter befindlichen  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  Lösung (93 %) und den Prüfbedingungen im Inneren des Klimaschranks (50 %) erfolgt ein Wasserdampftransport durch die Probe hindurch. Um den erzeugten Wasserdampfdurchlass zu bestimmen, wurde mittels Wägung an fünf aufeinanderfolgenden Tagen der Masseunterschied notiert. Aufgrund der limitierenden Probengröße erfolgte für diese Messung eine Doppelbestimmung. Die kumulative

Massenänderung  $|\Delta m_i|$  [kg/s], die sich aus den aufeinanderfolgenden Messungen ergibt, wurde mit nachstehender Formel berechnet:

$$|\Delta m_i| = m_i - m_0$$

mit:

$m_i$  und  $m_0$ : Masse von Prüfbehälter und Probe [kg] in Bezug auf die Zeit  $t_i$  und  $t_0$  [s]

Die Wasserdampfdiffusionsstromdichte  $g$  [kg/(m<sup>2</sup>·s)], die je Flächen- und Zeiteinheit durch die untersuchte Probe hindurchtritt, ergibt sich aus:

$$g = \frac{G}{A}$$

mit:

$G$ : Wasserdampfdiffusionsstrom durch den Probekörper, errechnet sich aus  $G = \Delta m / \Delta t$  [kg/s]

$A$ : Fläche der Prüfoberfläche [m<sup>2</sup>]

Der Wasserdampfdiffusionsdurchlasskoeffizient  $W_p$  [kg/(m<sup>2</sup>·s·Pa)] berechnet sich aus:

$$W_p = \frac{G}{A \times \Delta p_v}$$

mit:

$\Delta p_v$ : Wasserdampfdruckdifferenz quer durch den Probekörper. Mittelwert aus gemessener Temperatur und relativer Luftfeuchte während des Messablaufes [Pa]

Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl  $\mu$  [-] lässt sich aus nachstehender Formel berechnen:

$$\mu = \frac{\delta_a}{\delta_p}$$

mit:

$\delta_a$ : Wasserdampfdurchlässigkeit der Luft [kg/(m·s·Pa)]

$\delta_p$ : Wasserdampfleitkoeffizient in Bezug auf den Dampf-Partialdruck [kg/(m·s·Pa)],  
ergibt sich aus:  $\delta_p = W_p \times D$

Der Wasserdampfdiffusionswiderstand einer Luftschicht  $s_d$  ergibt sich aus:

$$s_d = \mu D$$

mit  $D$ : mittlere Dicke des zu untersuchenden Probekörpers [m]

Um den Einfluss von Hydrophobierung und natürlicher Bewitterung auf den Wasserdampftransport durch das Porensystem der untersuchten Natursteine zu ermitteln, wurde in Anlehnung an DIN EN 16581 die Verringerung des Wasserdampfleitkoeffizienten  $\delta_{p,red}$  [%] berechnet:

$$\delta_{p,red} = \frac{(\delta_{pB}) - (\delta_{pA})}{(\delta_{pB})} \times 100$$

mit:

$\delta_{pB}$ : Wasserdampfleitkoeffizient der unbehandelten Probe aus dem Archiv, nach 2-jähriger Lagerung [kg/(m·s·Pa)]

$\delta_{pA}$ : Wasserdampfleitkoeffizient der behandelten Natursteinproben [kg/(m·s·Pa)]

Liegt der  $\delta_{p,red}$  Wert in der Nähe von Null, so hat die Hydrophobierung keinen signifikanten Einfluss auf den Wasserdampfstrom bzw. -transport durch die Natursteinprobe hindurch.

### 3.4.7 NMR Saugversuche

Anhand von NMR-Messungen (Funktionsweise, siehe Kapitel 2.3.2) wird das Verhalten der unterschiedlich hydrophobierten und gealterten Natursteinoberflächen unter dem Einfluss einer temporären bzw. permanenten Wasserbeanspruchung untersucht und verglichen. Dadurch ist auf zerstörungsfreier Basis eine tiefenabhängige Steinsubstanzanalyse möglich. An den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben kann damit der Zustand der Alhydrophobierung über die Verwendung drei unterschiedlicher NMR-Experimente bewertet werden. Mit Hilfe von Saugversuchen (Abb. 3-24) wird über eine Messzeit von 90 Minuten geprüft, ob die hydrophobe Wirkzone in dieser Zeit anstehendem Wasser standhält bzw. ab wann und in welcher Tiefe die wasserabweisende Wirkung der aufgetragenen Hydrophobierungsmittel nicht mehr gegeben ist.

#### 3.4.7.1 Versuchsaufbau

Bis zur Versuchsdurchführung lagerten die zu untersuchenden Proben bei 23°C und 50 % rel. Feuchte im Labor. Für den Versuch wurden die trockenen Natursteinproben zunächst gewogen und mit der hydrophobierten Seite auf ein komplett wassergetränktes formstabiles Geotextil (Fibertex F-650M) gelegt, mit anschließendem Start der Messung. Nach 90 Minuten Versuchslaufzeit wurden die Proben abermals gewogen und für weitere Versuche vorkonditioniert (Kapitel 3.4.8).

Für eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse aus den unterschiedlichen NMR-Experimenten wurden alle NMR-Messungen (vgl. Kapitel 3.4.7, 3.4.8, 3.4.9) bei einer HF-Frequenz von 13,09 MHz durchgeführt, mit einem zusätzlichen 10 mm Spacer, welcher eine maximale Messtiefe von 15 mm ermöglicht. Das sensitive Volumen besitzt eine Größe von 40 x 40 x 0,2 mm, was ein Messvolumen von 320 mm<sup>3</sup> ergibt. Die Echozeit  $\tau_E$  betrug 81  $\mu$ s, die Pulslänge 16  $\mu$ s. Zudem erfolgte eine Mittelung der ersten 10 Echos aus der CPMG-Pulssequenz. Dies geschah, um hauptsächlich Informationen über die Aktivität der <sup>1</sup>H Protonendichte im Messvolumen zu erhalten und um den Einfluss des Signalzerfalls so gering wie möglich zu halten (je mehr Echos aufsummiert werden, desto höher ist der Informationsverlust).

Es wurde mit einer Scananzahl von 200, einer Echoanzahl von 100 und einer Wartezeit von 500 ms gearbeitet. Das Messfeld wurde in 200  $\mu$ m Schritten verschoben (siehe Tab. 3-10). Die maximale Messtiefe innerhalb des Natursteins lag bei circa 5 mm. Das hier beschriebene Experiment besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Messungen von jeweils 45 Minuten, wodurch sich eine Gesamtmesszeit von 90 Minuten ergibt.

Tab. 3-10: Messeinstellungen für NMR-Experimente.

Messeinstellungen NMR-MOUSE			
Scananzahl	200	Wartezeit [ms]	500
Echoanzahl	100	Schrittweite [ $\mu$ m]	200

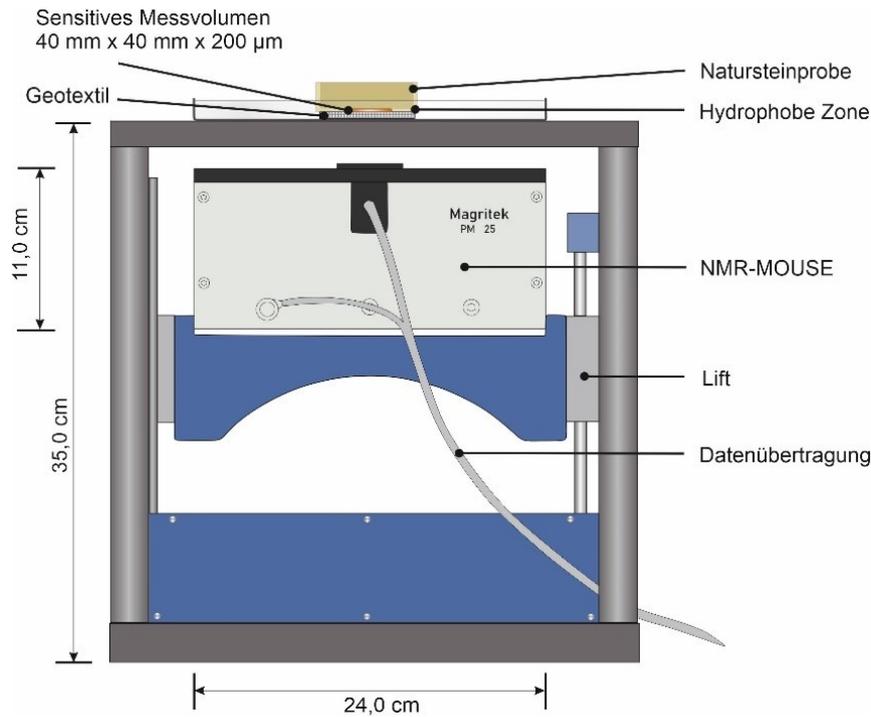


Abb. 3-24: Schematischer Aufbau des Saugversuches.

### 3.4.7.2 Bewertung der hydrophoben Wirkung an der Natursteinoberfläche unter dem Einfluss temporären Wasserkontakts

Mit dem Vergleich von ersten ( $NMR_{ST45}$ ) zu zweiten Messdurchgang ( $NMR_{ST90}$ ) wird geprüft, wie sich die Wasserverteilung innerhalb dieser Zeit sowie über die Probentiefe hinweg verändert und mit welcher Geschwindigkeit sich die ankommende Wasserfront durch die Probe fortbewegt. Durch Auswertung des zweiten Messdurchgangs ( $NMR_{ST90}$ ) wird unter Einbeziehung der aufgenommenen Wassermenge ermittelt, ob und in welcher Messtiefe die hydrophobe Wirkung gegeben oder nicht mehr gegeben ist. Somit lassen sich unter dem Einfluss einer temporären Wasserbeanspruchung tiefenabhängig Veränderungen im Wasserabsorptionsverhalten hydrophobierter oder unbehandelter und langzeitbewitterter Proben feststellen. Zudem kann geprüft werden, ob sich infolge einer Langzeitbewitterung das Wasseraufnahmeverhalten unbehandelter Proben durch z.B. Oberflächenanlagerungen ändert.

## 3.4.8 NMR-Tiefenprofile

### 3.4.8.1 Versuchsaufbau

Mittels Tiefenprofilen (Abb. 3-25) wurden rückwärtig vollständig wassergesättigte Probekörper über eine Messtiefe von 4500 µm gemessen. Hierfür lagerten die Proben bis zum Erreichen der Massekonstanz 1 cm tief in einem Wasserbad, mit der hydrophobierten und bewitterten Seite nach oben. Für die anschließende Messung wurden die Proben gewogen, in einer Folie dampfdicht verpackt und mit der hydrophobierten Seite auf das NMR-Gerät gelegt. Die Messzeit betrug 45 Minuten, die Messeinstellungen sind Tab. 3-10 zu entnehmen.

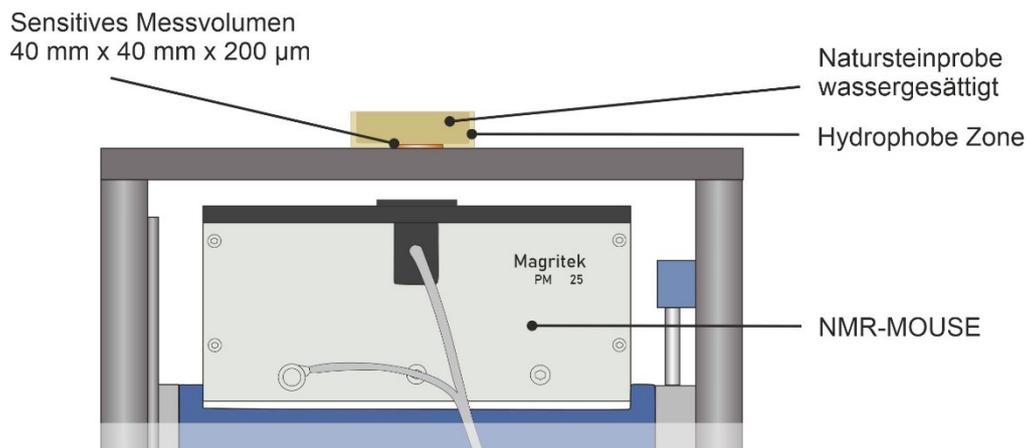


Abb. 3-25: Versuchsaufbau zu Tiefenprofilen, gemessen mittels NMR-MOUSE.

### 3.4.8.2 Tiefenabhängige Bewertung der Eindring- und Wirtiefe sowie der Dauerhaftigkeit hydrophobierender Imprägnierungen unter dem Einfluss permanenten Wasserkontakts

Anhand der Tiefenprofile ist es möglich, die tatsächliche Eindring- und Wirtiefe der aufgetragenen Hydrophobierung zu bestimmen sowie die Ausbreitung des Steinschutzstoffes über die Probentiefe zu visualisieren. Die erhaltenen Tiefenprofile bzw. ermittelten Mitteleindringtiefen können verglichen und probekörperspezifische bzw. mittelspezifische Unterschiede herausgearbeitet werden. Zudem kann überprüft werden, ob die visuell ermittelte Eindringtiefe (vgl. Kapitel 3.4.3) mit der über NMR-Messungen detektierten Eindringtiefe übereinstimmt.

Ist ein Hydrophobierungsmittel trotz des permanenten Wasserkontakts wirksam, so wird im gesamten Wirkungsbereich des Mittels ein niedriges  $^1\text{H}$ -Amplitudensignal erhalten (vgl. Abb. 3-26, Abschnitt bis 2,4 mm). Wird stattdessen ein nicht hydrophobierter Bereich oder eine unbehandelte Natursteinprobe analysiert, werden höhere Amplitudenwerte detektiert. Mit dieser Messmethode ist es möglich, die behandelten Natursteine mit ihren unterschiedlichen Expositionszeiten (0 - 2 - 17 / 24 - 30 Jahre) und dadurch bedingte Änderungen der wasserabweisenden Wirkung zu quantifizieren und die Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung nach einer Langzeitbewitterung zu bewerten.

## 3.4.9 NMR-Messungen in einer Messtiefe

### 3.4.9.1 Versuchsaufbau

Für dieses Experiment wurden die trockenen Natursteinproben mit ihrer hydrophobierten und bewitterten Seite auf ein vollständig wassergesättigtes Geotextil gelegt (gleicher Versuchsaufbau, siehe Kapitel 3.4.7 - NMR Saugversuche). In einer Messtiefe von 600 µm, exakt innerhalb der hydrophoben Zone, wurde die Wasserintensität über eine Messzeit von 90 Minuten gemessen, wobei alle 3 Minuten ein Messpunkt gesetzt wurde.

### 3.4.9.2 Zeitabhängige Messungen innerhalb der hydrophoben Schicht

Mit dieser Methode ist es möglich, innerhalb des hydrophoben Bereichs zu prüfen, ob dieser während der Messzeit wasserabweisende Eigenschaften besitzt, oder ab welchem Zeitpunkt diese nicht mehr gegeben sind. Mit Gewichtsmessungen, die vor und nach dem Experiment

erhoben wurden, kann das Amplitudensignal das nach 90 Minuten detektiert wurde, direkt mit dem ermittelten Wassergehalt der Probe in Beziehung gesetzt werden.

Auf Basis dieser Untersuchungsmethode wurden definierte Zonen durch die Korrelation von Amplitudensignal [a.u.] und dazugehörigem spezifischen Wassergehalt [kg/m<sup>3</sup>] bestimmt. Für diese Zonen kann der Zusammenhang hergestellt werden zwischen untersuchter Messtiefe und dort vorherrschendem hydrophoben Zustand. Hieraus lässt sich durch die Definition von Amplituden-Grenzwerten der hydrophobe Bereich zu den nicht-hydrophoben Bereichen abgrenzen. Aus dieser Amplituden-Zonierung resultieren letztendlich Grenzwert Tabellen für den Baumberger, Schleeriether und Obernkirchener Sandstein, welche im Rahmen dieser Arbeit für die Bewertung der hydrophoben Wirkungsweise der langzeitbewitterten Proben herangezogen werden.

### 3.4.9.3 Abgrenzung des hydrophoben Wirkbereichs

Für eine Abgrenzung des effektiven hydrophoben Wirkbereichs zu unbehandeltem Gestein, fließen neben der oben beschriebenen Amplitudenzonierung, aus welcher der Grenzwert für die hydrophobe Wirkzone hervorgeht (GW HM), auch der Amplitudengrenzwert für eine trockene unbehandelte Natursteinprobe (GW trockener Stein) sowie für eine vollständig wassergesättigte Natursteinprobe mit ein (GW WS MIN, MAX, Abb. 3-26).

Zone I beschreibt den effektiven hydrophoben Wirkbereich, in dem die Amplitudenwerte unterhalb des definierten Grenzwertes liegen (in diesem Fall unter 0.1) und das Amplitudensignal dem einer trockenen Probe gleicht (GW trockener Stein). In diesem Bereich ist Wassertransport nur über Diffusion möglich. Angrenzend folgt Zone II, welche den Übergangsbereich darstellt (Amplitudenwerte > 0.1).

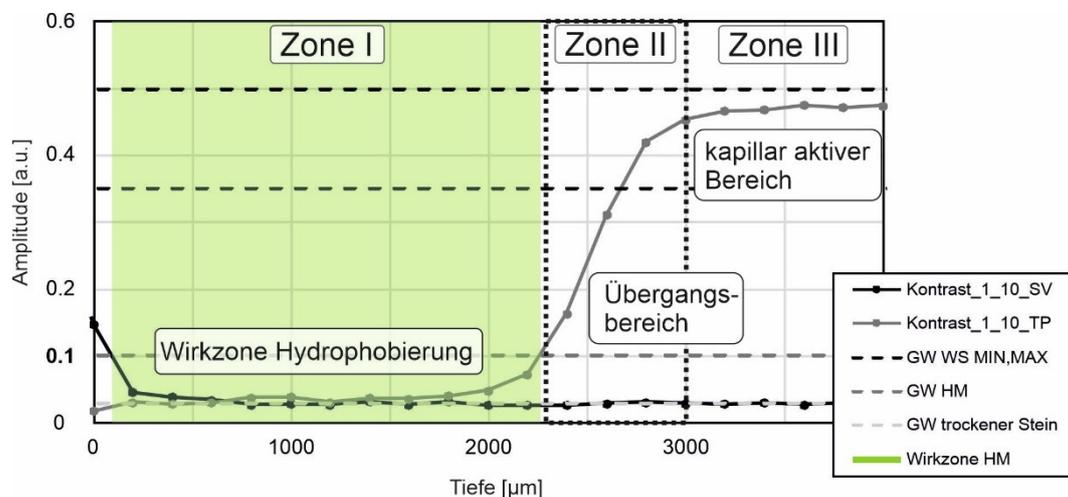


Abb. 3-26: Ermittlung der effektiven hydrophoben Wirkzone, aus den Kurvenverläufen von Saugversuch (schwarz) und Tiefenprofil (grau). Zusätzlich sind die Grenzwerte von trockener und wassergesättigter Probe sowie der Grenzwert der hydrophoben Zone aus der Amplitudenzonierung aufgetragen.

Hier kommt es zur Verzahnung von hydrophoben und nicht-hydrophoben Bereichen, d.h. die dort gemessenen Amplitudenwerte deuten auf einen durch das Hydrophobierungsmittel beeinflussten Bereich im Naturstein hin, der jedoch keine vollumfängliche Hydrophobie aufweist. Mögliche Transportarten von Wasser sind Diffusionstransport (zwischen Zone I und II) und beginnender Kapillartransport (zwischen Zone II und III). Zone III stellt die hydrophile Zone dar, den sogenannten kapillar aktiven Bereich. Hier sind die, durch das sensitive Messvolumen erfassten Porenräume gleichartig mit Wasser gefüllt. Die Amplitudenwerte liegen, je nach vorhandenen petrophysikalischen Eigenschaften des untersuchten

Natursteins, im Grenzwertbereich der wassergesättigten Probe (GW WS MIN, MAX, Abb. 3-26). Aus dem sich ergebenden Kurvenanstieg zwischen Zone II und Zone III kann auf den Grad der Verzahnung des Hydrophobierungsmittels über die Tiefe der Probe geschlossen werden. Je nach Ausdünnungsgrad beim Eindringen der Mittel in die Probe, resultiert ein flacher oder steiler Kurvenanstieg.

### 3.5 Zerstörungsarme und zerstörende Materialanalysen an ausgewählten Exponaten

#### 3.5.1 Strukturelle Analyse des Natursteingefüges

Die Analyse des mineralogischen Aufbaus, der gesteintechnischen Eigenschaften sowie struktureller Veränderungen erfolgte an ausgewähltem Probenmaterial. Zur Anwendung kamen dabei mikroskopische (Dünnschliffmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie), gesteinsphysikalische (Quecksilberdruckporosimetrie) und röntgendiffraktometrische Analyseverfahren. Ergänzend hierzu wurde das Vorhandensein möglicher Salze mittels photometrischer Bestimmung geprüft.

##### 3.5.1.1 Mikroskopische Untersuchungen

Für eine mikroskopische Analyse wurden ungedeckte Dünnschliffe im Format 5 x 5 cm mit Porenraumblau eingefärbt und an einem Zeiss Axio Imager.M2 Mikroskop analysiert, welches sowohl für Durchlichtmikroskopie (Polarisationsmikroskopie) als auch Auflichtmikroskopie geeignet ist. Die dazugehörigen Fotoaufnahmen wurden mit der Software Zen Core angefertigt. Die Dünnschliffbeschreibung erfolgte stets nach der gleichen Vorgehensweise. Zunächst wurde das Korngefüge und die Kornmorphologie näher betrachtet, mit der Analyse der Korngrößenverteilung sowie der Sortierung und des Rundungsgrades der Körner. Danach folgte die Ermittlung des Kornverbands (Kornkontakte, Zemente, Bindemittel) und die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung. Prozentual wurde der im Dünnschliff sichtbare Porenraum abgeschätzt. Auffälligkeiten, wie Art und Intensität der durch die Langzeitwitterung verursachten Verwitterungserscheinungen, wurden ebenfalls dokumentiert. Im Anschluss folgte die Auswertung der Dünnschliffbilder mit dem Vektorprogramm CoreIDRAW Graphics Suite 2019 (z.B. zur Tiefenbestimmung des biogenen Bewuchs).

##### 3.5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die am Rasterelektronenmikroskop (REM) untersuchten Proben wurden hinsichtlich ihres mineralogischen Aufbaus, Kornverbandes sowie Porenraumbildung untersucht. Neben den strukturellen Analysen des Natursteingefüges lag ein weiterer Fokus auf der Identifikation möglicher Gefügeveränderungen durch die Langzeitwitterung. Besonders wurde auf Verwitterungserscheinungen wie Gefügeauflockerung, Mikrorisse, Erhöhung der Oberflächenrauigkeit geachtet sowie auf einen möglichen Einfluss der Hydrophobierungsmaßnahme auf den oberflächennahen Bereich. Vorteil dieser Methode ist eine deutlich höhere Auflösung als bei der Dünnschliffmikroskopie.

Die Proben wurden hierfür zunächst mit leitfähigen Kohlenstoffklebepads auf die Probenträger aufgeklebt, mit Kohlenstoff (Graphit) besputtert und im Anschluss in einem Rasterelektronenmikroskop von Tescan MIRA3 XMU visuell dargestellt. Nach dem Anlegen eines Vakuums in der Probenkammer wird die Probenoberfläche rasterförmig mit einem Elektronenstrahl (Primärelektronen) abgetastet, wo unter Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und leitfähiger Probenoberfläche, Sekundärelektronen (SE) freigesetzt

werden. Dieser emittierte SE-Elektronenstrom (Sekundäremissionen) wird von einem Detektor erfasst und zur Erzeugung eines Bildes in Spannungsimpulse umgewandelt (zu einem Bild zusammengesetzt) [Grimm 1990]. Mittels energiedispersiver Röntgenelementanalyse (EDX) konnte zudem bei gewissen Fragestellungen die genaue chemische Zusammensetzung anhand von Spotmessungen geklärt werden.

### 3.5.1.3 Quecksilberdruckporosimetrie

Mittels Quecksilberdruckporosimetrie können poröse Baustoffe hinsichtlich ihrer Porenhalsradien- sowie Porenvolumenverteilung untersucht werden. Zusätzlich werden Informationen zu Rein- und Rohdichte, Gesamtporosität und spezifischer Oberfläche erhalten. Für die Bestimmung wurden an ausgewählten Proben Messungen mittels Quecksilberintrusion in Anlehnung an DIN 66133 bzw. DIN ISO 15901 an einem Pascal 140-240 Porosimeter von Porotec durchgeführt. Zunächst wurde Material mit einer Größe von circa 5 x 5 mm aus dem oberflächennahen Bereich der Proben entnommen, bei 40°C bis zur Massekonstanz im Ofen getrocknet und zum Abkühlen bzw. bis zur eigentlichen Messung in einem Exsikkator gelagert.

Die Methode beruht auf der nicht benetzenden Eigenschaft von Quecksilber (Kontaktwinkel zwischen 125° - 150°), welches unter Druck durch die Porenhäse in den offenen Porenraum injiziert wird. Unter der Aufwendung höherer Druckstufen werden bei einer entgasten Probe die Makroporen bis zu den Mesoporen mit der Flüssigkeit befüllt [DIN ISO 15901]. Nach Giesche [2006] können mit dieser Messmethode Poren zwischen 0,0035 - 500 µm erfasst werden. Da sich der aufzuwendende Druck umgekehrt proportional zur Poreneintrittsgröße verhält, lässt sich unter der Annahme des zylindrischen Porenmodells der Radius  $r$  der kleinsten Poren über die Kapillardruckgleichung bzw. Washburn-Gleichung [Washburn 1921], in welche der maximale Injektionsdruck  $P_{max}$ , die Grenzflächenspannung  $\sigma$  und der Kontaktwinkel  $\theta$  von Quecksilber eingeht, ermitteln:

$$r = -\frac{2 \sigma \cos\theta}{P_{max}}$$

mit:

$\sigma$ : Grenzflächenspannung: 0,48 N/m [N/m]

$\theta$ : Kontaktwinkel im System Quecksilber-Luft-Naturstein: 140° [°]

$P_{max}$ : maximal aufgewendeter Injektionsdruck [N/m<sup>2</sup>]

Porenvolumen und Porenradien ergeben sich aus der Intrusionskurve, welche während der Messung durch einzelne Intrusionspunkte gebildet wird. Diese Intrusionspunkte stellen die jeweils eingepresste Menge an Quecksilber während der Messung dar. Eine mögliche Beeinflussung durch die applizierten Hydrophobierungsmittel sowie der natürlichen Verwitterung (z.B. Auflockerung, Verdichtung der Struktur) auf die Porenraumbeschaffenheit lassen sich mit diesem Messprinzip ebenfalls überprüfen.

### 3.5.2 Chemische Analysen hinsichtlich des mineralogischen Aufbaus sowie des Verwitterungspotentials

Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) Analysen in Kombination mit photometrischen Untersuchungen lassen sich Art und Menge der vorhandenen Schadsalze in der untersuchten Probe ermitteln, wodurch Rückschlüsse auf die Schadensart und Intensität gezogen werden können. Außerdem dienen XRD-Messungen als Ergänzungsmessungen zur Untersuchung des mineralogischen Aufbaus der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Natursteine.

### 3.5.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die röntgenographische Phasenanalyse wurde von ausgewählten Proben eine charakteristische Teilprobe entnommen, durch Siebung separiert und auf eine Korngröße von circa 40 µm nachgefeint. Dieses Pulverpräparat wurde anschließend auf einen Probeträger gebracht, angepresst und röntgenographisch an einem Philips PW 1830/3020 analysiert (Einstellung, siehe Tab. 3-11), die Auswertung erfolgte mittels der Software Panalytical X'pert Plus.

Tab. 3-11: Grundeinstellungen Röntgendiffraktometer Philips PW 1830/3020.

Einstellung Röntgendiffraktometer	
Scan-Achse	Gonio (Goniometerverfahren)
Startposition [°2θ]	5,00
Endposition [°2θ]	65,00
Schrittweite [°2θ]	0,02
Schrittzeit [s]	1,00
Scan Modus	kontinuierlich
Anodenmaterial	Cu
Generatoreinstellungen	30 mA, 40kV

Röntgenstrahlen, die auf kristalline Strukturen treffen, werden zu gewissen Anteilen transmittiert, reflektiert und zum Teil auch abgelenkt bzw. gebeugt. Diese sogenannte Röntgenbeugung, auch als Bragg-Reflexion bekannt, wird genutzt, um Kristallstrukturen z.B. von Mineralen zu analysieren. Das Messprinzip beruht auf der spezifischen periodischen und für jedes Mineral charakteristischen Anordnung des Kristallgitters, welches aus dreidimensionalen Gitterebenen mit definierten Gitterabständen  $d$  aufgebaut ist [Müller 1964; Meschede 2004]. Treffen nun Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$  auf die verschiedenen Gitterebenen, so werden sie unter dem Winkel  $\theta$  (Bragg-Winkel) reflektiert:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Die parallel ankommenden Röntgenstrahlen werden an den tiefer liegenden bzw. aufeinander folgenden Gitterebenen gebeugt, wobei mit zunehmender Tiefe, der durch Röntgenstrahlen erfassten Gitterebenen, eine Erhöhung der zurückgelegten Wegstrecke der reflektierten Röntgenstrahlen einhergeht. Der Faktor  $n$  beschreibt hierbei die Beugungsordnungen der Röntgenstrahlen. Die Braggsche Gleichung ist nur dann erfüllt, wenn  $n$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht. Nur dann kommt es zum Interferieren, also zu einer Verstärkung der Strahlung. Wenn  $n$  ( $\hat{=}$  Weglängenunterschied) ein nicht-ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist, so wird die Röntgenstrahlung abgeschwächt oder ausgelöscht [DIN EN 13925]. Abhängig von den final entstandenen und für jede kristalline Struktur spezifischen Beugungspeaks (Diffraktogramm), kann auf die jeweilige Kristallstruktur und somit auf die gesuchte Komponente geschlossen werden.

### 3.5.2.2 Photometrie

Mittels Spectroquant Küvettentests wurden ausgewählte Proben hinsichtlich ihrer wasserlöslichen Sulfat- ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Chlorid- ( $\text{Cl}^-$ ) und Nitrat-Gehalte ( $\text{NO}_3^-$ ) untersucht. Die spektralphotometrische Bestimmung erfolgte in einem Spektralphotometer von Merck. Zunächst wird aus 5 g gemahlene Probenpulvers ein Heißwasserauszug hergestellt, anschließend in einen 200 ml Messkolben mit Wasser verdünnt und mit, für die jeweilige Art von Salzen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$ ), speziellen Reagenzien in eine farbige Verbindung überführt.

Nun wird ein Lichtstrahl von einer Wolfram-Halogenlampe durch den sich in der Küvette befindenden wässrigen Probenauszug geschickt. In Abhängigkeit der Färbungsintensität dieser Lösung wird ein Teil des Lichtes absorbiert. Der nicht absorbierte Teil des monochromatischen Lichts wird über eine lichtempfindliche Photozelle registriert, wo mittels Galvanometer der Photostrom gemessen wird [Müller 1964]. Über die Berechnung der Transmission  $T$  [%], auch Durchlässigkeit genannt, kann auf die Intensität der Absorption geschlossen werden:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\lambda)cd}$$

Hierbei ist  $I$  die Lichtintensität, die durch die absorbierende Probelösung hindurchtritt in Bezug auf die Intensität  $I_0$  des Lichts vor Einstrahlung in die Probe. Mit zunehmender Schichtdicke  $d$  [cm] der in der Küvette befindlichen Lösung nimmt  $I$  exponentiell ab.  $\alpha(\lambda)$  beschreibt die wellenlängenabhängige und für jeden Stoff spezifische Absorptionskonstante und  $c$  die Konzentration des gelösten Stoffes in [mol/l]. Die Extinktion  $E$  ist das Maß für die Lichtabsorption, mit welchem nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz auf die Konzentration der absorbierenden Substanz geschlossen werden kann:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon(\lambda)cd$$

mit  $\varepsilon$  als molarer Extinktionskoeffizient in [l/mol · cm]. Dieser Proportionalitätsfaktor ist die Extinktion bei einer Einheitskonzentration [mol/l] und Einheitsschichtdicke [cm] [Rau 2015; Binnewies et al. 2016]. Werden nun bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  und bekannter Stoffkonstante  $\alpha$  bei dieser Wellenlänge die Lichtintensitäten  $I$  und  $I_0$  gemessen, so wird die Konzentration  $c$  des gesuchten Stoffes erhalten [Binnewies et al. 2016].

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Nachstehende Tabelle (Tab. 4-1) listet die in dieser Arbeit untersuchte Probenmenge sowie die einzelnen zerstörungsarmen und zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden, welche in der Versuchsmatrix enthalten waren. Sofern nicht anders gekennzeichnet, erfolgten die Messungen an den Proben jeweils als Einzelmessungen. Um den IST-Zustand sowie mögliche Einflüsse der Hydrophobierungsmaßnahme oder der Verwitterung exakt abbilden zu können, wurden die Probenoberflächen im ungereinigten Zustand untersucht.

Tab. 4-1: Übersicht über Probenumfang und Darstellung der Versuchsmatrix (EM: Einzelmessungen).

DATENBASIS	STANDORTE		
MITTEL: 0 - 15	NRW	BAY	ARCHIV
PRISMEN: 13	3	3	1
STEINSORTEN: 3	BST	SST	OKS
2 Jahre	48	90	90
17 bzw. 24, 30 Jahre	54	93	94
SUMME:	102	183	184
PROBENZAHLE GESAMT (SCHEIBEN):	469		

VERSUCHSMATRIX			
UNTERSUCHUNGSMETHODE	PROBENZAHLE		
Schadenskartierung	469		
Fotodokumentation	469		
Farbmetrik (5 EM* auf Vorder- & Rückseite)	469		
Rock Color Chart (3 EM auf Vorder- & Rückseite)	469		
visuelle Eindringtiefe (6 EM)	469		
Wasseraufnahme mittels Prüfrohr nach Karsten (DIN EN 16302)	469		
Wasseraufnahme nach DIN EN 15801	469		
Wasserdampfdiffusionsmessungen (2 EM)	469		
NMR-Messungen-Saugversuche	469		
NMR-Messungen-Tiefenprofile	469		
NMR-Messungen-1-Messtiefe	44	45	69
Quecksilberdruckporosimetrie	23	20	31
Photometrische Salzanalyse (2 EM)	32	5	4
XRD-Analysen	36	38	27
REM	6	3	2
Dünnschliffmikroskopie	18	20	11
MESSUNGEN GESAMT:	5124		

\* EM: Einzelmessung

### 4.1 Zerstörungsarme und zerstörende Materialanalysen an ausgewählten Proben

#### 4.1.1 Strukturelle und optische Analysen des Natursteingefüges

Mittels makroskopischer und mikroskopischer Untersuchungen konnten optische sowie strukturelle Änderungen an der Materialoberfläche über die Zeit detektiert werden. Makroskopisch erfolgte eine Material- und Schadenskartierung an allen Probekörpern, bestehend aus einer Be- und Zustandsbeschreibung sowie einer Schadenskatalogisierung (inkl. Ermittlung der Farbveränderungen mittels Rock-Color Chart) und Fotodokumentation. Mikroskopisch wurden sowohl die petrographischen Eigenschaften (siehe Abschnitt 3.2) als auch verwitterungsbedingte Änderungen an der Natursteinoberfläche bzw. oberflächennaher Bereiche analysiert. Infolge einer Freilandexposition von 24 bzw. 30 Jahren zeigen alle untersuchten Proben eine intensive Veränderung an der Materialoberfläche, wobei sich gesteinspezifische Unterschiede zwischen Baumberger, Schleeriether und Obernkirchener Sandstein sowie ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Verwitterungsverhalten feststellen lassen, weshalb nachstehend die Hauptschadensmerkmale näher erläutert werden.

#### *Schadensphänomene am Baumberger Sandstein - makroskopisch*

Die am Standort Dortmund exponierten unbehandelten und behandelten BST Proben weisen nach 24 Jahren Freibewitterung die stärksten Verwitterungsschäden auf. Als Hauptschadensmerkmale sind eine tiefgreifende Schalen- und Schuppenbildung (v.a. bei Mittel 4, 6 - 10), Absanden und Abplatzen der verwitterten Oberfläche, ein fleckiges

Erscheinungsbild durch biogene Besiedlung und Schmutzkrusten sowie Rissbildung und Salzausblühungen zu nennen (Abb. 4-1).

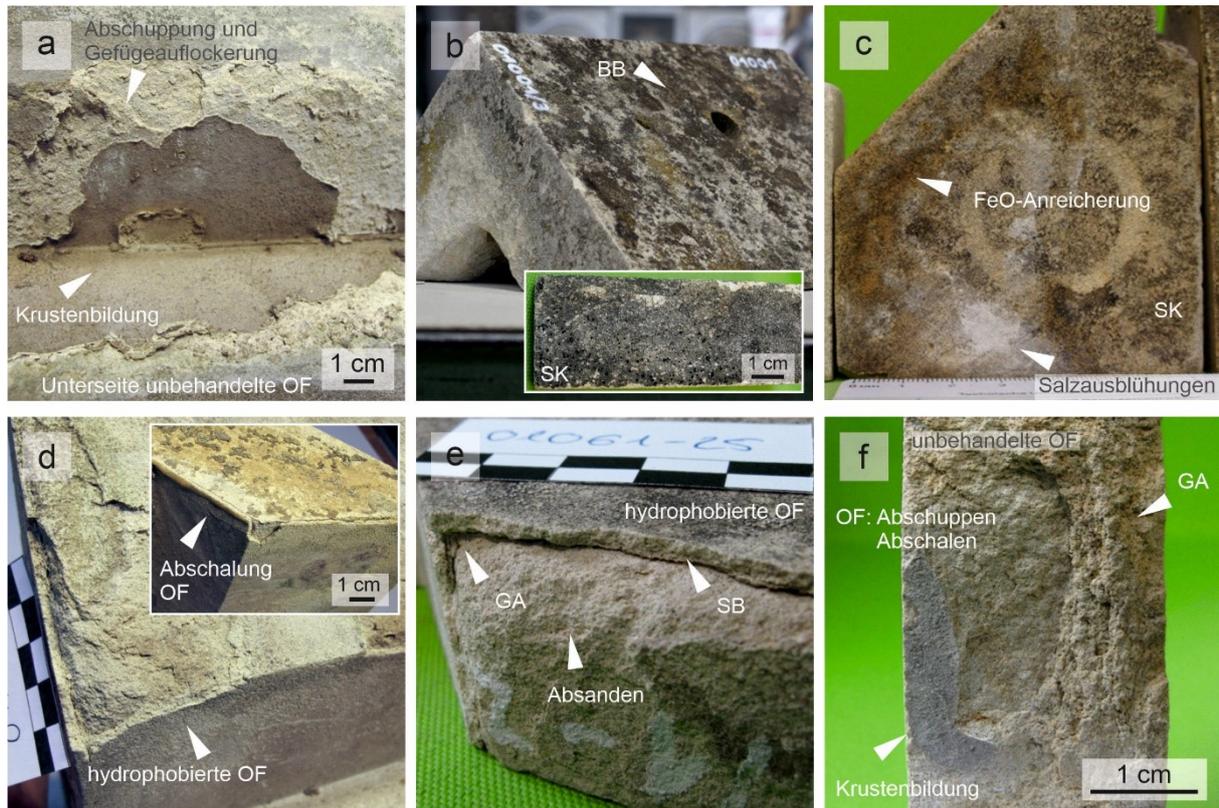


Abb. 4-1: Verwitterungsschäden am Baumberger Sandstein. (a): Krustenbildung mit darunter liegender Gefügeauflockerung (GA). (b): Schwarze Krustenbildung und intensive biogene Besiedlung (BB) an den Dachflächen. Seitenflächen sind weniger stark angegriffen. (c): Verschwärzung (SK), Salzausblühung sowie Eisenoxid-(FeO)-Anreicherungen an BST-Oberfläche (OF). (d): Ablösung des hydrophobierten Bereichs, darunter ist das Material stark zermürbt. (e): Detailansicht von (d). Die strukturelle Entfestigung unterhalb der Hydrophobie ist deutlich erkennbar. (f): Unbehandelte Probe zeigt intensives Rückwittern.

Bei einer Langzeit-Wasserbeaufschlagung im Labor konnte zudem eine Mobilisierung von Eisenoxid-haltigen Partikeln festgestellt werden, welche sich an der Materialoberfläche anreichern (Abb. 4-1c, Abb. 4-4). Die Dachflächen der untersuchten BST Prismen sind im Allgemeinen stärker von der Bewitterung betroffen als die Seitenflächen (Abb. 4-1b). Die keilförmig gefertigten Unterseiten zeigen unabhängig von der Behandlungsart Schalenbildung, Gefügeauflockerung, Absanden, Abblättern und Abplatzen einzelner kleinteiliger Gesteinsfragmente. Zusätzlich wölbt sich das Material in diesem Bereich blasenartig auf oder bildet dicht wirkende dunkle bzw. schwarze Krusten aus (Abb. 4-1a). Die Abschälung läuft oberflächenparallel und kann sich bis in einige mm Tiefe ziehen (Abb. 4-1f). Zudem konnte ein Ablösen bzw. Abplatzen der hydrophobierten Zone beobachtet werden (Abb. 4-1d und e). Der hydrophobierte Bereich scheint in diesem Teil noch weitestgehend intakt zu sein, direkt darunter ist das Gefüge stark aufgelockert und entfestigt. Dieses Schadensbild deutet auf eine Feuchte-Hinterwanderung des hydrophobierten Bereiches hin, mit einer dadurch bedingten Materialauflockerung. Gründe des Feuchtezutritts sind in der über die Zeit spröde gewordenen Epoxidharzversiegelung (Versiegelung der Entnahmestelle der 2-Jahres-Scheibe, siehe Kapitel 3.1.1) sowie einer ungleichmäßig ausgebildeten hydrophoben Oberflächenausstattung zu suchen (vgl. Kapitel 4.2.8 und 5.4). Insgesamt konnte die höchste Schadensintensität in folgender Reihenfolge der Probenstandorte festgestellt werden: DO > DUI > EI > LA.

### Schadensphänomene am Schleeriether Sandstein - makroskopisch

Schleeriether Sandsteinproben weisen im Gegensatz dazu ein geringeres Schadensbild auf. Als Hauptverwitterungsschäden lassen sich eine Verdunkelung der Oberflächen in Kombination mit einer flächig ausgebildeten biogenen Besiedlung ausmachen (Abb. 4-2a). Auf der keilförmig ausgebildeten Unterseite der SST Prismen zeigt sich, ähnlich zu den BST Proben, eine deutliche Schalenbildung, mit einem darunter stark aufgelockerten bzw. entfestigten Gefüge, welches sich zunehmend von der Oberfläche abschuppt und absandet. Schalenbildung trat vor allem an Proben auf, die mit den Hydrophobierungsmitteln 1, 4, 7 - 10 getränkt wurden. Ebenso konnten auf der Prismenunterseite Salzsäuren und Salzausblühungen vorgefunden werden, welche stellenweise auch an den direkt bewitterten Flächen zu finden waren (Abb. 4-2c). Insgesamt wurde die höchste Schadensintensität in folgender Reihenfolge festgestellt: DO > EI > KE > MUC > DUI > NBG > LA.

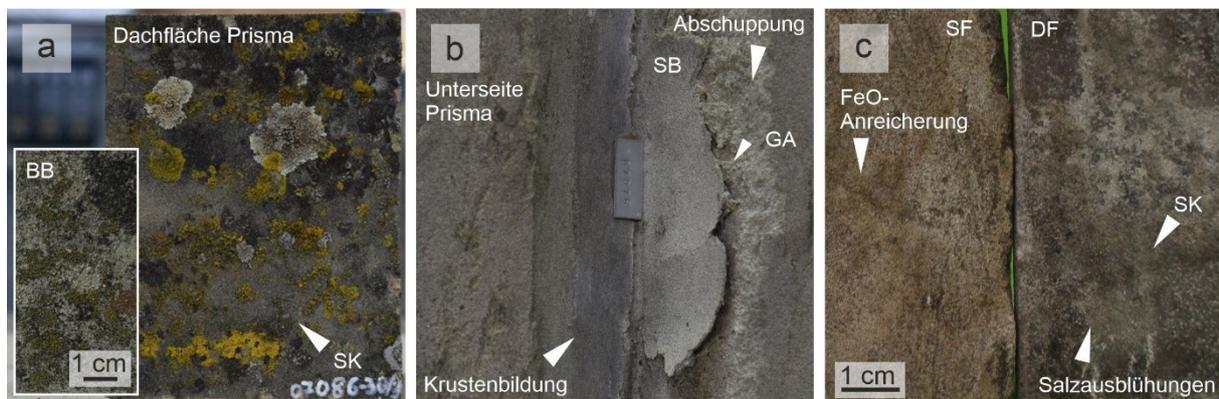


Abb. 4-2: Verwitterungsschäden am Schleeriether Sandstein. (a): Flächiger biogener Bewuchs (BB) tritt zusammen mit einer Verdunkelung (SK) der Oberflächen auf. (b): Keilförmig ausgebildete Unterseite zeigt Krusten- und Schalenbildung (SB), mit resultierender Gefügeauflockerung (GA). (c): Dachflächen (DF) sind stärker verwittert als Seitenflächen (SF). An 17-Jahre bewitterten Proben sind Salzscheier, Eisenoxid-Anreicherung (FeO) sowie Verdunkelung (SK) an der Materialoberfläche feststellbar.

### Schadensphänomene am Obernkirchener Sandstein - makroskopisch

Die geringsten Schäden waren an bewitterten Obernkirchener Sandsteinproben festzustellen. Hier bildete sich infolge der Freilandexposition eine intensive Verdunkelung bzw. Verschwärzung (schwarze Krusten) an den Oberflächen aus (Abb. 4-3a, b).

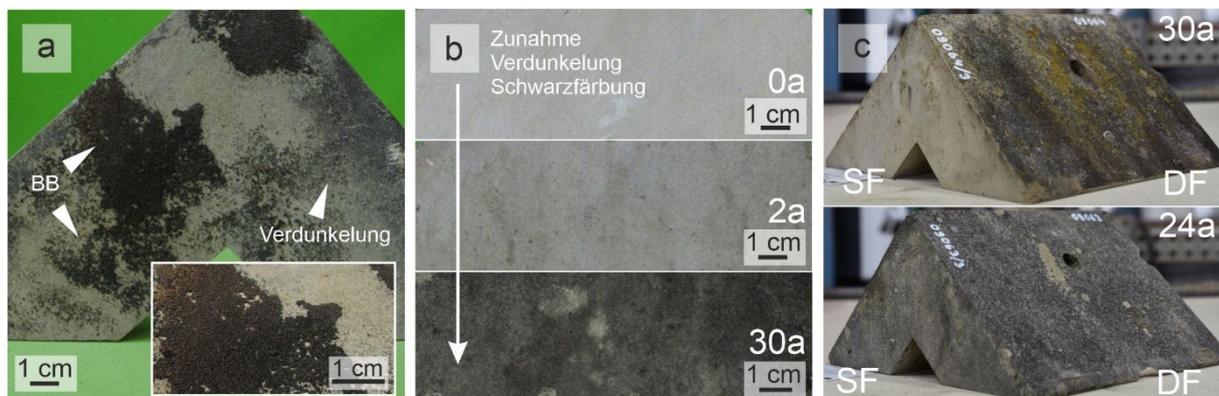


Abb. 4-3: Verwitterungsschäden am Obernkirchener Sandstein. (a): Verdunkelung und dichte biogene Besiedlung (BB) auf einer langzeitbewitterten unbehandelten Oberfläche. (b): Zunahme der Oberflächenverdunkelung infolge einer 30-jährigen Bewitterung, exemplarisch gezeigt an einer mit Mittel 9 hydrophobierten Probe. (c): Dachflächen (DF) sind nach 30 Jahren Bewitterung mit einer intensiveren Verwitterungsschicht belegt als die Seitenflächen (SF).

Die Oberflächen sind zudem von dicht und flächig aufsitzenden Organismen (v.a. Flechten) besiedelt (Abb. 4-3a). Auffällig ist, dass die 24 Jahre bewitterten Prismen eine gleichmäßigere Verdunkelung über den gesamten Probekörper aufweisen als jene nach einer 30-jährigen Bewitterungsphase. An den 30 Jahre bewitterten Prismen ist infolge einer längeren Bewitterungszeit von 6 Jahren eine intensivere Verwitterungsschicht an den Dachflächen festzustellen (Abb. 4-3c). Insgesamt nimmt die Schadensintensität in folgender Reihenfolge ab: KE > MUC > NBG > DO > EI > DUI > LA.

#### *Schadensphänomene am Baumberger Sandstein - mikroskopisch*

Makroskopisch sind BST Proben vor allem von intensiver Schalenbildung betroffen, mit einer darunter liegenden aufgelockerten Zone (vgl. Abb. 4-1 und Abb. 4-4). Wird dieser Bereich mikroskopisch näher analysiert, so zeigt sich ein tiefgehendes Rissbild (siehe Abb. 4-5). Der Hauptriss verläuft in einer Tiefe von etwa 1,7 mm nahezu oberflächenparallel und mit einer Länge von etwa 4 mm direkt unterhalb der hydrophobierten Zone. Die Rissbreiten variieren zwischen 20 - 40  $\mu\text{m}$ . Dieser Riss-Abschnitt ist von einem aufgelockerten Gefüge gekennzeichnet (Abb. 4-7a). Der Bereich im rechten Bildausschnitt ist bereits bis zu einer Tiefe von ca. 2 mm zurückgewittert (vgl. auch Braun et al. [2020]).

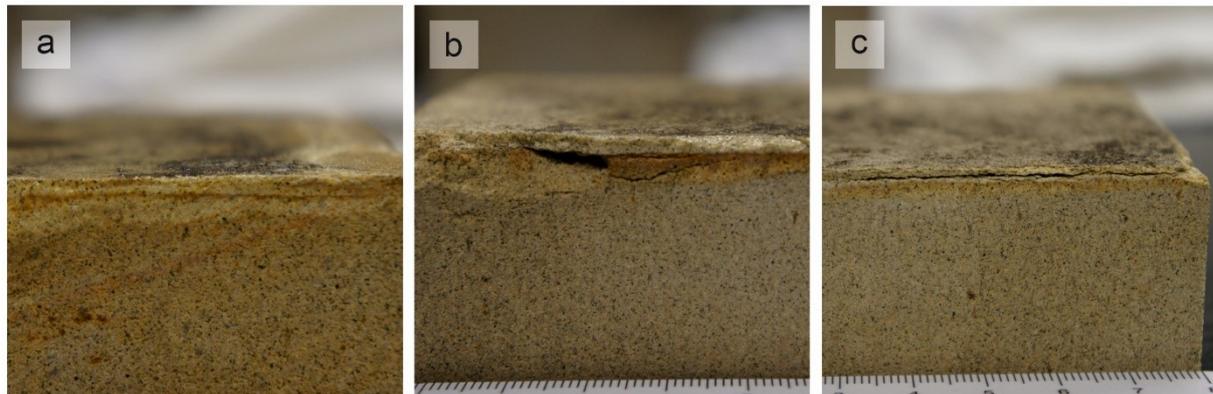


Abb. 4-4: Schalenbildung bzw. Rissbildung bei BST unterhalb der hydrophobierten Zone. Fe-Oxid-haltige Partikel reichern sich unterhalb der Hydrophobierung an und markieren den aufgelockerten bzw. entfestigten Bereich.

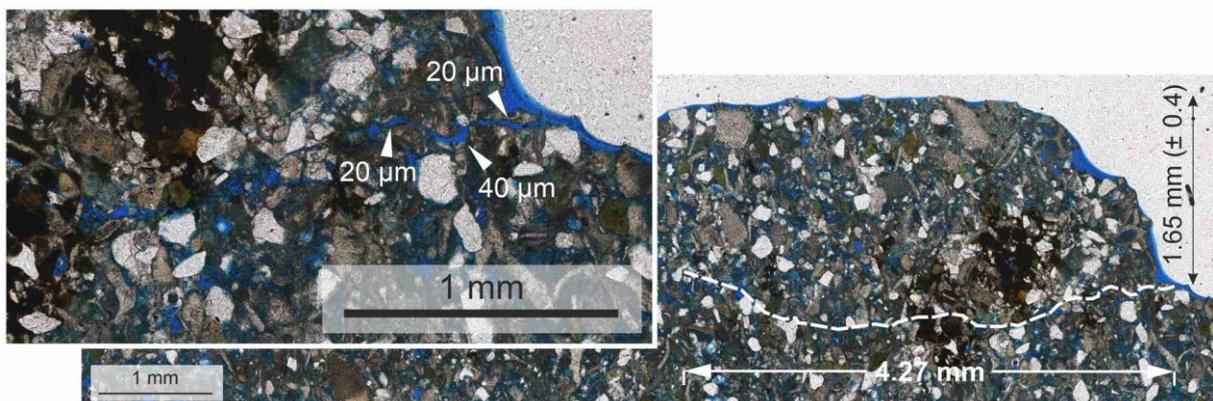


Abb. 4-5: Schalen- und Rissbildung an der Oberfläche einer 24 Jahre lang bewitterten und mit Mittel 6 hydrophobierten BST Probe, ausgelagert in Dortmund, im einfach polarisiertem Licht (die Risstiefe wurde aus 10 Messpunkten ermittelt).

Abb. 4-6 zeigt unterschiedliche Arten der biogenen Oberflächenbesiedlung an BST Proben. Unabhängig von der Behandlungsart (unbehandelt-behandelt) sowie vom verwendeten Hydrophobierungsmittel besiedeln Organismen die Oberflächen nicht nur als Aufwuchs (Abb.

4-6a), sondern auch in die Tiefe (Abb. 4-6b), was zu einer möglichen Veränderung des Wasseraufnahmeverhaltens bzw. im Fall der oberflächlichen Aufwüchse zu einer Reduktion der Wasseraufnahme führen kann (vgl. Mottershead & Lucas [2000]). Die Aufwüchse besitzen eine Höhe von etwa 190 - 270  $\mu\text{m}$  und eine Breite zwischen 270 - 300  $\mu\text{m}$ . Die Flechten siedeln flächig auf den behandelten (Abb. 4-6a) sowie unbehandelten Gesteinsoberflächen (Abb. 4-7b) und können über die Zeit zu einer strukturellen Entfestigung führen.

Zudem findet an verwitterten BST Proben eine starke Durchwurzlung des kalkigen Gefüges durch Pilzhyphen statt (Abb. 4-6b, c und Abb. 4-7c). Die Hyphen durchwurzeln den obersten Bereich bis in eine Tiefe  $\geq 1\text{mm}$  (vgl. Braun et al. [2020]), lockern sukzessive die kalkige Matrix auf und bilden eine Sekundärporosität aus. Diese neuen potentiellen Wasserwegsamkeiten besitzen einen Durchmesser von etwa 5  $\mu\text{m}$  und können zu einer erhöhten Wasseraufnahme sowie zu einer Beschleunigung von Schadensprozessen beitragen. Diese Zerstörung des Natursteingefüges ist unter anderem auch bei Gorbushina [2007] beschrieben.

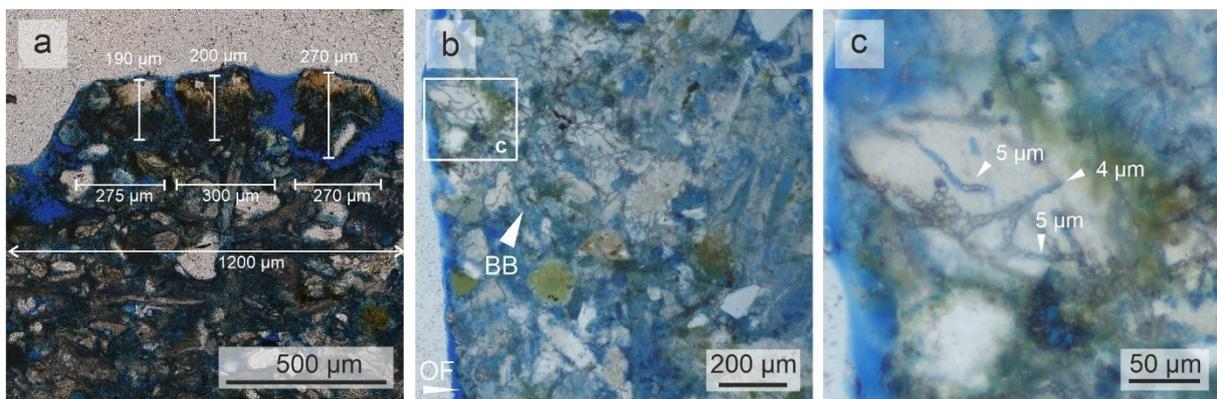


Abb. 4-6: (a): Flechtenwachstum auf mit Mittel 8 behandelte BST Oberfläche, im einfach polarisierten Licht. (b): Intensiv durchwurzelt kalkiges Gefüge (BB) einer langzeitbewitterten und mit Mittel 5 hydrophobierten BST Probe, im Auflicht. (c): Detailansicht von (b). Von Pilzhyphen durchwuzelte Bereiche haben einen Durchmesser von ca. 5  $\mu\text{m}$ , im Auflicht.

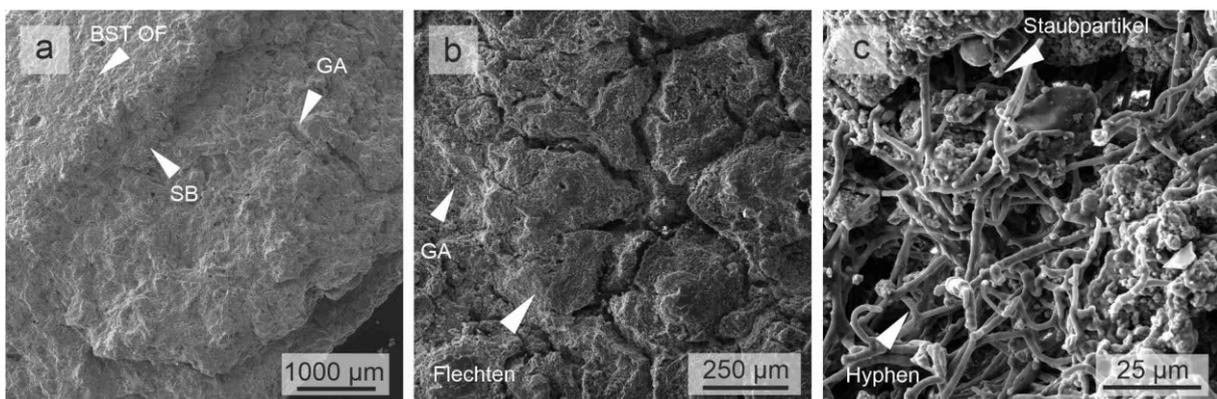


Abb. 4-7: (a): Schalen- und Rissbildung (SB) an 17 Jahre bewitterter und mit Mittel 6 hydrophobierter BST Probe. (b): Dichtes Flechtenwachstum auf unbehalteter BST Oberfläche. Das Gefüge unterhalb der Flechten zeigt eine strukturelle Entfestigung an (GA). (c): Intensive Durchwurzlung der kalkigen Matrix. Das verzweigte Pilzhyphen-Netzwerk beinhaltet Staubpartikel und Mineralkörner.

Der Haupteinfluss der von einer biogenen Besiedlung ausgeht und welcher maßgebend die feuchtechnischen Eigenschaften bestimmt, wird im reduzierten Wasseraufnahmevermögen gesehen, welches bereits nach 2 Jahren Exposition zu beobachten ist (vgl. Tab. 4-4). Erst im zweiten Schritt und infolge einer Langzeitbewitterung kann im Bereich hinter den biogenen

Aufwüchsen (Abb. 4-6c) der oben beschriebene Prozess der Bildung einer Sekundärporosität erfolgen, über die das Wasser in tiefere Gesteinsschichten abgeleitet werden kann.

#### *Schadensphänomene am Schleieriether Sandstein - mikroskopisch*

Unbehandelte und behandelte Schleieriether Sandsteinproben zeigen infolge einer Langzeitwitterung nur einen geringmächtigen biogenen Bewuchs auf der Natursteinoberfläche (Abb. 4-8, Abb. 4-9a). In Kombination mit Partikeln und Stäuben, die sich an der Oberfläche anlagern, bildet der Biofilm einen dünnen, aber flächigen Belag aus (Abb. 4-8b und c), welcher über die Zeit zu einer Verdunkelung und einer Änderung des optischen Erscheinungsbildes geführt hat (vgl. Abb. 4-2a). Außerdem lässt sich auch in diesem Fall ein Tiefenwachstum der Organismen feststellen. Die Hyphen wurzeln in die freien Porenräume sowie in das tonige Substrat bewitterter SST Proben (Abb. 4-8b, Abb. 4-9b und c).

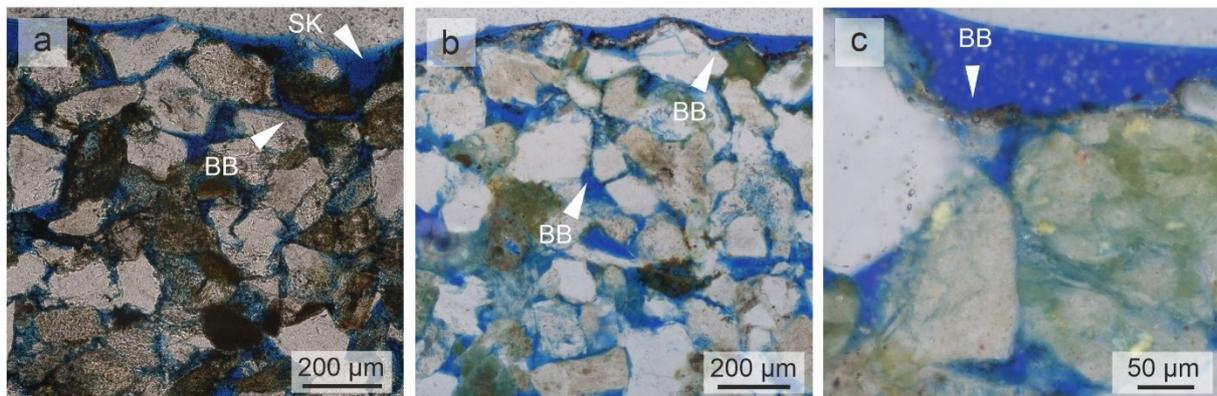


Abb. 4-8: (a): Oberflächliche biogene Besiedlung (BB) und schwarze Beläge (SK) einer hydrophobierten (Mittel 10) SST Probe, welche offene Porenräume zusetzen, im einfach polarisierten Licht. (b): Dünnlagig auf SST Oberfläche ausgebildeter Biofilm (BB). Vereinzelt, nicht tiefgehende Durchwurzelung feststellbar. (c): Detailansicht von (b). Biofilm (BB) umhüllt Kornoberflächen sehr dünn, partiell sind Partikel mit in den Biofilm eingebunden, im Auflicht.

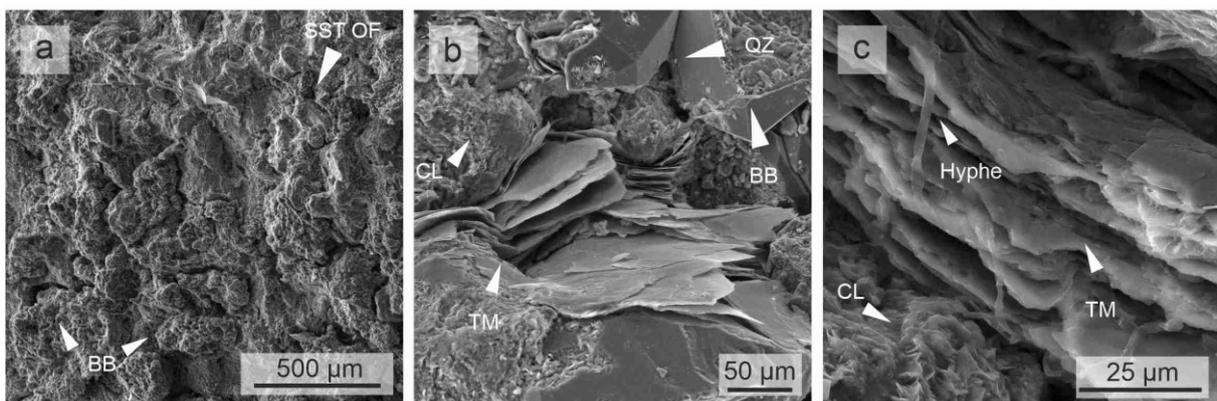


Abb. 4-9: (a): Geringmächtiger biogener Aufwuchs (BB) auf un behandelter SST Probe. (b): Porenraumbeschaffenheit einer bewitterten SST Probe, neben Quarzkörnern (QZ), Tonmineralen (TM) und Chloritrasen (CL) auch biogene Durchwurzelung (BB) des porösen Gefüges erkennbar. (c): Detailansicht. Hyphen wurzeln in tonhaltige Matrix von hydrophobierter (Mittel 7) und langzeitbewitterter SST Probe.

Die Durchwurzelung ist in diesem Fall nicht so stark ausgeprägt und nicht so tief reichend wie bei BST Proben. Dennoch ist festzuhalten, dass die dünnlagig, aber flächig ausgebildeten und kornüberziehenden Biofilme zusammen mit den schwarzen Belägen, welche oberflächennahe Porenräume über die Zeit zusetzen, zu einer verringerten Wasseraufnahme führen können.

Ebenso kann dies Einfluss auf das Abtrocknungsverhalten nehmen, wodurch die bewitterten Oberflächen länger feucht bleiben (vgl. Kapitel 2.1.2.3).

#### *Schadensphänomene am Obernkirchener Sandstein - mikroskopisch*

Oberflächennahe Bereiche von bewitterten OKS Proben sind vor allem durch zwei unterschiedliche Verwitterungsarten gekennzeichnet. Zum einen zeigen die Proben ein intensives und flächig ausgebildetes Flechtenwachstum (Abb. 4-10a, Abb. 4-11a und b). Diese Aufwüchse, die sowohl auf behandelten als auch unbehandelten OKS Oberflächen auftreten und eine Höhe bis zu 500  $\mu\text{m}$  besitzen, haben eine feste Anhaftung an die quarzitische Oberfläche. In den Bereichen, wo sich die Aufwüchse bereits von der Oberfläche gelöst haben, ist eine deutliche Erhöhung der Oberflächenrauigkeit bzw. Materialausbrüche und eine Zerstörung der primären Oberfläche festzustellen (Abb. 4-11a und b). Zum anderen bilden die Biofilme durch Anlagerung von Stäuben und Partikeln eine dunkle Verwitterungsschicht aus (Abb. 4-10b, Abb. 4-11c), welche eine Schichtdicke von etwa 50  $\mu\text{m}$  besitzen können (vgl. Braun et al. [2020]). Die schwarzen Beläge bestehen aus Partikeln sowie Rückständen abgestorbener Organismen und sammeln sich vor allem in oberflächennahen offenen Poren, welche über die Zeit zugesetzt werden können (vgl. Nijland et al. [2003]). Ausgehend von der Natursteinoberfläche können die Mikroorganismen die ersten 100  $\mu\text{m}$  durchwurzeln, wobei sie vor allem die kaolinitischen Porenraumfüllungen belegen (Abb. 4-10c).

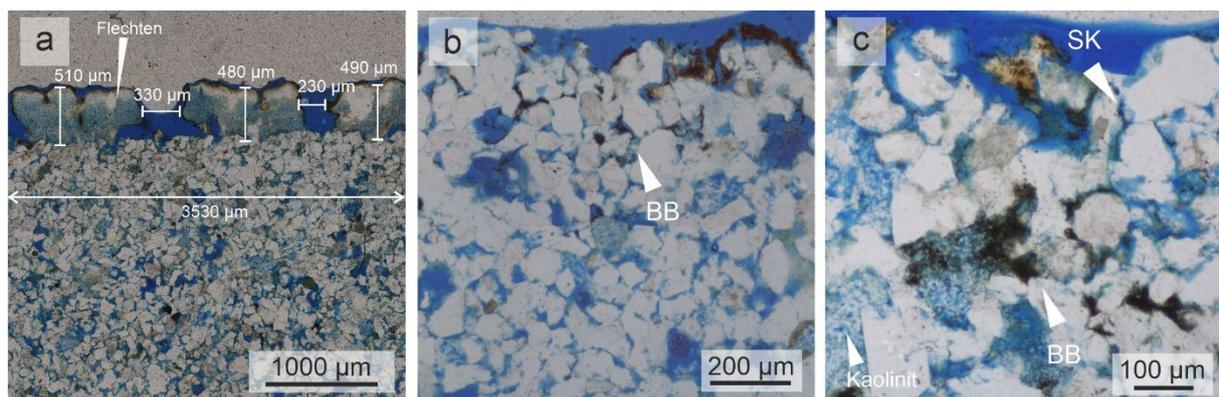


Abb. 4-10: (a): Flechtenwachstum auf langzeitbewitterter unbehandelter OKS Oberfläche, im einfach polarisierten Licht. (b): Biogener Bewuchs (BB) auf der Oberfläche und innerhalb der ersten 100  $\mu\text{m}$ , im Auflicht. (c): Biogene Besiedlung (BB) der kaolinitischen Porenraumfüllung. An der Oberfläche sind schwarze Ablagerungen in den Porenzwickeln (SK) erkennbar, im Auflicht.

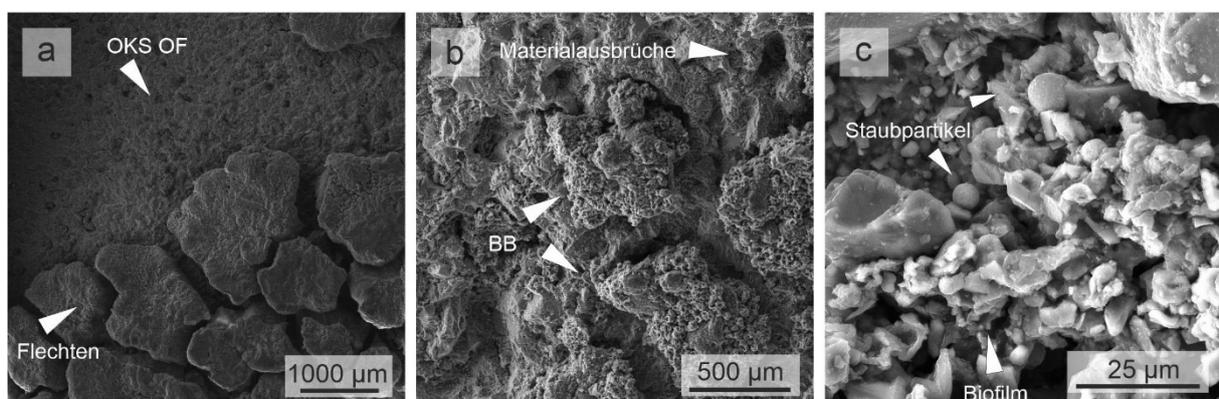


Abb. 4-11: (a) und (b): Dichtes, großflächiges Flechtenwachstum (BB) und Gefügeauflockerung (Materialausbrüche, Erhöhung der Oberflächenrauigkeit) auf der Oberfläche erkennbar. (c): Die Verwitterungsschicht auf den OKS Oberflächen besteht aus einer Kombination von biogener Besiedlung (Biofilm) und schwarzen Belägen, welche Staubpartikel und Mineralkörner beinhalten.

Die makroskopischen sowie mikroskopischen Untersuchungen zeigten, dass:

- Verwitterungsschäden an unbehandelten und behandelten Proben auftreten, wobei diese an hydrophobierten Proben stärker ausgeprägt sind
- aufgrund mehrerer Einflussfaktoren keine mittelspezifische Differenzierung hinsichtlich der Intensität des Schadensbildes der Schalenbildung vorgenommen werden kann
- die Schadensintensität in folgender Reihenfolge zunimmt: OKS → SST → BST
- standortabhängige Unterschiede bzw. Unterschiede zwischen 24 und 30 Jahren Freibewitterung nur bedingt erkennbar sind
- die Schmutzkrusten oder -anhaftungen zu einer Verdunkelung der Oberflächen führen
- die biogene Besiedlung nicht nur das Wasseraufnahmeverhalten an der Natursteinoberfläche (reduzierte Wasseraufnahme), sondern auch in der Tiefe beeinflusst (sekundäre Wasserwegsamkeiten bedingen beschleunigten Wassertransport)
- mittels Dünnschliffmikroskopie und REM das Vorhandensein der Hydrophobierungsmittel nicht nachgewiesen werden konnte.

#### 4.1.2 Porenraumbezogene Eigenschaften

An 74 ausgewählten BST, SST und OKS Proben erfolgten Quecksilberdruckporosimetrie-Messungen, deren Ergebnisse in Abb. 4-12 zusammengefasst sind. Die jeweiligen Einzeldarstellungen sowie die Ergebnistabelle finden sich im Anhang (siehe Abb. 9-1 und Tab. 9-2). Porenradien  $< 0,1 \mu\text{m}$  beschreiben den Mikroporenbereich, Porenradien zwischen  $0,1 - 1000 \mu\text{m}$  umfassen den Bereich der Kapillarporen und Radien  $> 1000 \mu\text{m}$  den der Makroporen (vgl. Kapitel 2.1.1.2).

Unabhängig von der betrachteten Natursteinart, Mittelart, des Standortes und der Auslagerungszeit wurden annähernd gleiche Gesamtporositäten von etwa 20 % ermittelt. Die jeweiligen Rein- und Rohdichten liegen für alle untersuchten Proben in der gleichen Größenordnung mit Werten von  $2,6 \text{ g/cm}^3$  (Reindichte) und  $2,0 - 2,1 \text{ g/cm}^3$  (Rohdichte) (Einzelwerte, siehe Tab. 9-2 im Anhang). Unterschiede sind jedoch in den jeweiligen Porenradien-Anteilen gegeben. Die höchsten Mikroporen-Anteile mit  $6 \pm 1 \%$  finden sich bei SST, die höchsten Kapillarporen-Anteile mit  $17 \pm 2 \%$  dagegen bei BST und OKS Proben.

Hinsichtlich der am häufigsten vorhandenen Porenradien (Abb. 4-12, rechts) liegen jene der BST Proben mit  $\varnothing 0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$  im Mikroporenbereich. OKS und SST Proben weisen hingegen deutlich größere Porenradien von im Durchschnitt  $3,0 \pm 1,2 \mu\text{m}$  bzw.  $4,3 \pm 1 \mu\text{m}$  auf. Ein möglicher Einfluss der Langzeitbewitterung auf Änderungen in der Porosität lässt sich bei den untersuchten Proben nicht eindeutig feststellen. Als Grund ist hierfür die durchschnittliche Probengröße von circa  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  zu nennen. Da sich Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit zumeist in einem Größenbereich  $< 5 \text{ mm}$  abspielen, können verwitterungsbedingte Einflüsse in der Porosität mit dieser Messmethode nicht korrekt abgebildet werden. Einzig bei zwei näher analysierten abgeplatzten SST-Schalen (Mittel 7 und 9, Standort NBG, Abb. 9-1, im Anhang) zeigt sich aufgrund einer 30-jährigen Bewitterung in Kombination mit einer Oberflächen-Abschalung eine Erhöhung des Kapillarporenanteils auf 18 % bzw. 22 %, mit einer Erhöhung der Gesamtporosität auf 23 % bzw. 26 % durch eine Gefügeauflockerung in diesem Bereich.

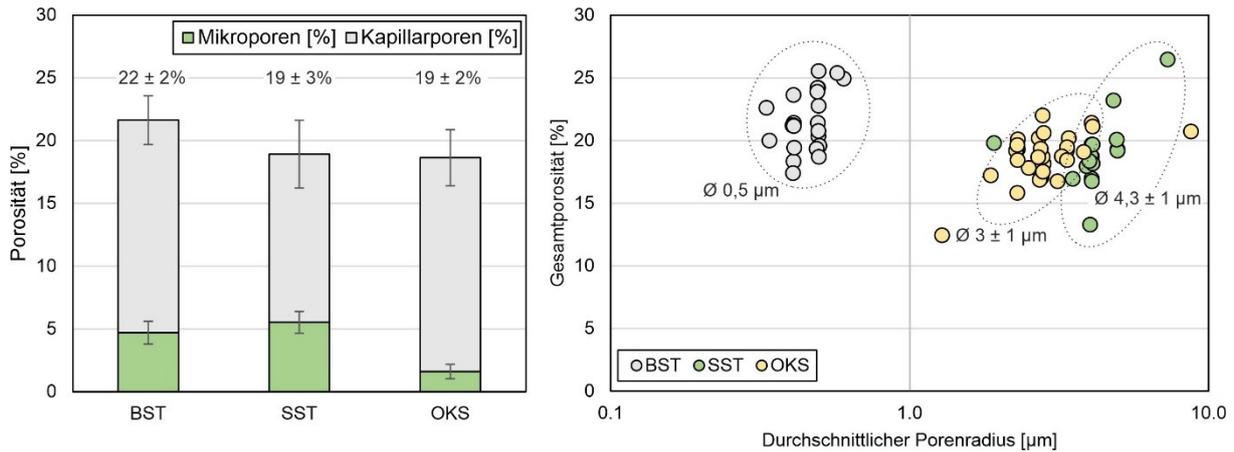


Abb. 4-12: (links): Darstellung der Gesamtporosität, mit Unterteilung in Mikro-, Kapillarporen [%]. (rechts): Vergleich von Gesamtporosität zu durchschnittlichem Porenradius [µm] für BST, SST und OKS (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Einzelwerte gemittelt, Daten siehe Tab. 9-2).

Bei BST Proben liegt bei sehr geringen Porenradien eine erhöhte spezifische Oberfläche von im Durchschnitt  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  vor (Abb. 4-13). OKS Proben besitzen eine deutlich geringere spezifische Oberfläche von rund  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , bei gleichzeitig größeren Porenradien ( $\sim 3 \mu\text{m}$ ). Demgegenüber liegt bei SST eine große spezifische Oberfläche ( $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bei größeren Porenradien vor ( $\text{Ø } 4 \mu\text{m}$ ). Diese erhöhte spezifische Oberfläche bei BST (kalkig-tonig) und SST (tonig) kann einen Reaktionsraum für potentielle Verwitterungsschäden darstellen und mögliche Verwitterungsabläufe begünstigen, da Feuchtigkeit in diesen Bereichen länger gehalten werden kann und auch die Angriffsfläche deutlich erhöht wird.

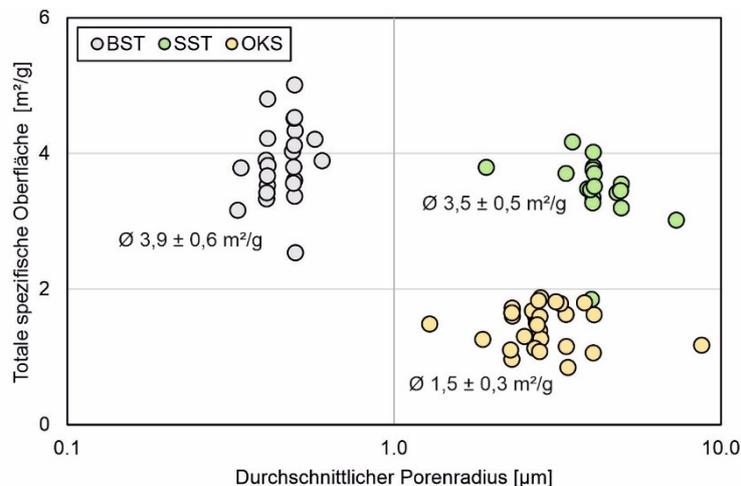


Abb. 4-13: Vergleich von totaler spezifischer Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] zu durchschnittlichem Porenradius [µm], für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Einzelwerte gemittelt).

Bezüglich der porenraumbezogenen Eigenschaften lässt sich festhalten, dass:

- die ermittelte Gesamtporosität bei BST, SST und OKS bei circa 20 % liegt
- der geringste mittlere Porenradius bei BST ermittelt werden konnte ( $0,5 \mu\text{m}$ ), gefolgt von OKS ( $3 \mu\text{m}$ ) und SST ( $4 \mu\text{m}$ )
- die größte spezifische Oberfläche bei BST und SST ( $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ermittelt wurde, die geringste bei OKS ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- das Vorhandensein der Hydrophobierung oder der Einfluss einer Langzeitbewitterung mittels Quecksilberdruckporosimetrie-Messungen nicht nachgewiesen werden kann.

### 4.1.3 Chemische und mineralogische Analysen

Neben der intensiven biogenen Besiedlung (siehe Abschnitt 4.1.1) zeigten freibewitterte BST Oberflächen die Bildung von schwarzen Krusten. XRD-Analysen an diesen Verwitterungskrusten bestätigten das Vorhandensein von Gips (siehe Abb. 4-14 und Tab. 9-3). Anhand photometrischer Untersuchungen konnten mäßig bis stark erhöhte Sulfatgehalte ermittelt werden (siehe Tab. 9-3, im Anhang). Die enthaltenen Chlorid- bzw. Nitratgehalte sind dagegen als gering einzustufen. Die Dachflächen von 17 Jahre lang bewitterten BST Proben zeigen zudem eine deutliche Gipsanreicherung, an den entsprechenden Seitenflächen der Prismen konnte dies hingegen nicht ermittelt werden (Tab. 9-3).

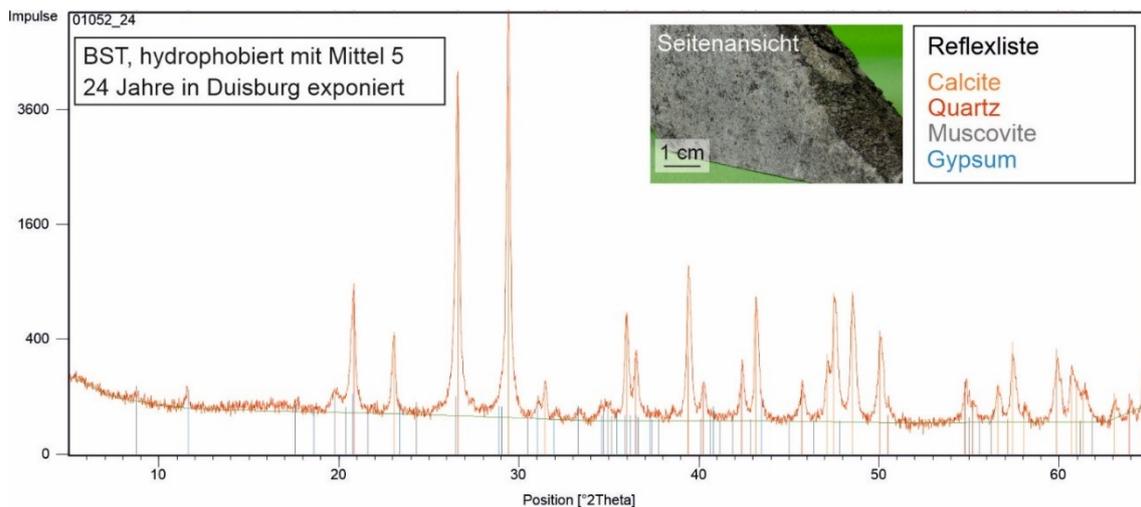


Abb. 4-14: Darstellung der röntgendiffraktometrischen Untersuchung einer mit Siloxan behandelten BST Probe, welche 24 Jahre natürlich bewittert wurde. Der in der Probe detektierte Gips ist in der Lage, Ruß- und Staubpartikel in seine Struktur miteinzubinden und führt zu den typischen schwarzen Krusten.

Anhand von XRD-Untersuchungen an SST Proben (Abb. 4-15) konnte die Zusammensetzung der vorhandenen oberflächlichen Anlagerungen ebenfalls näher analysiert werden. Dabei wurden unterschiedliche Salzarten, jedoch vor allem Sulfate (z.B. Gips, Burkeit, Natriumsulfat) und Nitrate (z.B. Natriumnitrat, Kaliumnitrat) identifiziert. Untergeordnet konnten auch Carbonate bestätigt werden (siehe Tab. 9-4, Anhang).

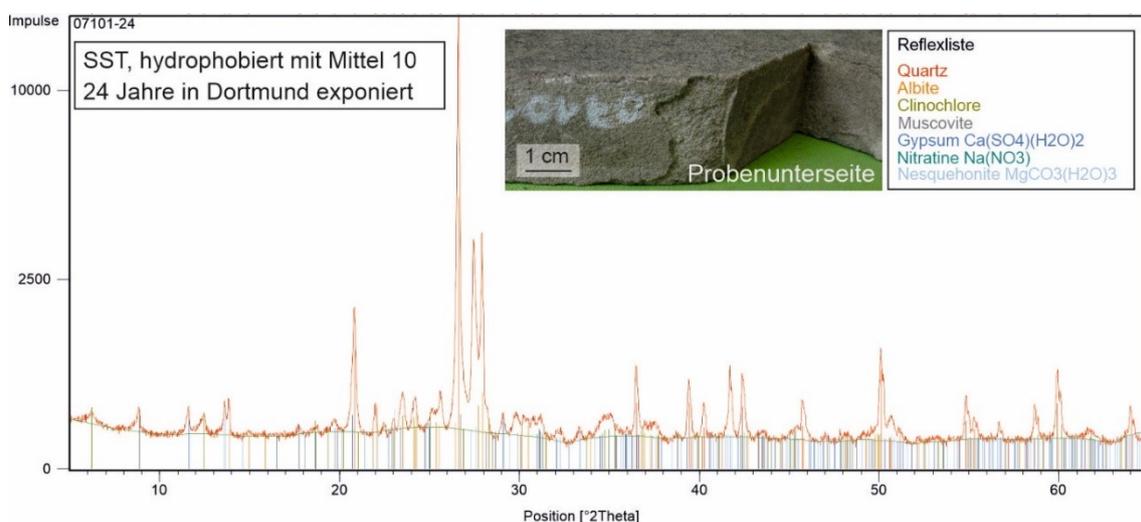


Abb. 4-15: Darstellung der röntgendiffraktometrischen Untersuchung einer mit Siloxan hydrophobierten und 24 Jahre lang bewitterten SST Probe. Die untersuchte Verwitterungsschicht beinhaltet neben Gips Natriumnitrat und Nesquehonit (Carbonatsalz).

Abb. 4-15 zeigt die charakteristische Zusammensetzung der in der Verwitterungsschicht enthaltenen Salze an. Neben Gips sind Natriumnitrat sowie Nesquehonit in der untersuchten SST Probe enthalten. Obwohl mittels XRD diese unterschiedlichen Salzarten detektiert wurden, liegen insgesamt relativ geringe Gesamtsalzgehalte (einzig der Sulfatgehalt ist leicht erhöht), vor (vgl. Tab. 9-4, Anhang).

Im Gegensatz zu BST und SST, konnten bei langzeitbewitterten OKS Proben Salze weder mittels photometrischer Untersuchung noch mit eingehenden XRD-Analysen festgestellt werden (vgl. Tab. 9-5). Zusammenfassend ist festzuhalten, dass:

- mittels chemischer und mineralogischer Analysen die Zusammensetzung der Verwitterungsschichten langzeitbewitterter Proben ermittelt werden konnte
- die schwarzen Krusten von BST Proben erhöhte Gipsgehalte aufweisen
- SST Proben unterschiedliche Salzarten (v.a. Sulfate und Nitrate) in der Verwitterungsschicht enthalten, die Gesamt-Salzkonzentration dennoch als gering einzustufen ist
- Schadsalze trotz Tränkungsmaßnahme an behandelten BST und SST ermittelt werden konnten und somit keine Verbesserung zu unbehandelten Proben erreicht wurde
- bauschädliche Salze bei OKS Proben nicht ermittelt werden konnten.

## 4.2 Zerstörungsfreie Analysen an den Exponaten

### 4.2.1 Farbveränderungen an der Natursteinoberfläche

An insgesamt 469 Proben wurde mittels farbmetrischer Untersuchungen die Intensität von Farbveränderungen, die über die Zeit an den bewitterten Natursteinoberflächen auftreten, näher analysiert. Es wurde geprüft, wie sich die natürliche Verwitterung sowie der Einsatz von Hydrophobierungsmitteln auf das optische Erscheinungsbild der untersuchten Natursteinoberflächen auswirkt. Im weiteren Verlauf wird deshalb  $\Delta E^*$ , das Maß für den auftretenden Farbtonunterschied (vgl. Kapitel 3.4.2), näher betrachtet.

Ausgehend von den archivierten unbehandelten Proben, die einen  $\Delta E^*$ -Wert von  $4 \pm 1$  besitzen ( $\Delta E^*$  Grenzwert  $\leq 5$ , siehe Abschnitt 3.4.2), ist unabhängig von der Steinsorte bereits nach einer 2-jährigen Bewitterung eine optische Farbveränderung um den Faktor 3 (BST, SST) bzw. Faktor 5 (OKS) festzustellen (Abb. 4-16). Hierbei konnten bei den in Dortmund exponierten Proben die höchsten Farbunterschiede ermittelt werden (OKS:  $\Delta E^* 34 \pm 6$ ). Insgesamt treten an den unbehandelten Proben die größten Farbveränderungen innerhalb der ersten 2 Jahre Freibewitterung auf.

Bis auf BST ( $\Delta E^* 8 \pm 3$ ) besitzen die untersuchten unbehandelten SST und OKS Proben nach 2 Jahren Exposition einen  $\Delta E^*$ -Wert von  $19 \pm 2$ . Auffällig ist, dass dieser Wert ( $\Delta E^* 18 \pm 1$ ) ebenfalls nach einer Bewitterungszeit von 24 bzw. 30 Jahren bei den untersuchten Proben vorliegt. Dies lässt auf eine signifikante Änderung des optischen Erscheinungsbildes, verursacht durch die in Abschnitt 4.1.1 festgestellten Verwitterungserscheinungen (wie z.B. Verschmutzung, biogene Besiedlung oder Anlagerung von Partikeln) innerhalb der ersten Jahre Freibewitterung schließen, welche sich anschließend auf diesem Verschmutzungs- bzw. Verfärbungsgrad hielt. Für die unbehandelten Proben sind keine signifikanten standortabhängigen Unterschiede bzw. Unterschiede zwischen 24 Jahren (DO, DUI, EI) und 30 Jahren (NBG, MUC, KE) festzustellen.

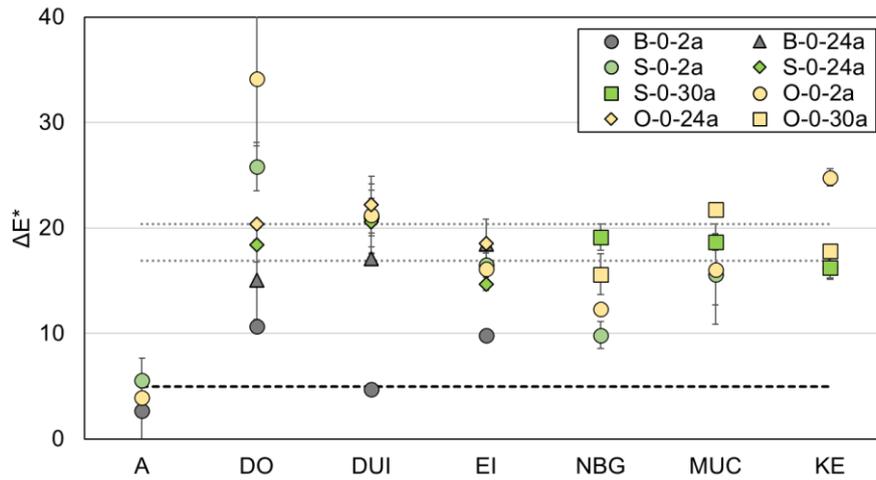


Abb. 4-16: Farbunterschiede un behandelter BST (B), SST (S) und OKS (O) Proben nach 0 Jahren (A) und mehrjähriger Exposition an den unterschiedlichen Standorten (Grenzwert  $\Delta E^* = 5$ , schwarze gestrichelte Linie. Mittelwerte und Standardabweichung aus 2 un behandelten Proben (0,15) errechnet).

Hinsichtlich der durchgeführten hydrophoben Oberflächenbehandlung fällt ausgehend von den un behandelten Lagerproben auf (Abb. 4-17, 0a), dass die eigentliche Tränkungsmaßnahme bereits zu einer leichten Farbveränderung bzw. Farbverdunkelung geführt hat. Am deutlichsten ist dies bei den OKS Proben zu beobachten (Abb. 4-17, OKS 0a).

Die größten Veränderungen des optischen Erscheinungsbildes treten auch bei den hydrophobierten Proben innerhalb der ersten 2 Jahre auf. Diese sind jedoch weniger stark ausgeprägt als bei den un behandelten Natursteinoberflächen. Nach einer Bewitterungszeit von 2 Jahren sind bei den getränkten BST Proben die geringsten Farbveränderungen sichtbar. Niedrige  $\Delta E^*$ -Werte ( $5 \pm 1$ ), ähnlich zu den un bewitterten Proben, deuten auf eine funktionierende Schmutzabweisung bzw. auf eine geringere Schmutzanlagerung auf der hydrophobierten Oberfläche hin. Nach 17 bzw. 24 Jahren Freibewitterung ist diesbezüglich keine Differenzierung mehr möglich, da insgesamt und unabhängig vom verwendeten Steinschutzstoff ähnliche  $\Delta E^*$ -Werte von  $19 \pm 3$  (17a) bzw.  $18 \pm 2$  (24a) erreicht werden.

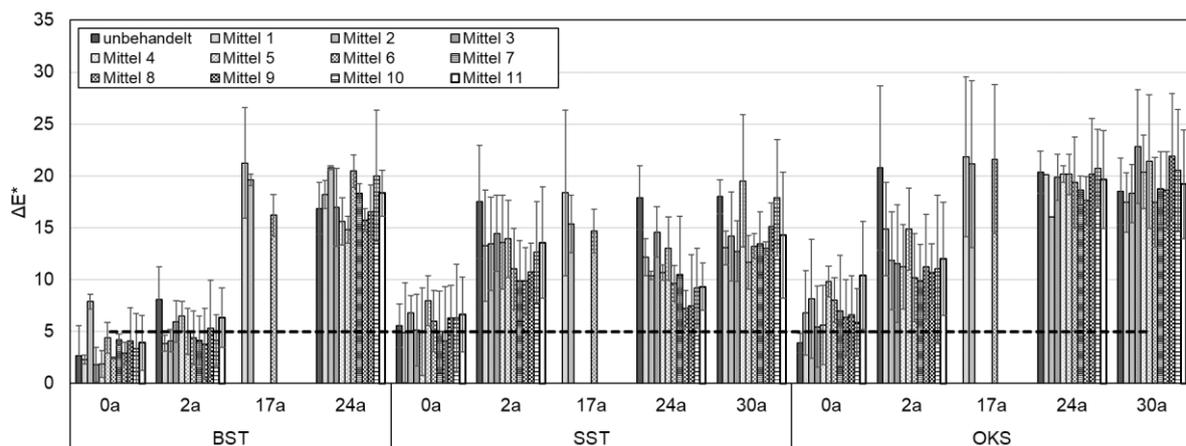


Abb. 4-17: Totale Farbdifferenz  $\Delta E^*$  un behandelter und getränkter (Mittel 1 - Mittel 11) BST, SST und OKS Proben, aus 0 Jahren (0a) und langjähriger Freibewitterung (2a - 30a) (Mittelwerte und Standardabweichungen über alle Standorte gemittelt).

Die höchsten  $\Delta E^*$ -Werte konnten bei den langzeitbewitterten OKS Proben ermittelt werden (siehe Abb. 4-17). Dies betraf Oberflächen, die mit Hydrophobierungsmittel auf Silanbasis (17a:  $\Delta E^* 22 \pm 8$  (Mittel 1); 30a:  $\Delta E^* 23 \pm 5$  (Mittel 3)) und Siloxanbasis (17a:  $\Delta E^* 22 \pm 2$

(Mittel 6); 30a:  $\Delta E^* 22 \pm 6$  (Mittel 9)) getränkt wurden. Insgesamt konnte bei den langzeitbewitterten hydrophobierten OKS Proben eine ähnliche Veränderung des optischen Erscheinungsbildes wie bei den unbehandelten Proben festgestellt werden, mit  $\Delta E^*$ -Werten von  $20 \pm 0,3$ .

Nach 2 Jahren Bewitterung zeigen die getränkten SST Oberflächen hingegen geringere Farbveränderungen ( $\Delta E^*$ -Wert  $12 \pm 2$ ) als die unbehandelten Proben, was auf eine weniger starke Anhaftung von Schmutz durch den wasser- bzw. schmutzabweisenden Charakter der Oberflächen hindeutet. Dieser Wert konnte ebenfalls nach einer Bewitterungszeit von 24 bzw. 30 Jahren ermittelt werden ( $\Delta E^*$ -Wert  $12 \pm 3$ ), was auf ein gleichbleibend unverändertes optisches Erscheinungsbild schließen lässt.

Bis auf die Farbtonunterschiede, die an den kurzzeit-bewitterten BST ( $\Delta E^* 5 \pm 1$ ) und den archivierten Proben gemessen wurden, liegen jene der restlichen hydrophobierten und nicht hydrophobierten Natursteinproben deutlich über dem vorgegeben Grenzwert von  $\Delta E^* = 5$ . Es kann deshalb festgehalten werden, dass:

- eine Zunahme des Farbtonunterschiedes von BST  $\rightarrow$  SST  $\rightarrow$  OKS erfolgt
- bereits nach 2 Jahren Exposition signifikante Farbveränderungen an den unbehandelten und behandelten Natursteinen auftreten
- der Farbunterschied bei hydrophobierten Proben geringer ist als bei den Unbehandelten
- durch den Einsatz von Hydrophobierungsmitteln eine anfängliche Reduzierung der Schmutzanlagerung und der sich daraus ergebenden Verdunkelung möglich ist
- infolge einer Langzeitbewitterung und einwirkender Verwitterungsprozesse signifikante Änderungen im optischen Erscheinungsbild auftreten, unabhängig davon, ob die Oberflächen hydrophobiert wurden oder nicht.

#### 4.2.2 Wirkstoffaufnahme und visuell ermittelte Eindringtiefen

Nachfolgend wird auf die Wirkstoffaufnahme der applizierten Hydrophobierungsmittel sowie die sich ergebenden visuell ermittelten Eindringtiefen eingegangen. Es wird geprüft, ob Änderungen der hydrophoben Schichtdicke durch eine Bewitterungszeit von bis zu 30 Jahren auftreten und wie stark diese gegebenenfalls ausgeprägt sind.

##### *Wirkstoffaufnahme der applizierten Hydrophobierungsmittel*

Abb. 4-18 zeigt die Wirkstoffaufnahme der flüssigen Tränkstoffe (nass) sowie die verbliebene Wirkstoffmenge (trocken) der mit Mittel 1 - 11 hydrophobierten BST, SST und OKS. Nach einer einminütigen Tauchtränkung im jeweiligen Wirkstoff liegt die Applikationsmenge der flüssigen Tränkstoffe im Durchschnitt bei  $188 \pm 29 \text{ g/m}^2$  (MIN-Wert:  $134 \pm 4 \text{ g/m}^2$  (Mittel 3, BST); MAX-Wert:  $244 \pm 9 \text{ g/m}^2$  (Mittel 8, BST)). Unabhängig von der Natursteinart wurden die größten Wirkstoffmengen bei der Applikation mit Silikonharzen aufgenommen ( $> 200 \text{ g/m}^2$ ), gefolgt von Mitteln auf Siloxan- und Silan-Basis. SST Proben nahmen vergleichsweise weniger Wirkstoff auf als BST oder OKS Proben. Eine gleichbleibend hohe Mittelaufnahme von rund  $200 \text{ g/m}^2$  war nur bei getränkten OKS Proben zu verzeichnen.

Hinsichtlich der verbliebenen Wirkstoffmengen konnten bei den mit Mittel 5 behandelten Proben die größten Werte ( $> 100 \text{ g/m}^2$ ) ermittelt werden (siehe Tab. 4-2). Da es sich um ein Kombinationsprodukt aus Siloxan und KSE-Zusatz handelt, könnte dies auf die zusätzliche Abscheidung von Kieselgel in den freien Porenräumen hindeuten. Dies war jedoch bei den anderen Kombinationsprodukten nicht zu beobachten (vgl. Tab. 4-2). Die verbliebene Wirkstoffmenge betrug für alle getränkten Proben im Durchschnitt rund  $50 \text{ g/m}^2$ . Bei den

Hydrophobierungsmitteln 1, 7, 8, 9, 10, und 11 ist zudem ein Mittelverlust > 80 % zu verzeichnen, mit einer maximalen Mittelaufnahme  $\leq 30 \text{ g/m}^2$ . Außerdem zeigen diese Mittel v.a. bei behandelten SST Proben die größten Differenzen zwischen Mittelaufnahme und verbleibender Wirkstoffmenge, was auf ein unterschiedliches Reaktionsverhalten der Mittel hindeutet (Abb. 4-18). Hingegen reduzierte sich die Tränkstoffmenge bei Mittel 2, 4 und 5 um etwa die Hälfte mit verbliebenen Wirkstoffmengen > 60  $\text{g/m}^2$ .

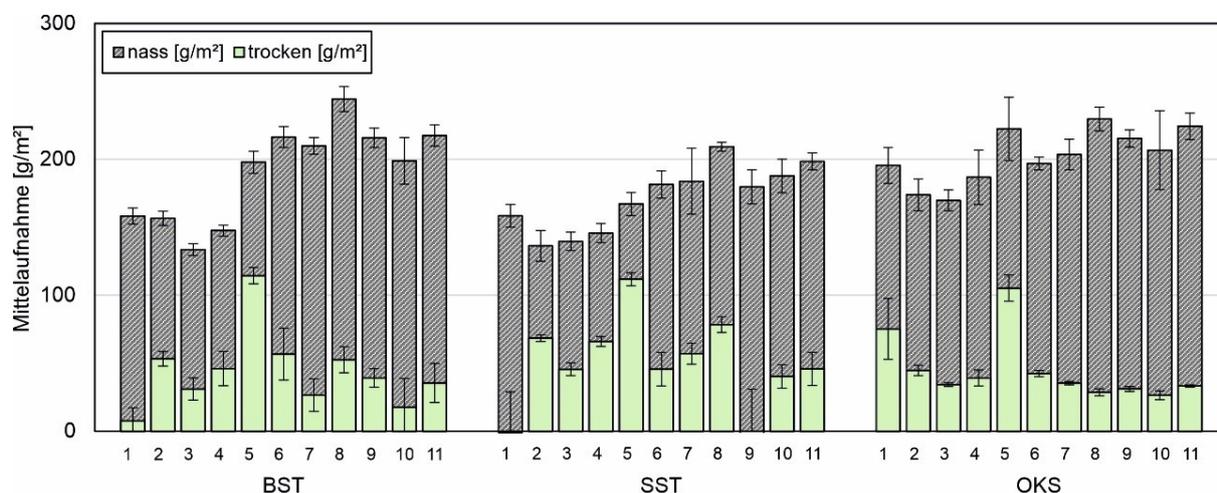


Abb. 4-18: Wirkstoffaufnahme [ $\text{g/m}^2$ ] der Hydrophobierungsmittel 1 - 11, appliziert auf BST, SST und OKS, gemittelt über alle Standorte.

Tab. 4-2: Mittelart, Wirkstoffaufnahme [ $\text{g/m}^2$ ] (gemittelt über alle Standorte) und visuell ermittelte Eindringtiefe [mm] (Werte der Referenzproben aus dem Lager (0a)).

Mittel	Konservierungsmittel	Mittelaufnahme [ $\text{g/m}^2$ ]												ET <sub>vis</sub> [mm]		
		BST				SST				OKS				BST	SST	OKS
		nass		trocken		nass		trocken		nass		trocken				
MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW					
1	34% Propyl-/ 5% Octyltrimethoxysilan	158	6	8	10	159	8	-1	30	196	13	75	22	0.7	3.4	6.1
2	35% Isobutyltrimethoxysilan	157	5	53	5	136	11	68	2	174	12	45	4	0.7	3.6	6.3
3	20% Isobutyltrimethoxysilan + 20% Tetraethoxysilanhydrolysat	134	4	31	8	140	7	46	5	170	8	34	1	1.4	2.4	4.8
4	20% Isobutyltrimethoxysilan + 20% Tetraethoxysilan	148	4	46	13	146	7	66	4	187	20	39	6	1.2	3.1	5.1
5	75% niedermolekulares Methylethoxysiloxan + Tetraethoxysilan	198	8	114	6	167	8	112	5	222	23	105	10	2.9	2.6	6.6
6	7,5% niedermolekulares Methylethoxysiloxan	216	8	57	19	182	10	46	12	197	5	42	2	1.2	2.1	4.0
7	6,7% oligomeres Methylethoxysiloxan	210	6	27	12	184	24	57	8	204	11	35	1	1.0	0.9	3.2
8	5% polymeres Methyl-/ Isooctylsiliconharz	244	9	52	10	209	3	78	6	230	9	29	3	1.4	1.9	2.3
9	6,7% oligomeres Methyl-/ Isooctylmethoxysiloxan	216	7	39	7	180	13	-2	33	215	6	31	2	0.6	1.4	2.9
10	8,3% oligomeres Methyl-/ Isooctylmethoxysiloxan + KSE	199	17	18	21	188	12	40	9	207	29	26	3	1.4	1.1	2.8
11	8% polymeres Methylmethoxysiloxan	218	8	35	14	199	6	46	12	224	10	33	1	1.2	1.4	3.4

Als Lösemittel (siehe auch Tab. 9-1) wurden Ethanol (Mittel 1, 2, 3, 4, 5), Benzin/Testbenzin (Mittel 5, 6, 11), White Spirit mit Sn-Katalysator (Mittel 7, 9, 10) und Solvent Naphtha mit Diacetonalkohol (Mittel 8) verwendet. Es fällt auf, dass die Mittel mit Ethanol-Lösungsmittel (=polar) zu einer vergleichsweise geringeren Wirkstoffaufnahme führten als jene mit Benzin/Testbenzin (=unpolar) [Roth 1987; Wolter 1989]. Zudem wurde bei den Hydrophobierungsmitteln mit einem White Spirit Lösungsmittel ein höherer Wirkstoffverlust festgestellt (> 80 %). Verglichen mit den sich ergebenden Eindringtiefen (Tab. 4-2, ET<sub>vis</sub>) führten diese Mittel zu den geringsten Werten bei SST und OKS Proben. In diesem Fall müssen getränkte BST gesondert betrachtet werden, da bei dieser Natursteinart insgesamt geringe Eindringtiefen ermittelt wurden (vgl. Tab. 4-3). Ein mögliches Verdampfen der Wirkstoffe (Silane sind leicht flüchtig, vgl. Kapitel 2.2.2) ist ebenfalls als mögliche Ursache für die geringen Wirkstoffmengen zu nennen. Es ist festzuhalten, dass:

- die Menge des aufgenommenen flüssigen Tränkstoffes bei etwa 200  $\text{g/m}^2$  liegt
- die verbliebene Wirkstoffmenge im Durchschnitt 50  $\text{g/m}^2$  beträgt

- die größte Mittelaufnahme des flüssigen Wirkstoffes in nachstehender Reihung erfolgte: SST → BST → OKS
- das Verdampfen von Lösemittel und Wirkstoff Einfluss auf die Mitteleindring- und Wirtktiefe nehmen können.

### Visuell ermittelte Eindringtiefen

An den BST Referenzproben aus dem Lager konnten Eindringtiefen zwischen 1 - 3 mm gemessen werden (Tab. 4-3, BST 0a). Hierbei wurden sowohl die höchsten (Mittel 5) als auch niedrigsten Werte (Mittel 9) an den mit Siloxanen getränkten Proben ermittelt. Über eine Bewitterungszeit von 24 Jahren ist visuell keine zeitliche Änderung erkennbar, im Mittel liegen die Eindringtiefen bei  $1,4 \pm 0,6$  mm. Tendenziell wurden an den mit Siloxan behandelten Natursteinen höhere Eindringtiefen als an Silan bzw. Silikonharz imprägnierten BST gemessen.

Unabhängig von der Wirkstoffart drangen die applizierten Hydrophobierungsmittel gleichartig über die Probertiefe hinweg ein (siehe Abb. 4-19, BST). Zusätzliche Messungen an Probenstück 3 (siehe Braun & Orlowsky [2020a]) belegen die geringen Eindringtiefen und die gleichmäßige Eindringfront der Wirksubstanz in BST Probekörper. Bei näherer Betrachtung der einzelnen Standorte und einer Expositionszeit von bis zu 24 Jahren ist auf Basis dieser Messdaten kein signifikanter Einfluss der natürlichen Verwitterung auf die hydrophobe Schichtdicke zu erkennen.

Tab. 4-3: Händisch gemessene Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel 1 - 11 an Probenstück 1, appliziert auf BST, SST und OKS, dargestellt über die Zeit (0a - 30a) (Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (STABW) über alle Standorte gemittelt).

VIS <sub>ET</sub> [mm]	BST				SST					OKS																		
	0a		2a		17a		24a		30a		0a		2a		17a		24a		30a									
	MW	STABW																										
1	0,7	0,0	1,3	0,7	0,8	0,2	1,1	0,4	3,4	1,4	5,3	1,5	1,8	0,2	1,9	0,1	1,8	0,2	6,1	0,4	6,9	0,6	4,8	2,0	5,7	0,0	6,5	0,7
2	0,7	0,1	1,3	0,6	0,9	0,0	2,0	0,0	3,6	0,4	4,8	1,1	1,3	0,6	1,9	0,4	2,3	1,1	6,3	0,6	3,3	1,6	2,2	1,6	2,9	0,0	4,9	0,2
3	1,4	0,3	1,3	0,2			2,2	0,2	2,4	0,9	2,3	0,4			1,8	0,4	2,2	0,2	4,8	0,1	3,2	0,5			2,9	2,0	4,0	0,5
4	1,2	0,7	1,1	0,0			2,1	0,6	3,1	1,1	3,4	0,7			3,1	1,4	2,0	0,6	5,1	2,9	2,6	1,6			2,0	1,3	3,0	0,9
5	2,9	0,4	3,0	0,1			2,7	0,3	2,6	0,3	3,2	0,3			2,7	0,1	3,1	0,2	6,6	0,3	6,5	1,2			6,1	0,3	6,8	0,4
6	1,2	0,6	1,8	0,6	0,5	0,0	1,5	0,7	2,1	0,3	1,9	0,1	1,9	0,3	1,7	0,3	1,9	0,4	4,0	0,5	3,9	0,3	3,3	0,3	3,3	0,0	3,9	0,1
7	1,0	0,0	1,8	0,5			1,1	0,5	0,9	0,2	1,0	0,2			1,0	0,2	1,4	0,5	3,2	0,0	3,2	0,5			2,8	0,1	3,3	0,3
8	1,4	0,4	0,7	0,2			1,1	0,5	1,9	0,3	2,1	0,3			1,5	0,5	1,7	0,2	2,3	0,5	3,3	1,2			3,0	0,5	4,0	0,1
9	0,6	0,0	1,0	0,4			0,9	0,3	1,4	0,6	2,2	0,8			2,5	0,4	1,9	1,0	2,9	0,0	3,1	0,7			3,1	0,1	3,2	0,3
10	1,4	1,0	1,2	0,5			0,9	0,7	1,1	0,4	1,1	0,3			1,6	0,4	1,8	0,2	2,8	0,9	4,1	0,5			4,0	1,0	3,8	0,3
11	1,2	0,1	1,5	0,3			1,3	0,3	1,4	0,1	1,5	0,2			1,6	0,3	2,1	0,4	3,4	0,2	3,4	0,4			2,9	0,2	3,2	0,2

An unverwitterten SST Proben konnten Eindringtiefen zwischen 1 - 4 mm händisch gemessen werden (Tab. 4-3, SST 0a). Die höchsten Eindringtiefen liegen in diesem Fall bei Silan getränkten Proben vor (Mittel 1 - 4). Die geringsten Werte weisen SST Proben auf, die mit Siloxanen (Mittel 7 und 10) behandelt wurden. Die Messwerte zwischen 24 und 30 Jahren Exposition verhalten sich ähnlich und über die Zeit konnten im Mittel Eindringtiefen von  $2 \pm 1$  mm gemessen werden. Zudem fallen die vergleichsweise hohen Streubreiten an den mit Silan getränkten SST Proben auf. Diese Streuungen, die auf ein ungleichmäßiges Eindringverhalten der Silane hinweisen (Abb. 4-19, SST), treten nicht nur innerhalb der 6 Einzelmessungen an einer Probe auf (vgl. Abschnitt 3.4.3), sondern sind auch für diese getränkte Probe an den unterschiedlichen Standorten zu beobachten.

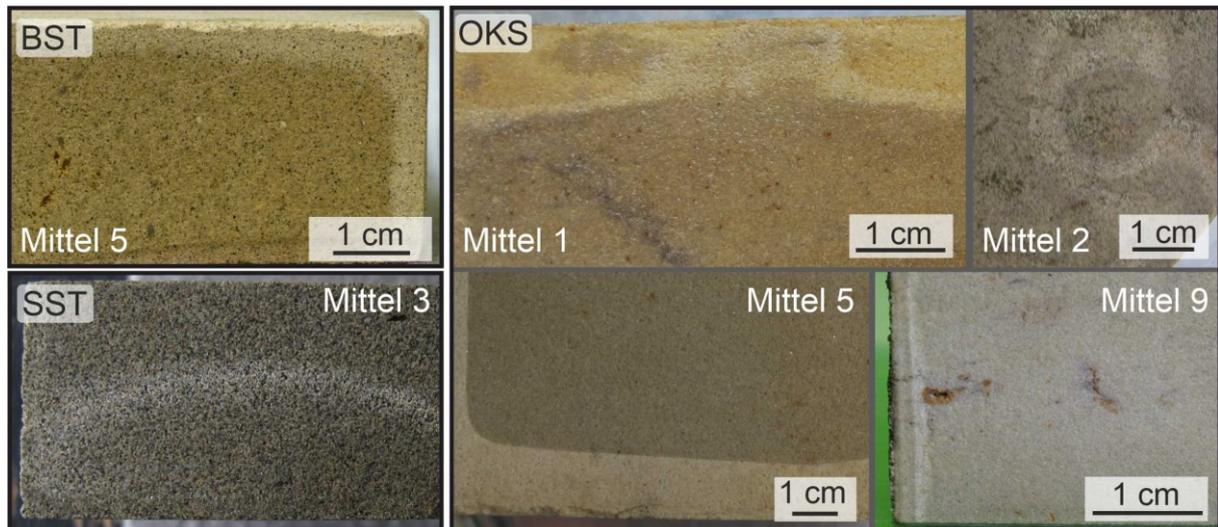


Abb. 4-19: Unterschiedlich ausgebildete Eindringtiefen der applizierten Hydrophobierungsmittel. BST zeigt eine gleichmäßige Wirkstoffverteilung, bei SST ist am Rand eine schwach ausgebildete Hydrophobie zu erkennen, in der Natursteinmitte bildet sich eine ungleichmäßige Front aus. OKS Proben zeigen ein unterschiedliches Eindringverhalten, von ungleichmäßig (Inselbildung: hydrophob-nicht-hydrophob) zu gleichartig ausgebildet.

Im Gegensatz zu BST und SST konnten bei den unbewitterten hydrophobierten OKS Proben wesentlich höhere Eindringtiefen zwischen 2 - 7 mm gemessen werden. Die höchsten optisch erkennbaren Wirtktiefen wurden mit Silanen und Siloxanen (Mittel 5 und 6) erzielt. Unabhängig vom verwendeten Hydrophobierungsmittel liegen nach 24 bzw. 30 Jahren Exposition ähnliche Eindringtiefen vor, welche auch über den gesamten Bewitterungszeitraum nahezu gleichbleibend waren (Mittelwert  $4 \pm 1$  mm). Ähnlich zu den behandelten SST Proben, ist auch in diesem Fall ein ungleichmäßiges Eindringen der Silan-haltigen Mittel zu erkennen, welches sich nicht nur anhand einer ungleichmäßigen Eindringfront, sondern auch an einer Art „Inselbildung“ mit hydrophob und nicht-hydrophob wirkenden Bereichen an der Oberfläche zeigt (siehe Abb. 4-19, OKS). Ein ähnliches Eindringverhalten konnte auch bei Grüner [2013] festgestellt werden (vgl. Kapitel 2.2.3). Es lässt sich festhalten, dass:

- die visuell ermittelte Eindringtiefe ( $ET_{VIS}$ ) von BST  $\rightarrow$  SST  $\rightarrow$  OKS zunimmt
- insgesamt geringe  $ET_{VIS}$  zwischen 1 - 7 mm vorliegen
- steinunabhängig Mittel 5 (Wirkstoffgehalt 75 %) die höchsten  $ET_{VIS}$  besitzt
- Silan-haltige Hydrophobierungsmittel zu uneinheitlichen Eindringtiefen führen (SST, OKS)
- kein signifikanter Zusammenhang zwischen Änderungen in der  $ET_{VIS}$  und einer Langzeitbewitterung von über 24 Jahren festzustellen ist.

#### 4.2.3 Kapillare Wasseraufnahme nach DIN EN 15801

Tab. 4-4 vergleicht die kapillare Wasseraufnahme unbehauelter sowie hydrophobierter BST, SST und OKS Proben nach 1 sowie 24 Stunden Messzeit. Unbehandelte BST sowie 2 Jahre bewitterte unbehauelte SST und OKS Proben zeigen zwischen 1 und 24 Stunden Messzeit eine Zunahme in der kapillaren Wasseraufnahme um den Faktor 2. Bei unbehauelten langzeitbewitterten SST und OKS Proben ist innerhalb dieser Zeit eine Zunahme um den Faktor 5 zu beobachten. Die in diesem Fall niedrigeren 1-Stunden-Werte sind auf eine eingeschränkte Wasseraufnahme über die verwitterte Oberfläche (z.B. durch Patina, siehe Abschnitt 4.1.1) zurückzuführen.

Generell bedingt eine Hydrophobierung von Baumberger Sandsteinen eine Verringerung der Wasseraufnahme nach 1 Stunde (Tab. 4-4, BST 0a), mit Schutzgraden von zumeist  $\geq 95\%$  (siehe Tab. 4-5, BST 0a). Mittel 7, 8 und 9 zeigen geringere Wirkungsgrade und besitzen nach 24 Stunden Messzeit ähnliche Wasseraufnahmewerte wie unbehandelte Proben. Die besten Ergebnisse erzielten Mittel 3 und Mittel 5 (Tab. 4-4, 24a, 24h). Insgesamt erfolgt eine deutliche Erhöhung der Wasseraufnahmewerte, sowohl zwischen 1 und 24 Stunden Messzeit als auch über eine Bewitterungszeit von 2 zu 24 Jahren. Wird der Schutzgrad näher betrachtet (Tab. 4-5, BST 24a), ist eine stetige Abnahme über die Zeit auf unter  $90\%$  erkennbar.

Tab. 4-4: Gegenüberstellung der kap. Wasseraufnahme in  $[\text{kg}/\text{m}^2]$  nach 1 und 24 Stunden Messzeit, für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte über alle Standorte gemittelt).

Mittel	kapillare Wasseraufnahme $[\text{kg}/\text{m}^2]$																												
	BST								SST								OKS												
	0a		2a		17a		24a		0a		2a		17a		24a		30a		0a		2a		17a		24a		30a		
	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h	1h	24h			
0	2.1	5.0	2.4	5.2			1.8	5.4	2.5	3.8	1.1	3.5			0.8	3.5	0.7	3.3	1.3	3.0	0.9	2.7			0.2	1.4	0.4	2.2	
1	0.1	1.0	0.2	1.8	0.6	4.0	0.3	2.0	0.1	0.5	0.1	0.7	0.3	1.5	0.4	1.5	0.3	1.5	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	
2	0.1	0.3	0.2	1.1	0.8	4.1	0.4	2.2	0.1	0.4	0.1	0.9	0.3	2.0	0.5	2.4	0.4	1.8	0.0	0.1	0.2	0.9	0.2	0.7	0.2	0.3	0.3	0.6	
3	0.1	0.5	0.2	0.9			0.4	1.8	0.1	0.3	0.1	0.5			0.4	1.7	0.3	0.9	0.0	0.1	0.3	1.8			0.2	0.5	0.2	0.5	
4	0.1	0.5	0.3	2.5			0.4	2.3	0.1	0.6	0.2	0.9			0.4	2.5	0.4	1.7	0.0	0.2	0.3	1.8			0.2	0.5	0.2	0.5	
5	0.1	0.3	0.1	0.5			0.3	1.1	0.1	0.3	0.1	0.3			0.2	0.6	0.2	0.5	0.0	0.1	0.1	0.1			0.1	0.2	0.2	0.3	
6	0.1	0.5	0.8	4.6	0.9	5.0	0.6	3.8	0.2	3.1	0.3	2.1	0.4	1.8	0.4	2.1	0.4	1.5	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4
7	0.2	2.2	0.4	3.4			0.7	4.8	0.3	2.2	0.2	2.0			0.6	2.9	0.4	1.9	0.0	0.1	0.1	0.1			0.2	0.4	0.2	0.7	
8	0.7	5.0	0.4	2.6			0.7	4.8	0.5	3.3	0.5	3.0			0.4	2.5	0.3	1.5	0.0	0.1	0.1	0.2			0.1	0.3	0.2	0.5	
9	0.1	2.1	0.4	3.1			0.6	4.1	0.2	2.5	0.4	2.8			0.5	3.1	0.4	2.0	0.0	0.1	0.1	0.2			0.2	0.7	0.3	0.8	
10	0.1	0.6	0.7	3.2			0.7	4.5	0.2	2.1	0.2	1.4			0.4	2.3	0.4	1.7	0.0	0.1	0.1	0.1			0.1	0.2	0.2	0.5	
11	0.1	0.4	0.2	1.0			0.6	4.0	0.2	1.3	0.1	0.5			0.4	1.5	0.4	1.8	0.0	0.1	0.1	0.1			0.1	0.2	0.2	0.3	

Hydrophobierte Schleierther Sandsteine zeigen ebenfalls eine wasserabweisende Wirkung innerhalb der ersten Stunde Messzeit. Vor allem die Mittel auf Silanbasis (Mittel 1 - 4) und Mittel 5 führen zu Wasseraufnahmewerten von etwa  $0,1 \text{ kg}/\text{m}^2$  nach einer Stunde Messzeit. Hingegen besitzen Mittel 6 - 11 einen geringeren Wirkungsgrad, was nach 24 Stunden Messzeit bestätigt werden kann. Die anfänglich hohen Schutzgrade von zumeist über  $95\%$  sinken mit zunehmender Bewitterungszeit und liegen nach 30 Jahren unter  $90\%$ .

Tab. 4-5: Schutzgrad  $\text{PD}_{\text{Ci}}$  in  $[\%]$  für BST, SST und OKS, ermittelt aus der kapillaren Wasseraufnahme nach 1 Stunde (Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (STABW) über alle Standorte gemittelt.  $\text{PD}_{\text{Ci}} > 95\%$ : grün,  $95 - 90\%$ : hellgrau,  $< 90\%$ : dunkelgrau).

Mittel	$\text{PD}_{\text{Ci}} [\%] 1\text{h}$																											
	BST								SST								OKS											
	0a		2a		17a		24a		0a		2a		17a		24a		30a		0a		2a		17a		24a		30a	
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW		
0	0	23	0	15			2	29	0	19	50	14			65	11	69	5	6	8	37	22			82	8	72	8
1	95	1	87	4	65	23	85	6	96	1	94	1	87	1	81	10	86	3	97	1	96	0	91	2	93	0	86	5
2	97	0	91	3	57	29	81	0	96	1	93	2	84	2	78	1	83	8	98	0	84	17	88	3	88	0	80	5
3	96	1	90	3			79	0	96	1	95	2			83	7	86	2	97	1	71	16			89	0	84	3
4	96	0	56	49			78	2	96	0	93	2			81	5	81	1	97	0	80	10			89	3	84	5
5	96	1	62	54			82	3	96	1	95	0			90	2	91	1	97	1	95	0			91	1	87	0
6	96	0	56	40	50	14	68	12	89	2	87	9	83	5	83	1	82	2	98	0	96	1	94	1	93	3	86	2
7	88	10	78	8			60	14	87	13	90	5			72	8	82	3	97	1	96	1			89	3	82	3
8	60	20	79	20			64	2	78	5	79	9			81	6	85	2	97	1	96	1			93	0	85	4
9	92	2	79	11			66	11	89	8	82	9			76	10	82	3	97	1	95	1			86	2	80	3
10	95	1	64	31			61	5	90	8	90	6			81	1	81	3	98	0	95	2			90	1	85	2
11	96	0	91	2			65	8	91	8	95	1			84	8	81	2	97	1	96	0			92	2	88	1

Ein gegensätzliches Verhalten zeigen hydrophobierte OKS Proben (Tab. 4-4). Unabhängig von der Messzeit bedingt eine Hydrophobierung von Obernkirchener Sandsteinen Wasseraufnahmewerte  $\leq 0,1 \text{ kg}/\text{m}^2$ . Bis auf Mittel 2, 3 und 4 (Silane) bleiben die übrigen Wasseraufnahmewerte der 2 Jahre bewitterten hydrophobierten Proben gering. Die hohe Leistungsfähigkeit in den ersten 2 Jahren Freibewitterung drückt sich auch durch hohe Schutzgrade  $> 95\%$  aus (Tab. 4-5), welche nach einer Langzeitbewitterung auf  $\leq 90\%$  sinken.

Wird die Wasseraufnahmegeschwindigkeit un behandelter BST Proben näher betrachtet (Tab. 4-6), ist ein leichter Rückgang über die Zeit zu beobachten. Behandelte Proben aus dem Lager (0a) zeigen durch die Tränkungsmaßnahme eine deutliche Reduktion der Sauggeschwindigkeit an, welche sich annähernd gleich zwischen 2 und 24 Jahren Freibewitterung verhält. Mittel 7 - 9 führen indes zu leicht erhöhten Wasseraufnahmeraten. Diese Zunahme ist ebenfalls an den 2 Jahre bewitterten Proben erkennbar, was die insgesamt geringere Leistungsfähigkeit dieser Produkte bestätigt.

Tab. 4-6: Wasserabsorptionskoeffizient AC [ $\text{kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$ ], errechnet für den Zeitraum 1 min bis 1 Stunde, für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gemittelt).

Mittel	AC [ $\text{kg/m}^2\sqrt{\text{h}^{0.5}}$ ] 1min-1h																											
	BST				SST					OKS																		
	0a		2a		17a		24a		0a		2a		17a		24a		30a											
	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW										
0	2.31	0.4	2.44	0.3			1.56	0.3	2.59	0.6	1.12	0.3	0.73	0.2	0.63	0.1	1.34	0.1	0.88	0.3			0.24	0.1	0.37	0.1		
1	0.09	0.0	0.21	0.1	0.63	0.5	0.24	0.1	0.08	0.0	0.11	0.0	0.23	0.0	0.37	0.2	0.26	0.1	0.03	0.0	0.04	0.0	0.07	0.0	0.06	0.0	0.14	0.1
2	0.06	0.0	0.13	0.0	0.64	0.4	0.28	0.0	0.07	0.0	0.12	0.0	0.31	0.0	0.43	0.0	0.33	0.1	0.03	0.0	0.19	0.2	0.11	0.0	0.13	0.0	0.20	0.1
3	0.08	0.0	0.12	0.0			0.26	0.0	0.07	0.0	0.09	0.0			0.31	0.2	0.22	0.1	0.03	0.0	0.37	0.2			0.11	0.0	0.15	0.0
4	0.08	0.0	0.24	0.1			0.28	0.1	0.09	0.0	0.14	0.1			0.37	0.1	0.33	0.0	0.03	0.0	0.26	0.1			0.11	0.1	0.15	0.1
5	0.07	0.0	0.07	0.0			0.20	0.0	0.08	0.0	0.08	0.0			0.15	0.0	0.13	0.0	0.03	0.0	0.04	0.0			0.10	0.0	0.12	0.0
6	0.08	0.0	0.82	0.8	0.88	0.3	0.52	0.3	0.26	0.0	0.27	0.2	0.31	0.1	0.35	0.0	0.35	0.1	0.02	0.0	0.03	0.0	0.04	0.0	0.07	0.0	0.14	0.0
7	0.22	0.2	0.39	0.2			0.70	0.3	0.31	0.3	0.22	0.1			0.59	0.2	0.33	0.1	0.03	0.0	0.04	0.0			0.12	0.0	0.19	0.1
8	0.81	0.4	0.40	0.4			0.58	0.0	0.53	0.1	0.48	0.2			0.42	0.1	0.28	0.0	0.03	0.0	0.03	0.0			0.08	0.0	0.17	0.1
9	0.14	0.0	0.37	0.2			0.58	0.2	0.26	0.2	0.39	0.2			0.50	0.2	0.34	0.1	0.03	0.0	0.04	0.0			0.16	0.0	0.22	0.1
10	0.09	0.0	0.65	0.6			0.66	0.1	0.24	0.2	0.20	0.2			0.37	0.0	0.34	0.1	0.03	0.0	0.05	0.0			0.08	0.0	0.14	0.0
11	0.07	0.0	0.13	0.0			0.56	0.2	0.20	0.2	0.08	0.0			0.32	0.2	0.35	0.1	0.03	0.0	0.03	0.0			0.07	0.0	0.10	0.0

Infolge einer Langzeitbewitterung zeigt sich an den un behandelten SST Proben eine signifikante Verringerung des Absorptionskoeffizienten um den Faktor 4, was auch die geringen Wasseraufnahmewerte nach einer Stunde Messzeit sowie einen theoretischen Schutzgrad von knapp 70 % erklärt (siehe Tab. 4-5). Wie bei den behandelten BST Proben, führt auch bei SST die Hydrophobierungsmaßnahme zu einer reduzierten Wasseraufnahme. Nach über 24 Jahren Freibewitterung zeigen hydrophobierte SST Proben (bis auf Mittel 5) eine deutliche Zunahme des Absorptionskoeffizienten (siehe Tab. 4-6).

Verglichen mit BST und SST Proben führt eine hydrophobe Oberflächenbehandlung von OKS Proben zu den geringsten Wasserabsorptionsraten. Nach 2 Jahren Freibewitterung lässt sich an den mit Silanen getränkten Prüfkörpern eine leichte Erhöhung der Wasseraufnahmegeschwindigkeit feststellen, was die geringeren Schutzgrade bei diesen Mitteln erklärt. Zwischen 24 bzw. 30 Jahren Freibewitterung ist kein signifikanter Unterschied festzustellen, die Absorptionsrate ist generell sehr niedrig und es werden durch eine Langzeitbewitterung nie die Werte un behandelter Proben erreicht.

Dennoch fällt auf, dass auch un behandelte OKS Oberflächen infolge einer Langzeitbewitterung eine verminderte Wasseraufnahme bzw. einen theoretischen Schutzgrad > 70 % besitzen, was anhand des Wassertropfentests für eine un behandelte und 30 Jahre lang bewitterte OKS Probe in Abb. 4-20 visualisiert wird. Beim Aufsetzen von Wassertropfen bleiben diese auf der Oberfläche stehen und bilden eine nahezu runde Form aus. Hingegen wird auf der unbewitterten Rückseite der Wassertropfen unmittelbar nach dem Aufsetzen kapillar aufgesogen. Um den zeitlichen Verlauf des Einflusses von oberflächlichen Anlagerungen näher zu beleuchten, wird in Abb. 4-21 das unterschiedliche Wasseraufnahmeverhalten un behandelter und hydrophobierter (Mittel 3 und Mittel 5) OKS Proben, ausgelagert an 6 unterschiedlichen Standorten, verglichen.

Ausgehend von den Lagerproben ist für Mittel 5 über die Zeit und an allen Standorten eine leichte Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit auf  $0,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  festzustellen, was jedoch keinen Einfluss auf den hohen Wirkungsgrad dieses Produktes nimmt. Bis auf den Standort

Kempton, ist nach einer Langzeitbewitterung bei den mit Mittel 3 hydrophobierten Proben hingegen eine Erniedrigung der Werte um zumeist  $\frac{2}{3}$  zu beobachten. An nahezu allen Standorten konnten nach 2-jähriger Bewitterung höhere Wasseraufnahmeraten von im Durchschnitt  $0,4 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  ermittelt werden (siehe Tab. 4-6). Eine signifikante Reduzierung der Wasser-Absorptionsgeschwindigkeit zwischen 2 und 24 bzw. 30 Jahren Freibewitterung lässt sich ebenfalls für die unbehandelten OKS Proben feststellen, wobei die Wasserabsorptionskoeffizienten zum Teil auf  $0,2 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  gesunken sind (Abb. 4-21). Die in Abb. 4-20 dargestellten oberflächlichen Verwitterungskrusten führen nicht nur zu einer Verzögerung in der Wasseraufnahme, sondern bilden über die Zeit einen Abperleffekt bzw. wasserabweisenden Effekt aus. Inwieweit eine Oberflächenreinigung Einfluss auf das Wassertransportverhalten nimmt, wird in Kapitel 5.2 diskutiert. Dennoch ist festzuhalten, dass diese wasserhemmenden Eigenschaften, die von den oberflächlichen Anlagerungen ausgehen, auf eine kurzzeitige Wasserbeanspruchung begrenzt sind (siehe kapillare Wasseraufnahme Tab. 4-4). Nach 24 Stunden Messzeit ist ein deutlicher Wasserzutritt über die zugesetzten Oberflächen erkennbar, wodurch mit Hilfe des 24 Stunden Wertes eine Differenzierung zwischen hydrophob und nicht hydrophob, auch trotz oberflächlicher Anlagerungen, möglich ist.

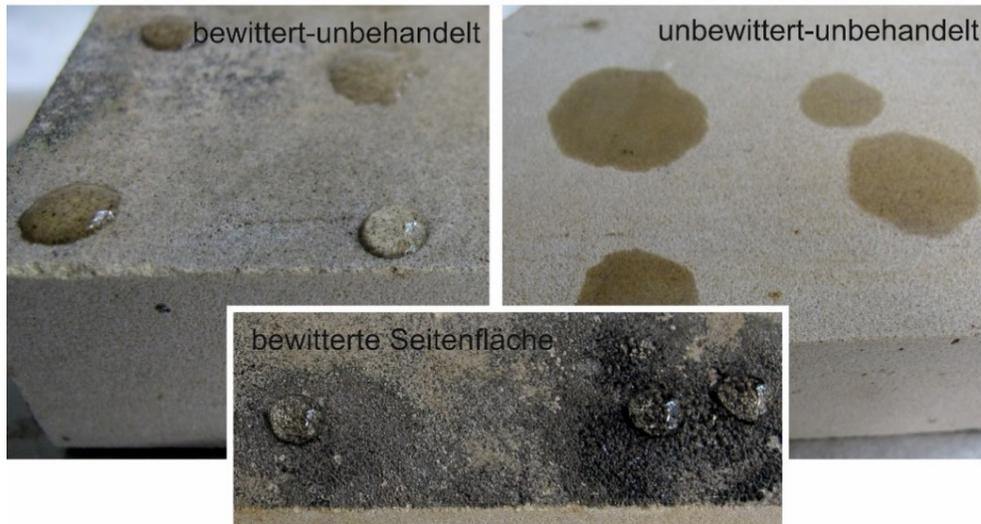


Abb. 4-20: Tropfentest: Wassertropfen bleiben auf der unbehandelten, aber bewitterten OKS-Oberfläche stehen (Probe 09004-30), wohingegen der Wassertropfen auf der unbewitterten Rückseite kapillar absorbiert wird.

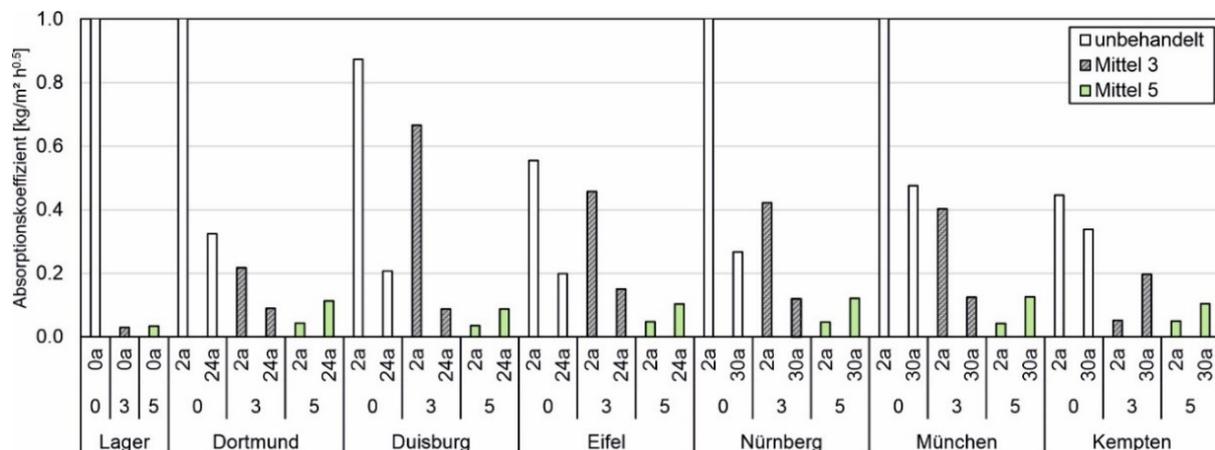


Abb. 4-21: Absorptionskoeffizienten AC  $[\text{kg/m}^2\sqrt{\text{h}}]$  unbehandelter und mit Mittel 3 und 5 behandelter OKS Proben an den unterschiedlichen Standorten (Lager = Referenz).

Es ist festzuhalten, dass:

- natursteinunabhängig alle Mittel eine Reduktion der kapillaren Wasseraufnahme innerhalb der ersten Stunde bedingen
- die geringe Leistungsfähigkeit von Mittel 7, 8 und 9, appliziert auf BST und SST, nach 24 Stunden Messzeit bestätigt wird
- unabhängig der Natursteinart Mittel 5 die besten Ergebnisse erzielt hat
- die wasserabweisende Wirkung von BST → SST → OKS zunimmt
- infolge einer Langzeitbewitterung die wasserabweisende Wirkung nachlässt
- oberflächliche Verwitterungsschichten das Wasseraufnahmeverhalten behandelte und unbehandelte Proben beeinflussen.

#### 4.2.4 Wasseraufnahme unter geringem Druck nach DIN EN 16302

Mittels Prüfrohr nach Karsten wurde die wasserabweisende Wirkung von unterschiedlich hydrophobierten BST, SST und OKS Proben analysiert sowie geprüft, ob durch den Einfluss einer Langzeitbewitterung Änderungen im Wasseraufnahmeverhalten zu beobachten sind. Ausgehend von Wasseraufnahmemessungen über eine Messzeit von 60 Minuten, wurde der Schutzgrad  $PD_{LP}$  [%] für die jeweiligen Proben berechnet, welche in Tab. 4-7 zusammengefasst sind.

Tab. 4-7: Schutzgrad  $PD_{LP}$  in [%] für BST, SST und OKS, ermittelt nach 1 Stunde Messzeit (Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (STABW) über alle Standorte gemittelt.  $PD_{LP} > 95$  %: grün,  $95 - 90$  %: hellgrau,  $< 90$  %: dunkelgrau).

Mittel	PD <sub>LP</sub> [%] 1h																												
	BST						SST						OKS																
	0a		2a		17a		24a		0a		2a		17a		24a		30a		0a		2a		17a		24a		30a		
MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW	MW	STABW		
0	0	0	0	0				36	11	3	4	57	24			90	2	93	4	24	35	17	22			86	11	86	8
1	99	2	96	1	78	24	92	6		99	1	92	10	94	0	96	1	95	2	100	0	98	2	96	2	93		93	4
2	95	7	93	4	74	24	90	0		98	1	91	10	92	2	95	2	94	2	100	0	80	29	90	12	87		90	3
3	98	3	89	1			86	3		99	2	87	23			95	0	94	2	99	0	62	27			94	1	93	1
4	94	6	89	2			88	3		98	0	94	5			92	2	93	3	100	0	70	40			93	1	93	1
5	99	1	91	2			88	3		99	1	96	5			97	1	96	0	98	3	98	3			97	2	94	1
6	91	2	28	16	64	30	78	16		89	3	87	10	92	2	96	1	93	2	99	1	99	3	95	0	97	3	95	2
7	97	3	85	10			74	13		95	7	95	3			94	3	95	2	100	0	99	3			93	1	91	4
8	56	21	88	9			77	12		77	11	39	31			92	1	97	3	97	4	100	0			96	2	92	3
9	85	7	83	12			80	17		97	1	85	8			91	4	94	3	100	0	100	1			88	4	89	4
10	95	7	79	24			75	4		100	1	96	3			92	5	93	2	99	2	99	3			95	2	91	2
11	99	1	95	5			80	5		99	0	96	5			96	0	95	2	99	0	99	3			94	1	94	1

Generell zeigen die meisten hydrophobierten BST Oberflächen eine wasserabweisende Wirkung trotz einstündiger Wasserbeaufschlagung unter Niederdruck. Bis auf die mit den Mitteln 6, 8 und 9 getränkten Proben konnten für unbewitterte Baumberger Sandsteine Schutzgrade  $\geq 95$  % ermittelt werden. Von den 2 Jahre bewitterten Proben weist der Großteil bereits Schutzgrade deutlich  $< 90$  % auf, was nach 24 Jahren Freibewitterung nahezu unverändert bleibt.

Bei unbewitterten SST Proben ergeben sich durch die applizierten Hydrophobierungsmittel Schutzgrade  $\geq 95$  %. Davon ausgenommen sind auch hier Proben, die mit Mittel 6 und 8 hydrophobiert wurden. Eine Freibewitterung von 24 bzw. 30 Jahren führt zu unverändert hohen Schutzgraden. Auffällig ist, dass auch die unbehandelten Proben einen Schutzgrad  $> 90$  % besitzen würden. Proben, die mit Mittel 8 getränkt wurden, zeigen eine verringerte wasserabweisende Wirkung sowie eine starke Streuung der Schutzgrade über die Zeit (39 % - 97 %). Bereits nach 2-jähriger Bewitterung besitzt die mit Mittel 8 hydrophobierte Probe, im Vergleich zur unbewitterten Lagerprobe, ein ähnliches Wasserabsorptionsverhalten wie eine Unbehandelte (siehe Abb. 4-22). Hingegen sinkt nach 2 Jahren Freilandexposition

das Wasseraufnahmevermögen der unbehandelten Probe. Nach 30 Jahren haben unbehandelte sowie hydrophobierte Proben ein ähnlich geringes Wasseraufnahmevermögen.

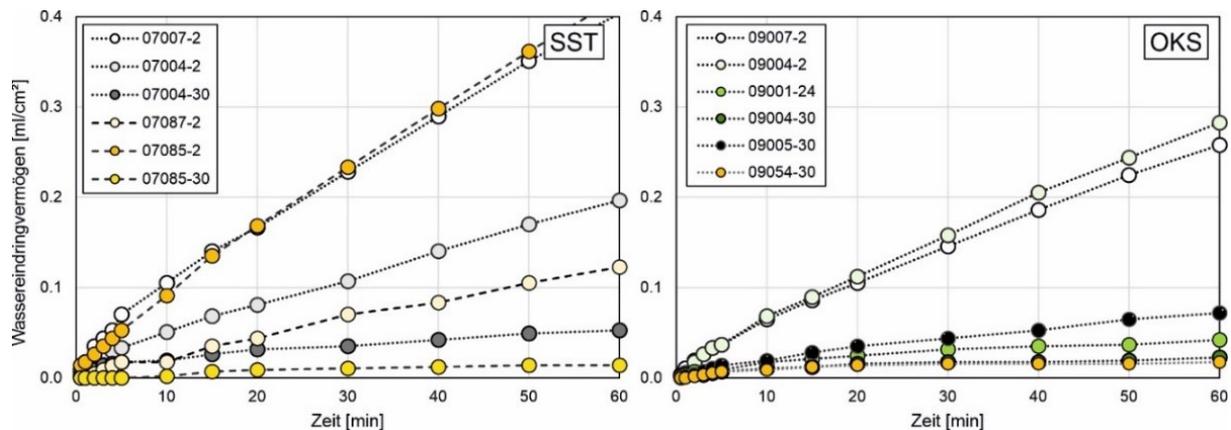


Abb. 4-22: Wassereindringvermögen [ml/cm<sup>2</sup>] innerhalb 60 Minuten Messzeit, für unbehandelte und hydrophobierte SST (links) und OKS (rechts).

Bei OKS Proben aus dem Archiv konnten im Gegensatz dazu Schutzgrade von annähernd 100 % ermittelt werden. Nach 2-jähriger Bewitterung zeigen die Wirkstoffe auf Silanbasis (Mittel 2, 3, 4) eine Reduktion der wasserabweisenden Wirkung von < 80 %, was in unterschiedlicher Ausprägung an den einzelnen Standorten zu beobachten war (vgl. Orłowsky et al. [2020]). Nach einer Freibewitterung von bis zu 30 Jahren bleiben insgesamt gesehen die hohen Anfangswerte erhalten (siehe Tab. 4-7). Die unbehandelten OKS Proben zeigen nach dieser Bewitterungszeit theoretische Schutzgrade von 86 %. Es fällt auf, dass durch die Langzeitbewitterung und die dadurch bedingte Patinierung der Oberflächen (Abb. 4-20) das Wasseraufnahmevermögen deutlich zurück gegangen ist (Abb. 4-22, rechts). Dies betrifft nicht nur unbehandelte OKS, sondern auch SST Proben. Insgesamt fällt auf, dass die ermittelten  $PD_{LP}$  deutlich höher ausfallen als die  $PD_{Ci}$ -Schutzgrade, welche sich aus den Messungen der kapillaren Wasseraufnahme ergeben. Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 5.3 näher eingegangen. Es wird festgehalten, dass:

- im Allgemeinen die hydrophobierten Proben eine wasserabweisende Wirkung besitzen, auch nach einstündiger Wasserbeaufschlagung unter Niederdruck
- steinabhängig der  $PD_{LP}$  von BST → SST → OKS zunimmt
- 30 Jahre Freibewitterung bei unbehandelten SST und OKS Proben zu theoretischen Schutzgraden > 86 % führt.

#### 4.2.5 Wasserdampfdiffusionsmessungen nach DIN EN 15803

Abb. 4-23 zeigt die Gegenüberstellung der Wasserdampfdiffusionswiderstände unbehandelter (schwarz) und hydrophobierter BST, SST und OKS Proben. Insgesamt führte die Hydrophobierungsmaßnahme bei den untersuchten Natursteinen zu einer Zunahme der Wasserdampfdiffusionswiderstände (WDD). Ausgehend von der unbehandelten BST Probe aus dem Lager, die einen  $\mu$ -Wert von 21 besitzt (Tab. 4-8, WDD  $\mu_{LA}$ , Mittel 0), erhöhte sich der Diffusionswiderstand behandelter BST Proben um nicht mehr als 30 %. Mittel 3, 7, 8 und 10 führten lediglich zu einer Erhöhung  $\leq 5$  % (Tab. 4-8, 0a). Nach einer Freibewitterung von 24 Jahren bleiben die Werte der unbehandelten sowie behandelten Proben nahezu unverändert (bis auf Mittel 6,  $\mu$ -Wert:  $30 \pm 18$ ). Es lassen sich keine signifikanten Einflüsse einer Langzeitbewitterung beobachten.

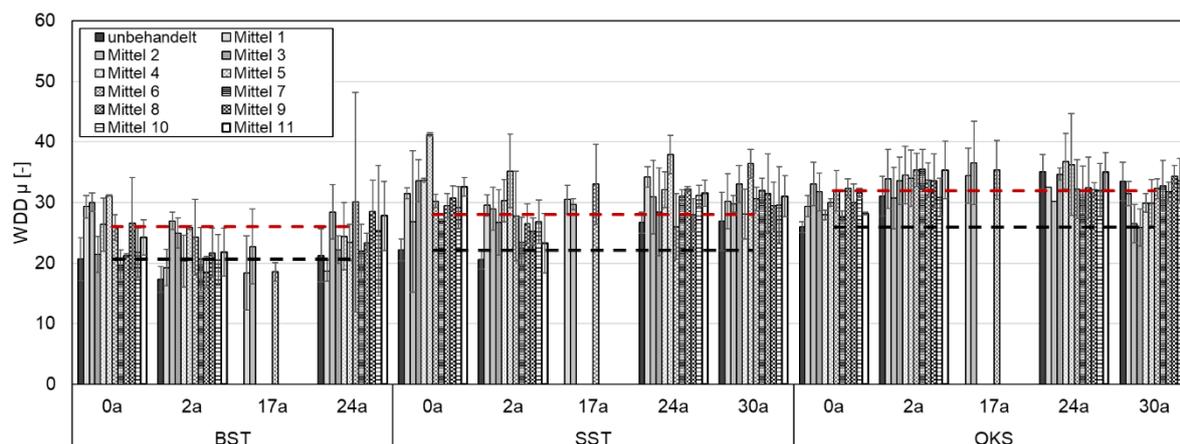


Abb. 4-23: Gegenüberstellung der Wasserdampfdiffusionswiderstände (WDD)  $\mu$  [-] unbehandelter und behandelter BST, SST und OKS über eine Bewitterungszeit von bis zu 30 Jahren (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gemittelt; schwarze Markierung: WDD-Wert unbehauelter Proben; rote Markierung: 20 %-Erhöhung des WDD).

Tab. 4-8: Darstellung des WDD unbewitterter Lagerproben und Erhöhung des WDD durch eine Langzeitbewitterung [%] für BST, SST und OKS Proben (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gemittelt; Erhöhung WDD bis 10 % (weiß), 20 % (grün), 30 % (grau); > 30 % (dunkelgrau)).

Mittel	BST						SST						OKS							
	WDD $\mu_{LA}$		Erhöhung WDD [%]				WDD $\mu_{LA}$		Erhöhung WDD [%]				WDD $\mu_{LA}$		Erhöhung WDD [%]					
	MW	STABW	0a	2a	17a	24a	MW	STABW	0a	2a	17a	24a	30a	MW	STABW	0a	2a	17a	24a	30a
0	21	4	0	0		3	22	2	0	0		17	18	26	1	0	16		26	22
1	29	2	30	0	0	0	32	1	30	25	27	35	27	29	2	12	23	25	20	18
2	30	1	31	23	9	27	27	12	17	23	25	28	25	33	4	22	16	29	14	2
3	21	3	4	17		7	34	3	34	17		22	33	32	3	18	23		25	0
4	26	4	22	0		15	34	0	34	27		31	21	28	1	7	25		29	13
5	31	0	34	20		12	41	0	46	37		41	39	30	1	14	24		28	13
6	26	2	20	15	0	31	30	1	27	20	33	15	28	32	3	19	27	27	19	20
7	20	3	0	0		6	27	0	18	5		29	31	28	1	6	27		19	21
8	21	0	3	0		11	30	2	25	16		31	30	32	2	20	23		20	18
9	27	8	22	5		28	31	2	28	12		21	25	30	3	14	23		19	24
10	22	4	5	0		18	29	3	24	17		29	25	32	1	18	16		19	23
11	24	3	15	5		26	33	2	32	5		30	29	28	0	8	27		26	28

Bei hydrophobierten SST Proben ist eine deutliche Erhöhung der Diffusionswiderstände sichtbar, mit einer Zunahme (gegenüber der unbehauelten Lagerprobe) um durchschnittlich mehr als 30 % (Tab. 4-8, SST, Mittel 0 WDD  $\mu_{LA}$ ). Mittel 5 führt zudem zu einer Erhöhung von über 40 %. Nach einer Freibewitterung von 24 bzw. 30 Jahren bleibt der WDD bezogen auf den Anfangswert gleichermaßen erhöht (Abb. 4-23). An den unbehauelten und langzeitbewitterten Proben ist eine Zunahme des Diffusionswiderstandes um 18 % festzustellen. Unter Berücksichtigung der Farbmessergebnisse (vgl. Kapitel 4.2.1), wo erhöhte Farbtonunterschiede mit  $\Delta E^*$ -Werten > 18 ermittelt wurden und welche den Einfluss der Oberflächenverschmutzung bzw. Verdunkelung sichtbar machen, zeigen die erhöhten WDD-Werte ebenfalls den Einfluss der Verwitterung und die sich daraus ergebende Verringerung der Diffusionsoffenheit.

Ausgehend von einem  $\mu$ -Wert von 26 (Tab. 4-8, OKS, Mittel 0) bedingt die Hydrophobierung von OKS Proben eine Erhöhung des WDD um durchschnittlich weniger als 20 %. Nach einer 2-jährigen Bewitterung erhöhen sich die Werte der hydrophobierten Proben zwar auf über 20 %, nehmen aber infolge einer Expositionzeit von 30 Jahren nicht weiter zu. Auffällig ist dennoch die Erhöhung des WDD unbehauelter Proben von 0 auf > 20 %. Ähnlich zu den SST Proben zeigen bewitterte OKS Oberflächen bereits nach 2-jähriger Bewitterung eine intensive Verdunkelung bzw. Schwarzfärbung (Kapitel 4.1.1 und 4.2.1). Die Oberflächenanlagerungen

sowie die biogene Besiedlung führen nicht nur zu einer Veränderung des optischen Erscheinungsbildes, sondern auch zu einer Abnahme der Diffusionsoffenheit, vor allem bei unbehandelten und langzeitbewitterten Proben.

Insgesamt wurde der vom WTA-Merkblatt vorgegebene Grenzwert, mit einer Zunahme von 50 %, nicht überschritten. Jedoch konnte nahezu bei allen untersuchten Proben eine Erhöhung  $\geq 20$  % festgestellt werden. Der potentielle Einfluss oberflächlicher Anlagerungen auf den Wasserdampfdiffusionstransport wird deshalb in Kapitel 5.1 ausführlich diskutiert. Natursteinunabhängig wurden die geringsten Veränderungen des WDD für Proben gemessen, die mit Mittel 7 getränkt wurden, sowie deutlich erhöhte Werte für mit Mittel 5 getränkte Proben (v.a. BST und SST). Da diese insgesamt erhöhten Werte bereits bei den Lagerproben zu beobachten sind, bestätigt dies (vgl. Abschnitt 4.2.2) die Annahme einer KSE-Abscheidung in den Porenräumen. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass:

- die Hydrophobierung Einfluss auf die Diffusionsoffenheit nimmt (v.a. bei SST)
- eine Erhöhung des WDD von OKS ( $< 20$  %)  $\rightarrow$  BST ( $\leq 30$  %)  $\rightarrow$  SST ( $> 30$  %) erfolgt
- der vom WTA-Merkblatt vorgegebene Grenzwert von 50 % nicht überschritten wird
- sich infolge einer Langzeitbewitterung die Wasserdampfdiffusionswiderstände unbehandelter Proben signifikant erhöhen (v.a. SST und OKS).

#### 4.2.6 NMR-Messungen in einer Tiefe: Ermittlung der Wirkzone

Bei diesem Experiment wurde innerhalb der hydrophoben Zone (Messtiefe: 600  $\mu\text{m}$ ) von BST, SST und OKS Proben die Wasserintensität bzw. die Zunahme der  $^1\text{H}$  Protonendichte über eine Zeitdauer von 90 Minuten gemessen (Versuchsaufbau, siehe Abschnitt 3.4.9). Innerhalb des hydrophobierten Bereiches wurde geprüft:

- ob dieser während einer temporären Wasserbeaufschlagung wasserabweisende Eigenschaften besitzt
- ab welchem Zeitpunkt die Leistungsfähigkeit der applizierten Produkte nachlässt.

Mit Gewichtsmessungen, die vor und nach der Versuchsdurchführung erhoben wurden, kann das Amplitudensignal, welches nach 90 Minuten detektiert wurde, mit dem ermittelten Wassergehalt korreliert werden. Die Festlegung der Grenzwerte erfolgte auf Basis umfangreicher Untersuchungen (siehe Anhang, Abb. 9-2, Abb. 9-3; Tab. 9-6 - Tab. 9-8) und unter Berücksichtigung des im WTA-Merkblatt vorgegebenen Grenzwertes, welcher besagt, dass eine wirksame Hydrophobierung zu Wasseraufnahmekoeffizienten  $\leq 0,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  führt [WTA 2010]. Wie aus der Einheit abzuleiten ist, folgt die Wasseraufnahme dem Wurzel-Zeit-Gesetz, der 60-Minuten-Wert kann somit nur kleiner oder gleich dem 90-Minuten-Wert sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde geprüft, ob ein Wert von  $0,1 \text{ kg/m}^2$  auch nach einer Saugzeit von 90 Minuten eingehalten werden kann, womit die Vorgabe aus dem WTA-Merkblatt mindestens erfüllt ist. Ausgehend davon erfolgte eine Bewertung der Leistungsfähigkeit durch eine Klassifizierung der hydrophobierten Proben in „hydrophob“, „beeinflusster Bereich“ und „hydrophil“ (siehe Kapitel 3.4.9.3 und Abb. 4-25).

Der hydrophile Bereich ergibt sich aus den Wasseraufnahmewerten unbehandelter sowie hydrophobierter Proben, die eine unzureichende bzw. keine Hydrophobie besitzen. Als hydrophil werden demnach Natursteine bezeichnet, die eine Wasseraufnahme  $> 0,5 \text{ kg/m}^2$  (OKS) bzw.  $> 1,0 \text{ kg/m}^2$  (BST, SST) besitzen (vgl. Tab. 9-6 - Tab. 9-8 im Anhang). Bei Wasseraufnahmewerten  $\leq 0,1 \text{ kg/m}^2$  (siehe WTA [2010]) weisen die untersuchten Proben eine intakte Hydrophobie auf. Eine Ausnahme bildet hierbei der hydrophobe Amplitudengrenzwert

von BST, welcher mit einem zulässigen Wassergehalt von  $0,2 \text{ kg/m}^2$  höher angesetzt ist. Grund hierfür ist das kalkig-tonige Bindemittel, welches im hohen Maße hygroskopisch Feuchte anlagern kann (vgl. Kapitel 3.2.1). Da der Wassertransport durch die hydrophobe Schicht in diesem Fall nicht kapillar, sondern durch Diffusion stattfindet und eine Wasseraufnahme ausschließlich durch Sorption erfolgt, unterbindet die hydrophobe Zone weiterhin einen Wasserzutritt in flüssiger Form, weshalb von einer funktionstüchtigen Hydrophobie gesprochen werden kann (vgl. Zone I, Kapitel 3.4.9.3). Der Bereich, der weder hydrophobe noch hydrophile Eigenschaften besitzt, wird als beeinflusster Bereich bezeichnet.

Exemplarisch wird dies für unbehandelte und hydrophobierte OKS Proben veranschaulicht (Abb. 4-24). Bis auf die behandelte Probe 09037-2 (Mittel 3, Lager; Amplitudenwerte  $\leq 0.01$ , Abb. 4-24 links), ist innerhalb der ersten Minuten Saugzeit die größte Wasseraufnahmerate festzustellen, mit einem sich stetig erhöhenden Amplitudensignal. Ab circa 30 Minuten wird ein Plateau mit einer annähernd gleichbleibenden Amplitude erreicht, zwischen 60 und 90 Minuten Messzeit treten keine signifikanten Amplitudenänderungen mehr auf.

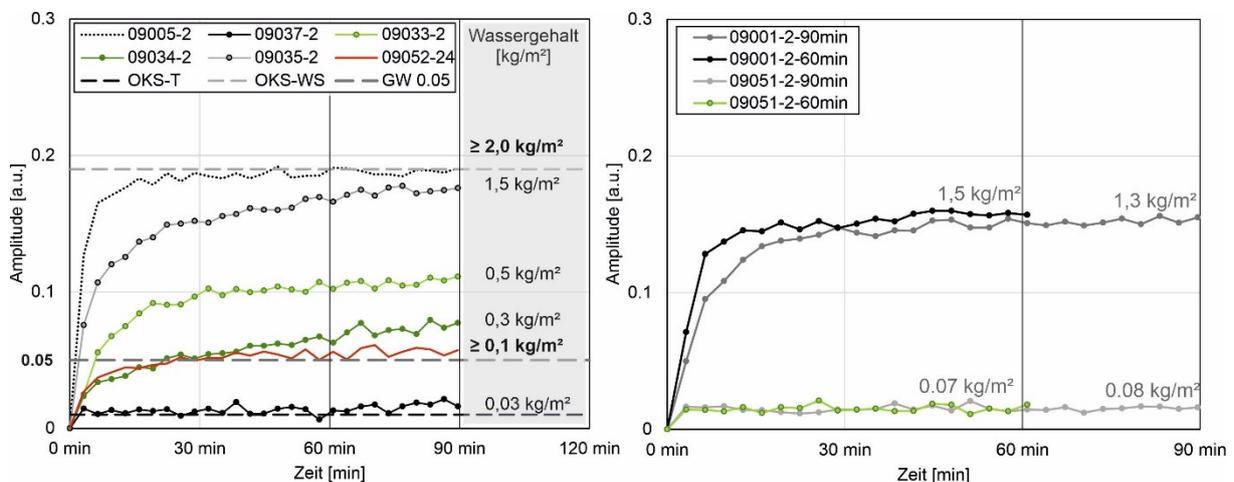


Abb. 4-24: Links: Zunahme des Amplitudensignals in einer Messtiefe von  $600 \mu\text{m}$ , für unbehandelte (09005-2) und behandelte (Mittel 3 und 5), 2 und 24 Jahre bewitterte OKS Proben. Die Grenzwerte für wassergesättigte (OKS-WS) und trockene Proben (OKS-T) sowie der Amplitudengrenzwert (GW 0.05) sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Rechts: Vergleich zwischen 90 min und 60 min Messzeit, mit entsprechenden Mengen des absorbierten Wassers.

Die mit Mittel 3 hydrophobierten Oberflächen weisen zudem probenabhängige Unterschiede auf. Ausgehend von der unbewitterten Probe (09037-2), die während der gesamten Messzeit einen konstant niedrigen Amplitudenwert ähnlich einer trockenen Gesteinsprobe (OKS-T, Abb. 4-24) besitzt, konnte an den übrigen Proben eine stetige Zunahme von Amplitudenwert und Wassergehalt festgestellt werden. Obwohl diese OKS Proben mit dem gleichen Hydrophobierungsmittel getränkt wurden und gleiche Tränkungsbedingungen vorlagen, streut die Leistungsfähigkeit stark und variiert zwischen:

- wasserabweisend: Amplitude  $< 0.05$
- hydrophil: Amplitude von circa 0.2. Es wurden ähnliche Werte wie bei unbehandelten bzw. wassergesättigten OKS Proben (OKS-WS) erreicht
- durch das Hydrophobierungsmittel beeinflusst: Amplitude zwischen 0.05 - 0.1. Es wurde ein reduziertes Amplitudensignal sowie eine verminderte Wasseraufnahme ermittelt.

Zudem ist an einer mit Mittel 5 und langzeitbewitterten OKS Probe zu sehen (Abb. 4-24, links), dass trotz 24-jähriger Freibewitterung eine wasserabweisende Wirkung bei einer temporären Wasserbeaufschlagung vorliegt (Amplitudenwert: 0.05, Wassergehalt:  $0,1 \text{ kg/m}^2$ ). Auf Basis

dieser Untersuchungsmethode wurden für BST, SST und OKS definierte Zonen durch die Korrelation von Amplitudensignal [a.u.] und dazugehörigem spezifischen Wassergehalt [kg/m<sup>2</sup>] bestimmt (siehe Abb. 4-25). Die Messungen für die Grenzwertermittlung erfolgten nur an unbewitterten und 2 Jahre bewitterten Probekörpern, um mögliche Einflüsse aus der Langzeitverwitterung auszuschließen. Ausgehend von den jeweils ermittelten Wassermengen konnte der Schutzgrad (PD<sub>NMR</sub>) berechnet werden.

Die resultierenden Grenzwerte für den Baumberger, Schleeriether und Obernkirchener Sandstein werden im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um die hydrophobe Wirkungsweise der langzeitbewitterten Proben sowie deren Restwirksamkeit zu bewerten. Der Schnittpunkt der Tiefen- und Saugprofile mit diesen Grenzwerten (BST: 0.1; SST und OKS: 0.05) ermöglicht die Ermittlung:

- der Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel (NMR<sub>ET</sub>)
- der Schädigungstiefe bzw. den Bereichs mit verminderter hydrophober Wirkung (NMR<sub>ST</sub>)
- der effektiven hydrophoben Wirkzone (NMR WZ<sub>EFF</sub> = NMR<sub>ET</sub> - NMR<sub>ST</sub>).

BAUMBERGER SANDSTEIN				SCHLEERIETHER SANDSTEIN				OBERNKIRCHENER SANDSTEIN			
Amplitude [a.u.]	Wassergehalt [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad PD <sub>NMR</sub> [%]	Klassifikation	Amplitude [a.u.]	Wassergehalt [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad PD <sub>NMR</sub> [%]	Klassifikation	Amplitude [a.u.]	Wassergehalt [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad PD <sub>NMR</sub> [%]	Klassifikation
0.50		0	hydrophil	0.50		0	hydrophil	0.50		0	hydrophil
0.45				0.45				0.45			
0.40				0.40				0.40			
0.35	≥ 1,0			0.35	≥ 1,0			0.35	≥ 2,0		
0.30		< 80		0.30				0.30			
0.25			beeinflusster Bereich	0.25		< 80	beeinflusster Bereich	0.25			beeinflusster Bereich
0.20	0,2 - 1,0	80 - 95		0.20				0.20			
0.15				0.15	0,1 - 1,0	80 - 95		0.15	0,5 - 2,0	< 70	
0.10			hydrophob	0.10			hydrophob	0.10	0,1 - 0,5	70 - 95	beeinflusster Bereich
0.05	0,1 - 0,2	95 - 100		0.05				0.05	≤ 0,1	95 - 100	hydrophob
0	≤ 0,1			0	≤ 0,1	95 - 100		0	≤ 0,1	95 - 100	hydrophob

Abb. 4-25: Grenzwert-Tabellen für Baumberger, Schleeriether und Obernkirchener Sandstein, für die Einteilung in hydrophob, beeinflusster Bereich und hydrophil, mit den jeweiligen Schutzgraden (PD<sub>NMR</sub>), abhängig von Amplitudensignal [a.u.] und Wassergehalt [kg/m<sup>2</sup>].

Abb. 4-26 zeigt exemplarisch die Zunahme der <sup>1</sup>H-Protonendichte in 600 µm Gesteinstiefe für unbehandelte und behandelte BST Proben sowie die zeitliche Entwicklung der hydrophoben Wirkungsweise. Für SST und OKS Proben finden sich die Diagramme im Anhang (Abb. 9-2, Abb. 9-3). Die unterschiedlich hydrophobierten Lagerproben zeigen Amplitudenwerte deutlich unter 0.1 und können unter Berücksichtigung des Grenzwertes (BST: 0.1) als hydrophob angesprochen werden. Hingegen liegt bei mit Mittel 6 behandelten und bewitterten Proben eine verminderte Leistungsfähigkeit vor, mit deutlich höheren Amplitudenwerten. Der Grenzwert wird bereits nach 1 Minute, spätestens nach 18 Minuten (grün markiertes Feld) überschritten. Hierbei fällt auf, dass nach 2 Jahren Exposition ein höherer Widerstand gegen anstehendes Wasser aufgebracht wird (Grenzwertüberschreitung nach 14 bzw. 18 min) als nach 17 bzw. 24 Jahren (Grenzwertüberschreitung nach 1 bzw. 3 min), was auf einen oberflächlichen Wirkstoffverlust schließen lässt.

Verglichen mit unbehandeltem Probenmaterial, zeigen die übrigen Proben vom Standort Dortmund nach 90 Minuten Messzeit deutlich geringere Werte des Amplitudensignals. Zudem behalten die Proben vom Standort Eifel auch nach einer Bewitterungszeit von 24 Jahren ihre wasserabweisenden Eigenschaften und können deshalb als „hydrophob“ bezeichnet werden (Abb. 4-25, Grenzwert-Tabelle BST).

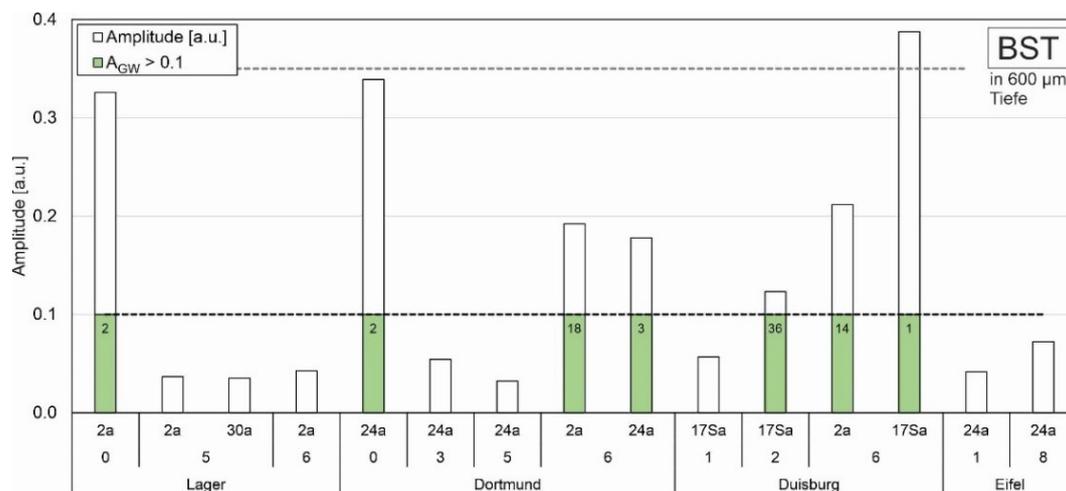


Abb. 4-26: Zunahme des Amplitudensignals für unbehandelte und behandelte BST Proben, gemessen in einer Tiefe von 600 µm. Angezeigt werden der Amplitudenwert nach 90 min Messzeit und der Zeitpunkt, wann der  $A_{GW}$  von 0.1 überschritten wird (grüne Markierung, mit Zeitangabe in [min]).

#### 4.2.7 NMR-Tiefenprofile: Ermittlung der Eindringtiefe

Zur Bestimmung der Eindring- und Wirtiefen der applizierten Hydrophobierungsmittel wurden an allen wassergesättigten Natursteinproben NMR-Tiefenprofile gemessen. Abb. 4-27 (links) zeigt schematisch die Vorgehensweise bei der Auswertung der NMR-Daten. Entsprechend der in Abb. 4-25 dargestellten Grenzwerte und unter der Annahme eines linearen Gradienten zwischen den beiden dem Grenzwert nächstgelegenen Messpunkten, wurden die Eindringtiefen  $NMR_{ET}$  mittels folgender Formel berechnet:

$$NMR_{ET} = \frac{(A_{GW} - A_1) \times (ET_2 - ET_1)}{(A_2 - A_1)} + ET_2$$

wobei:

$NMR_{ET}$ : Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels [µm]

$A_{GW}$ : Amplituden-Grenzwert (BST: 0.1; SST und OKS: 0.05) [a.u.]

$A_1$ : Amplitudenwert direkt unterhalb des Grenzwertes [a.u.]

$A_2$ : Amplitudenwert direkt oberhalb des Grenzwertes [a.u.]

$ET_1$ : Eindringtiefe, in der  $A_1$  gemessen wurde [µm]

$ET_2$ : Eindringtiefe, in der  $A_2$  gemessen wurde [µm]

Abb. 4-27 (rechts) stellt exemplarisch die unterschiedlichen Eindringtiefen von mit Mittel 5 (Siloxan) hydrophobierten BST, SST und OKS gegenüber. Ist ein Hydrophobierungsmittel trotz des permanenten Wasserkontakts wirksam (vgl. Abschnitt 3.4.8), so zeichnet sich ein deutliches Wirkstoffprofil ab. Für die hier betrachteten hydrophobierten Proben vom Standort Dortmund konnten, unter Anwendung obenstehender Formel, Eindringtiefen zwischen 2 mm (BST) und > 4 mm (OKS) gemessen werden. Auch wenn tendenziell niedrige Eindringtiefen vorliegen, führte die Applikation dieses Siloxans unabhängig von der Natursteinsorte auch nach 24 Jahren Bewitterung zu einer Wasserabweisung (siehe Braun & Orlowsky [2020b]).

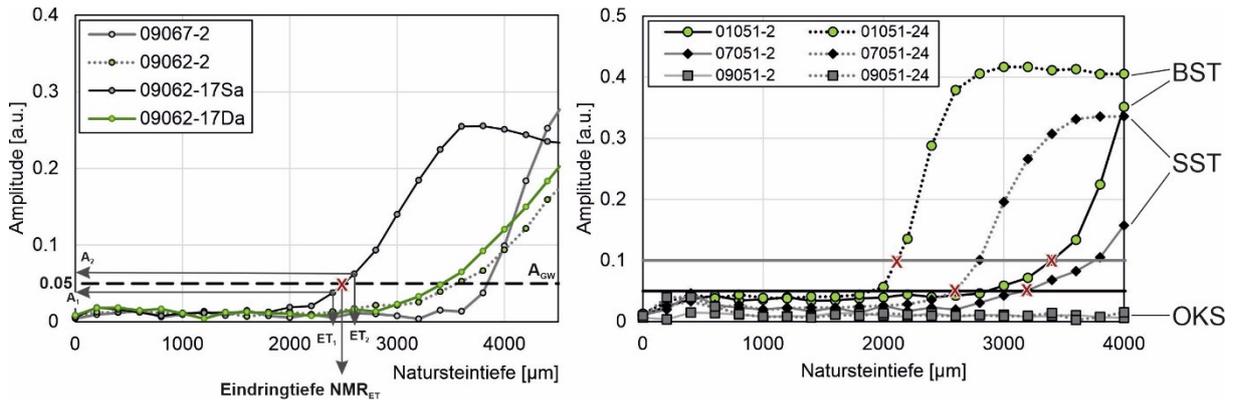


Abb. 4-27: Links: Schematische Darstellung der Ermittlung der Wirkstoff-Eindringtiefe  $NMR_{ET}$ , anhand hydrophobierter OKS Proben (17Sa: Seitenfläche, 17Da: Dachfläche nach 17 Jahren Bewitterung). Rechts: Ergebnisse der Tiefenprofile von mit Mittel 5 hydrophobierten BST, SST und OKS Proben, exponiert für 2 und 24 Jahre am Standort Dortmund.

Tab. 4-9 vergleicht die unterschiedlichen mittels NMR gemessenen Eindringtiefen hydrophobierter BST, SST und OKS. Unabhängig von der Natursteinart wurden die höchsten Eindringtiefen mit Mittel 5 erzielt (BST:  $3 \pm 0,4$  mm; SST:  $3 \pm 0,3$  mm; OKS:  $7 \pm 0,3$  mm). Baumberger und Schleierthaler Sandsteine weisen insgesamt und unabhängig von der Wirkstoffart die geringsten Eindringtiefen von zumeist  $\leq 1$  mm auf. Auffällig ist, dass die 24-Jahres-Werte hydrophobierter BST Proben deutlich höher sind als jene, die nach 0 bzw. 2 Jahren Bewitterung ermittelt wurden. Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei SST und OKS festgestellt werden. Gründe hierfür werden in Kapitel 4.2.8 diskutiert.

Tab. 4-9: Ergebnisse der mittels NMR gemessenen Eindringtiefen  $NMR_{ET}$  in [mm] der Hydrophobierungsmittel 1 - 11, appliziert auf BST, SST und OKS und dargestellt über die Zeit (0a - 30a) (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gebildet).

$NMR_{ET}$ [mm]	BST				SST				OKS																			
	0a		2a		17a		24a		0a		2a		17a		24a		30a											
	MW	STABW																										
1	0.3	0.0	0.4	0.1	0.7	0.5	1.0	0.4	0.2	0.1	0.4	0.3	0.4	0.0	0.3	0.1	0.1	0.1	1.2	0.5	2.5	1.3	3.1	2.0	6.1	0.0	3.2	2.9
2	0.7	0.3	0.4	0.1	0.4	0.1	2.0	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0	1.1	1.1	0.6	0.4	2.0	2.2	2.5	0.0	3.7	3.2
3	0.7	0.0	1.2	0.4			2.3	0.2	0.7	0.1	1.0	0.6			1.0	0.8	1.4	1.1	3.4	1.1	0.5	0.7			2.7	2.3	2.4	1.9
4	0.3	0.0	0.5	0.4			2.1	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1			0.2	0.1	0.1	0.1	3.7	4.9	0.2	0.1			2.1	1.8	2.1	1.8
5	2.3	0.1	3.0	0.5			2.7	0.5	2.7	0.9	3.1	0.3			2.6	0.0	2.5	0.2	6.6	0.0	6.6	1.1			6.1	0.8	6.7	0.8
6	0.6	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	1.1	1.2	0.4	0.2	0.4	0.2	1.5	1.7	1.1	1.3	0.8	0.9	3.9	0.0	4.0	0.7	3.0	0.7	3.1	0.6	3.4	1.0
7	0.2	0.2	0.2	0.1			0.7	0.8	0.2	0.1	0.4	0.3			1.0	1.3	0.2	0.1	3.2	0.3	3.1	0.6			2.4	0.3	2.5	0.4
8	0.3	0.4	0.3	0.1			0.6	0.4	0.2	0.0	0.2	0.1			0.3	0.4	0.4	0.2	0.7	0.2	1.7	0.5			2.2	0.4	2.3	2.0
9	0.2	0.2	0.3	0.1			0.6	0.3	0.2	0.0	0.2	0.1			0.2	0.1	0.2	0.1	1.3	1.3	1.4	1.0			1.7	1.4	2.2	1.8
10	0.3	0.1	0.1	0.1			0.3	0.1	0.4	0.0	0.4	0.3			0.7	0.9	0.5	0.6	3.1	0.4	3.4	1.5			3.5	0.4	3.6	1.7
11	0.9	0.1	1.0	0.1			0.8	0.7	0.6	0.7	1.0	0.3			1.3	0.7	0.2	0.2	3.3	0.3	3.1	0.3			3.3	0.2	3.1	0.6

SST und OKS Proben weisen zudem hohe Streubreiten in den Messwerten auf. Dieses uneinheitliche Eindringverhalten, welches bereits visuell ermittelt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2), konnte anhand von NMR-Messungen ebenfalls bestätigt werden. Abb. 4-28 zeigt exemplarisch das unterschiedliche Eindringverhalten von Mittel 3 und 4, welche auf SST und OKS Oberflächen aufgebracht wurden. Es lässt sich nicht nur eine Streuung der Messwerte unter den einzelnen Standorten, sondern auch zwischen den 0, 2, 24 und 30 Jahres-Probenscheiben erkennen. Hierbei korreliert nicht zwangsläufig eine Langzeitbewitterung mit niedrigen Eindringtiefen. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5.4 diskutiert.

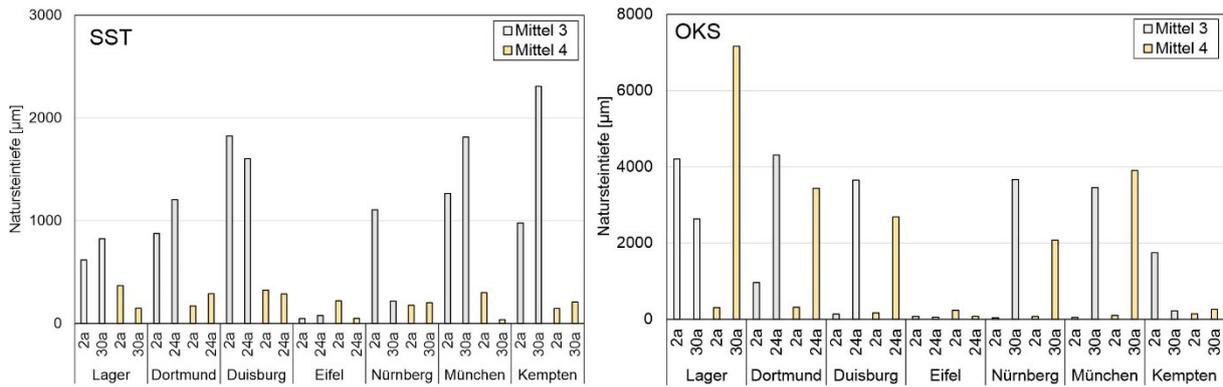


Abb. 4-28: Unterschiedliches Eindringverhalten von Mittel 3 und 4, appliziert auf SST und OKS, gemessen nach 2, 24 und 30 Jahren Bewitterung (Lager = Referenz).

Insgesamt konnten die höchsten Eindringtiefen bei OKS Proben gemessen werden, gefolgt von SST und BST. Hinsichtlich des Einflusses der Wirkstoffart auf die Eindringtiefe sind keine eindeutigen Aussagen zu treffen. Grundsätzlich führten jedoch Siloxane zu höheren Eindringtiefen bzw. zu einer gleichmäßigeren Ausbildung der hydrophoben Schicht als Silane oder Silikonharze.

Trotz der geringen Eindringtiefen, die bei BST Proben festgestellt wurden, bewirken die applizierten Hydrophobierungen eine Reduzierung der Wasseraufnahme bzw. besitzen eine hydrophobe Wirkung, auch nach einer Freibewitterungszeit von 24 Jahren. Abb. 4-29 zeigt die Ergebnisse einer Langzeitbeaufschlagung von rückseitig anstehendem Wasser von mit Mittel 3 und 5 hydrophobierten BST Proben. Diese stammen aus dem Archiv sowie aus 24-jähriger Bewitterung am Standort Dortmund. Eine Gesamtdarstellung aller Standorte findet sich im Anhang (siehe Abb. 9-4). Obwohl die Proben einer 65- bzw. 73-tägigen und permanenten Wasserbeaufschlagung ausgesetzt waren, sind die hydrophoben Wirktiefen unverändert. Trotz insgesamt geringer Eindringtiefen von  $\leq 3$  mm wird die hydrophobe Schicht nicht durchbrochen, die Hydrophobie zeigt eine uneingeschränkte Wirksamkeit. Insgesamt lässt sich kein signifikanter Einfluss einer Langzeitbewitterung oder eine eindeutige Abnahme der Eindringtiefen infolge einer Expositionszeit von 24 oder 30 Jahren erkennen. Sofern eine durchgängige hydrophobe Wirkzone über die Natursteintiefe nach der Mittelapplikation ausgebildet war, ist diese auch nach einer Langzeitbewitterung vorhanden und wirksam.

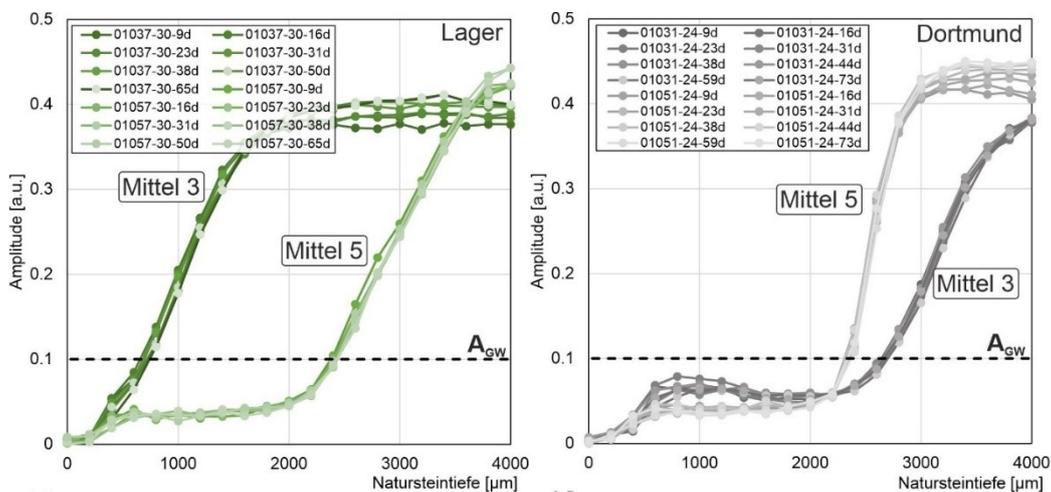


Abb. 4-29: Ergebnisse des Einflusses von rückseitig anstehendem Wasser sowie einer 24-jährigen Freibewitterung am Standort Dortmund auf die Leistungsfähigkeit von mit Mittel 3 und 5 hydrophobierten BST Proben. Als Referenz dienen die im Lager archivierten Proben. Das hydrophobierte Material lag 65 bzw. 73 Tage im Wasser.

Um differenziertere Aussagen bezüglich des Einflusses der Wirkstoffart treffen zu können, werden in Abb. 4-30 und Abb. 4-31 die anhand von NMR ermittelten Eindringtiefen ( $NMR_{ET}$ ) den visuell gemessenen Eindringtiefen ( $VIS_{ET}$ ) von Silan, Siloxan und Silikonharz getränkten BST, SST und OKS Proben gegenübergestellt. Die höchsten für BST Proben ermittelten Wirktiefen liegen demnach für Hydrophobierungsmittel auf Siloxan- sowie Silanbasis vor, mit Werten von maximal 2,5 mm (Silan) und 3,5 mm (Siloxan). Die geringsten Wirkbereiche konnten hingegen bei mit Silikonharz getränkten Proben mit Eindringtiefen bis zu 1,5 mm festgestellt werden. Allgemein ist festzuhalten, dass die meisten Hydrophobierungsmittel zu Eindringtiefen unter 1 mm führen. Zudem liegen bei generell geringen Eindringtiefen die visuell ermittelten deutlich über den mittels NMR gemessenen.

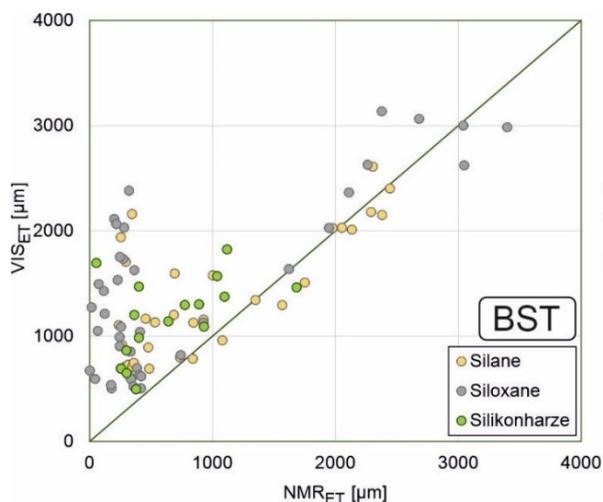


Abb. 4-30: Gegenüberstellung der visuell ermittelten ( $VIS_{ET}$ ) und der NMR ermittelten Eindringtiefen ( $NMR_{ET}$ ) von Silan, Siloxan und Silikonharz getränkten BST Proben.

Werden die Ergebnisse behandelter SST und OKS näher betrachtet (Abb. 4-31), zeigt sich ein ähnliches Bild. Die visuell ermittelten Eindringtiefen liegen deutlich über den NMR ermittelten. Mit Silanen hydrophobierte SST Proben besitzen zudem die größte Diskrepanz in den Messwerten. Mittels NMR Tiefenprofilen wurden Eindringtiefen unter 3 mm, zumeist aber unter 1 mm gemessen. Ebenso konnten für Silikonharze sehr geringe Eindringtiefen  $< 2$  mm festgestellt werden. Einzig Siloxan getränkte SST Proben weisen einen größeren Wirkbereich von bis zu 3,5 mm auf.

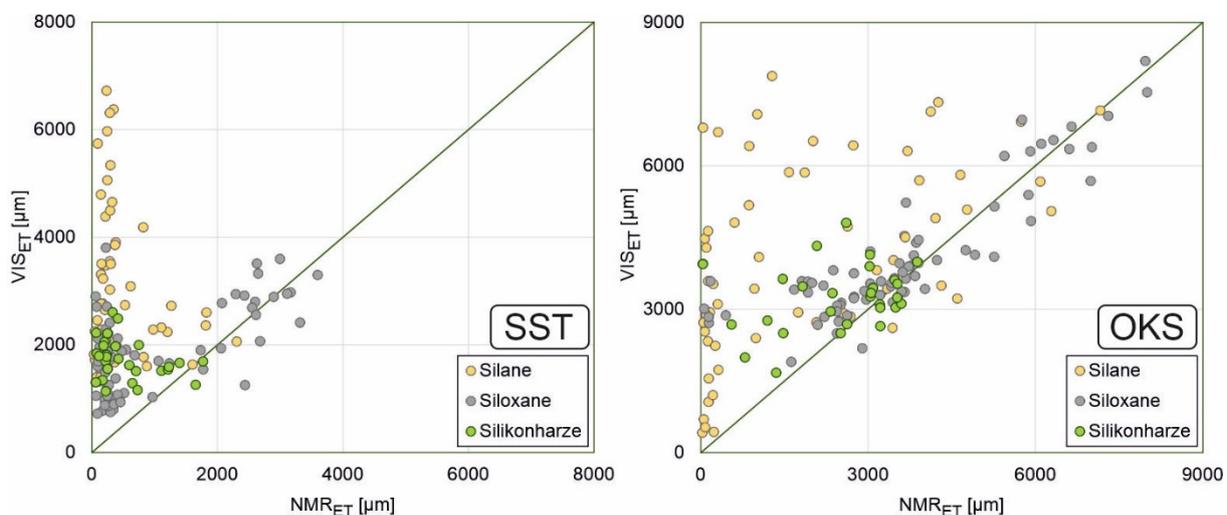


Abb. 4-31: Gegenüberstellung der visuell ermittelten ( $VIS_{ET}$ ) und der NMR ermittelten Eindringtiefen ( $NMR_{ET}$ ) von Silan, Siloxan und Silikonharz getränkten SST und OKS.

Insgesamt konnten bei den untersuchten Natursteinarten sowohl händisch als auch mittels NMR die höchsten Eindringtiefen für behandelte OKS Proben ermittelt werden (8 mm, Mittel 5). Generell zeigen mit Siloxan behandelte Oberflächen größere Wirtktiefen als mit Silan (~ 5 mm) und Silikonharz (~ 4 mm) getränkte Proben. Ebenfalls liegen mit Silan hydrophobierte Proben zumeist in einem Wirkungsbereich mit  $NMR_{ET} \leq 1$  mm und somit deutlich niedriger als die visuell ermittelten Eindringtiefen.

Bezüglich des Unterschiedes zwischen  $NMR_{ET}$  und  $VIS_{ET}$  ist zu berücksichtigen, dass insgesamt sehr geringe hydrophobe Wirkungsbereiche vorliegen, weshalb bei der Ermittlung der visuellen Eindringtiefen Ungenauigkeiten beim Ablesen des Messschiebers die Folge sind. Dieser Ablesefehler wirkt sich bei den geringeren Messwerten stärker aus. Zudem wird bei der Bestimmung von  $VIS_{ET}$  die Probe leicht befeuchtet (vgl. Abschnitt 3.4.3) wohingegen für die Ermittlung von  $NMR_{ET}$  die Proben bis zur vollständigen Wassersättigung rückseitig konstant mit Wasser beaufschlagt werden (siehe Abschnitt 3.4.8). Somit geben die mittels NMR gemessenen Eindringtiefen zusätzlich Rückschlüsse auf die Dauerwirksamkeit von langzeitfeuchtebeanspruchten hydrophoben Schichten. Ausgehend von den mit der NMR-Technik ermittelten Eindringtiefen lässt sich festhalten, dass:

- die  $NMR_{ET}$  von BST und SST (3,5 mm) zu OKS (8 mm) Proben zunehmen
- Siloxane einen tiefergehenden und gleichmäßigeren Wirkungsbereich ausbilden als Silane oder Silikonharze
- die Applikation von Silan-haltigen Produkten bei SST und OKS zu ungleichmäßig ausgebildeten Eindringtiefen führen (große Streuung der Messwerte, vgl. Tab. 4-9)
- $NMR_{ET}$  ähnlich zu  $VIS_{ET}$  ist, bei geringen Eindringtiefen jedoch eine Überschätzung der  $VIS_{ET}$  Werte vorliegt
- sofern eine durchgängige hydrophobe Wirkzone nach der Mittelapplikation ausgebildet war, diese auch nach einer Langzeitbewitterung vorhanden und wirksam ist.

#### 4.2.8 NMR-Saugversuche: Ermittlung des wasserabweisenden Effekts

Mittels NMR-Saugversuchen lassen sich unter dem Einfluss einer temporären Wasserbeanspruchung tiefenabhängig Veränderungen im Wasserabsorptionsverhalten hydrophobierter oder unbehandelter und langzeitbewitterter Natursteine feststellen. Dabei werden die untersuchten Proben auf das wassergesättigte Vlies gelegt, wobei über die Kontaktfläche eine freiwillige Wasseraufnahme erfolgt. Anhand von in-situ NMR-Messungen wird während 90 Minuten Messzeit ein möglicher kapillarer Wassertransport über die Gesteinstiefe visualisiert, um so den Zustand der Althydrophobierungen zu bewerten.

Abb. 4-32 zeigt schematisch die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Schädigungstiefe (siehe auch Orłowsky et al. [2020]). Die Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$  beschreibt einen von der Natursteinoberfläche ausgehenden Bereich verminderter hydrophober Leistung. In dieser Schädigungszone ist die wasserabweisende Wirkung entweder nicht gleichartig ausgebildet oder nicht vorhanden. Verwitterungsprozesse können ebenfalls Einfluss auf diesen Bereich nehmen und den wasserabweisenden Effekt reduzieren. Mögliche Ursachen, die zu einem Wirkverlust führen, werden deshalb in Kapitel 5.4 diskutiert.

Unter Berücksichtigung der in Abb. 4-25 dargestellten Grenzwerte und unter der Annahme eines linearen Gradienten zwischen den beiden dem Grenzwert am nächsten liegenden Messpunkten, kann analog zur Ermittlung der  $NMR_{ET}$  die Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$  mit nachstehender Formel berechnet werden:

$$NMR_{ST} = \frac{(A_{GW} - A_1) \times (ST_2 - ST_1)}{(A_2 - A_1)} + ST_2$$

mit:

$NMR_{ST}$ : Schädigungstiefe im Naturstein [ $\mu\text{m}$ ]

$A_{GW}$ : Amplituden-Grenzwert  
(BST: 0.1; SST und OKS: 0.05) [a.u.]

$A_1$ : Amplitudenwert direkt unterhalb  $A_{GW}$  [a.u.]

$A_2$ : Amplitudenwert direkt oberhalb  $A_{GW}$  [a.u.]

$ST_1$ : Tiefe, in der  $A_1$  gemessen wurde [ $\mu\text{m}$ ]

$ST_2$ : Tiefe, in der  $A_2$  gemessen wurde [ $\mu\text{m}$ ]

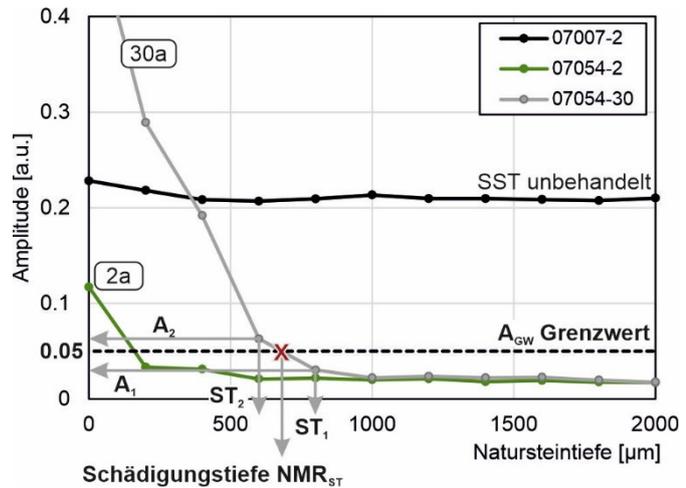


Abb. 4-32: Vorgehensweise bei der Ermittlung der Schädigungstiefe, schematisch dargestellt anhand hydrophobierter SST Proben vom Standort Nürnberg.

So ist beispielsweise anhand von Abb. 4-32 eine Zunahme der Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$  infolge einer Langzeitwitterung erkennbar. Die nach 30 Jahren ausgebildete oberflächennahe Verwitterungszone besitzt deutlich erhöhte Amplitudenwerte und zeigt einen wassergefüllten Bereich bis in eine Gesteinstiefe von 680  $\mu\text{m}$  an ( $NMR_{ST}$ ). Jedoch ist der Wasserzutritt auf diese Maximaltiefe begrenzt, der Gesteinsbereich dahinter weist Amplitudenwerte unter 0.05 auf, weshalb dort weiterhin ein wirksamer hydrophober Bereich vorliegt.

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.2.6 erläuterten Amplitudengrenzwerte  $A_{GW}$ , ergibt sich aus der Differenz von NMR-Tiefenprofilen  $NMR_{ET}$  und NMR-Saugversuchen  $NMR_{ST}$  die effektive hydrophobe Wirkzone  $NMR\ WZ_{EFF}$  (siehe Abb. 4-33). Die  $NMR\ WZ_{EFF}$  gibt die im Naturstein vorhandene effektive Wirksamkeit an und beschreibt eine innerhalb des Natursteins vollumfänglich wasserabweisende Wirkung.

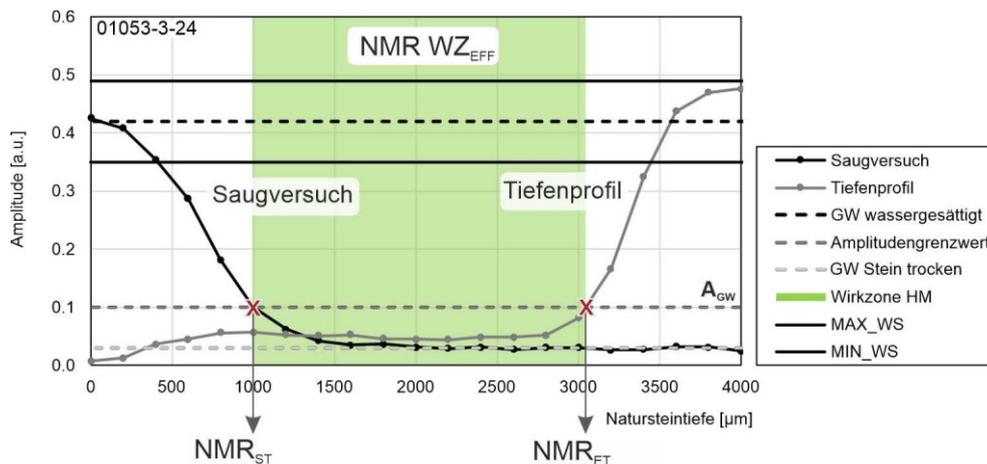


Abb. 4-33: Schematische Darstellung der Ermittlung der effektiven Wirkzone  $NMR\ WZ_{EFF}$  aus der NMR-Eindringtiefe  $NMR_{ET}$  und der NMR-Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$ .

#### Gegenüberstellung von NMR-Eindringtiefe und NMR-Schädigungstiefe

Anhand der Gegenüberstellung von Eindringtiefe ( $NMR_{ET}$ ) und Schädigungstiefe ( $NMR_{ST}$ ) können differenziertere Aussagen bezüglich einer möglichen kapillaren Wasseraufnahme über die hydrophobierten Natursteinoberflächen getroffen werden (siehe Abb. 4-34, Abb. 4-37, Abb.

4-38). Zunächst fallen an den getränkten Proben die zum Teil sehr unterschiedlichen Eindringtiefen bei den 2 und 24 bzw. 30 Jahres-Probenscheiben auf, obwohl diese aus dem gleichen Prisma entnommen wurden (vgl. Abb. 3-2). Zudem liegen die nach 24 oder 30 Jahren gemessenen Eindringtiefen teils deutlich über denen, die nach 0 oder 2 Jahren Exposition ermittelt wurden (vgl. Abschnitt 4.2.7).

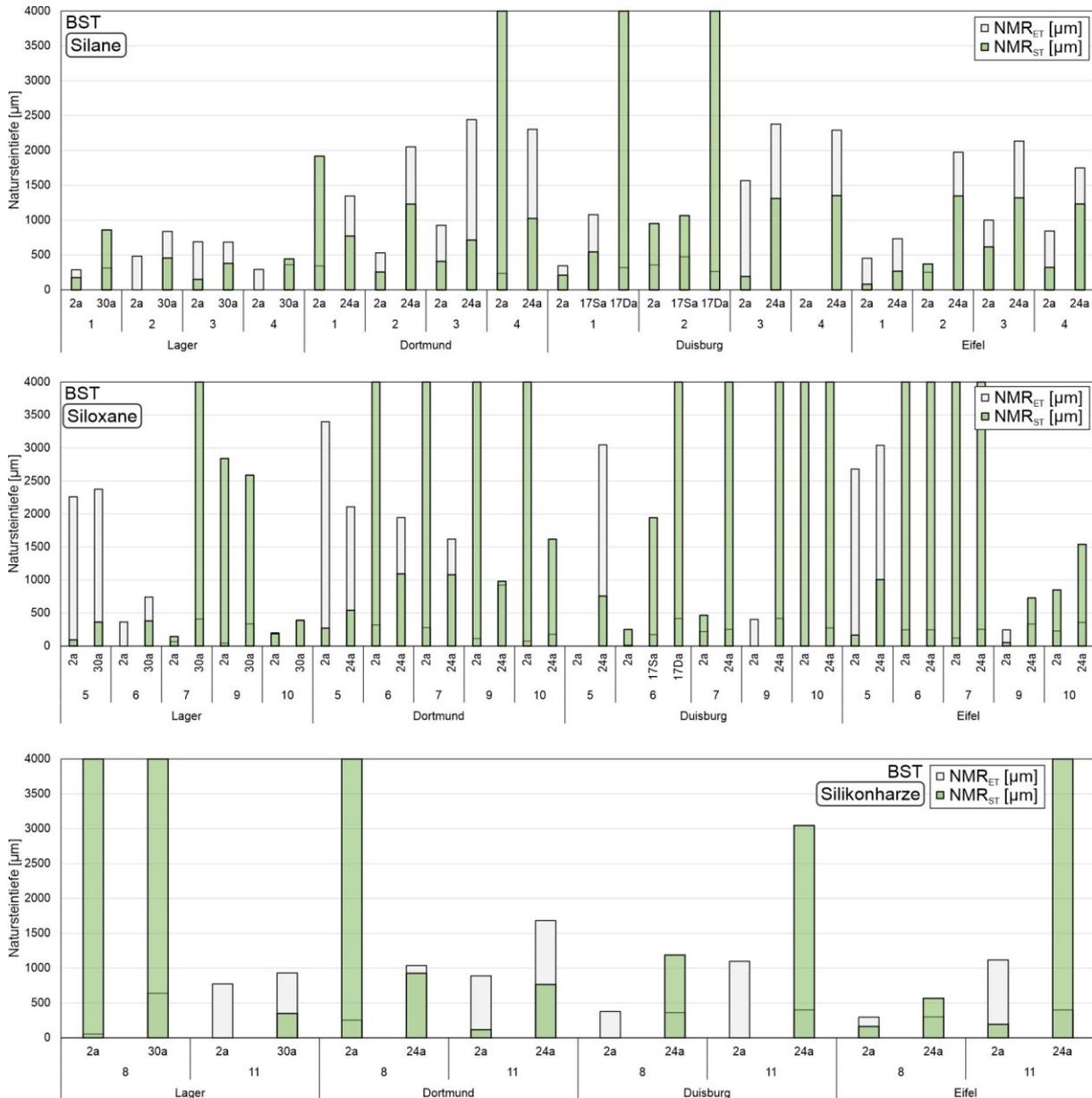


Abb. 4-34: Gegenüberstellung der Eindring- und Schädigungstiefen mit Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) getränkten BST Proben, aus 0, 2, 17 und 24 Jahren Exposition.

Mögliche Gründe hierfür sind im Tränkungsprozess und der anschließenden Trocknungsphase zu suchen (vgl. Abb. 3-4). Durch das hochkant Stellen der frisch getränkten Prismen lagen während der Abtrocknung und Ausreaktion der Hydrophobierungsmittel unterschiedliche Mikroklimata an den jeweiligen Stirnseiten ( $\triangleq$  Probenscheiben) vor, weshalb von Anfang an auch bei Lagerproben Bereiche verminderter oder unzureichender Hydrophobie zu beobachten sind (z.B. hervorgerufen durch unterschiedlich starkes Verdampfen der applizierten Mittel). Schädigungszonen unterschiedlicher Tiefe (siehe Abb. 4-34, Abb. 4-37, Abb. 4-38) zeigen einen Wasserzutritt in oberflächennahe hydrophobe Bereiche der BST, SST oder OKS Lagerproben. Für die ausgelagerten Proben bedeutet diese

von Beginn an unzureichende oder nicht vollflächige Ausbildung der hydrophoben Schicht auch eine mögliche Beschleunigung von Verwitterungsprozessen (siehe Abschnitt 4.1.1). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits von Anfang an nach Mittelapplikation vereinzelt eine stark eingeschränkte Leistungsfähigkeit vorlag.

Wie Abb. 4-34 zu entnehmen ist, sind trotz der insgesamt geringen Eindringtiefen hydrophobe Wirkzonen in den oberflächennahen Bereichen von BST Proben ausgebildet. Generell wird bei den Mitteln, deren Eindringtiefe größer als die Schädigungstiefe ist (z.B. Mittel 3), ein kapillarer Wassertransport in größere Natursteintiefen unterbunden. Die Wasseraufnahme wird ebenfalls reduziert - aber nicht vollständig gehemmt - wenn die Schädigungstiefe  $\geq$  der Eindringtiefe ist.

Im Fall von Mittel 2 zeigen die behandelten Proben, welche 2 und 17 Jahre in Duisburg exponiert waren, eine doppelt so hohe Schädigungstiefe (1 mm) als Eindringtiefe (0,5 mm) (siehe Abb. 4-34, 2a, 17Sa). Diese gering ausgebildete hydrophobe Zone unterbindet dennoch eine weitere Wasseraufnahme in Gesteinstiefen  $> 1$  mm während der 90 Minuten Messzeit, da Werte unbehandelter Proben nicht erreicht werden (Wassertransport erfolgt bei unbehandelten Proben in Tiefen deutlich größer 4 mm, vgl. Abb. 4-32). Zu unterscheiden ist deshalb (siehe Abb. 4-35):

- eine vollumfänglich ausgebildete Hydrophobie: nur  $NMR_{ET}$ ,  $NMR_{ST}$  ist nicht ausgebildet
- eine wirksame bzw. hinreichende Hydrophobie ( $NMR_{WZ_{EFF}}$ ):  $NMR_{ET} > NMR_{ST}$ ,
- eine verminderte bzw. unzureichende Wirksamkeit (wasserhemmend):  $NMR_{ST} \geq NMR_{ET}$
- keine Wirksamkeit (hydrophil):  $NMR_{ST} \gg NMR_{ET}$  (oder  $NMR_{ST}$  größer als Messbereich).

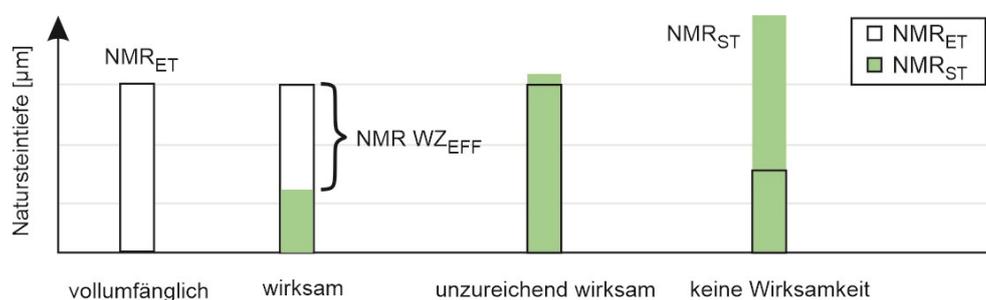


Abb. 4-35: Schematische Darstellung der hydrophoben Wirksamkeit in Abhängigkeit der Ausbildung der NMR-Eindringtiefe  $NMR_{ET}$  und NMR-Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$ .

In Abb. 4-34 (oben) ist zu erkennen, dass die mit Silanen getränkten Lagerproben keine durchgängig ausgebildete Hydrophobie besitzen, mit zumeist geringeren Schädigungstiefen an den 2-Jahres-Probenscheiben. Die Eindringtiefen sind bei den Lagerproben entweder gleich oder an den 30-Jahres-Probenscheiben etwas höher, mit Werten von unter 1 mm jedoch generell als niedrig einzustufen.

Insgesamt konnten Schädigungstiefen zwischen 100 - 2000  $\mu\text{m}$  oder auch  $> 4000$   $\mu\text{m}$  (DO: Mittel 4; DUI: Mittel 1, Mittel 2) ermittelt werden. Diese sind, unabhängig von der Wirkstoffart und der Bewitterungszeit, entweder 1/3 oder 1/2 so groß wie die Eindringtiefe, stellenweise auch gleich oder deutlich größer als die Eindringtiefe, weshalb kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe und einer daraus resultierenden Schädigungstiefe erkennbar ist. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5.4.3 näher diskutiert. Auffällig ist, dass bei Mittel 3 die Eindringtiefe stets größer ist als die Schädigungstiefe und somit bessere wasserreduzierende Bedingungen als bei den übrigen Silanen vorliegen.

Wird die aus dem ersten Messdurchgang ermittelte Schädigungstiefe  $NMR_{ST45}$  jener des zweiten Messdurchgangs  $NMR_{ST90}$  gegenübergestellt (Abb. 4-36), so fällt auf, dass zumeist innerhalb der ersten 45 min Saugzeit die hauptsächliche Wasseraufnahme erfolgt bzw. die Verwitterungszone sich mit Wasser gefüllt hat. Zwischen 45 und 90 min Saugzeit findet zumeist nur noch eine Zunahme von maximal 10 % statt (siehe Tab. 4-10).

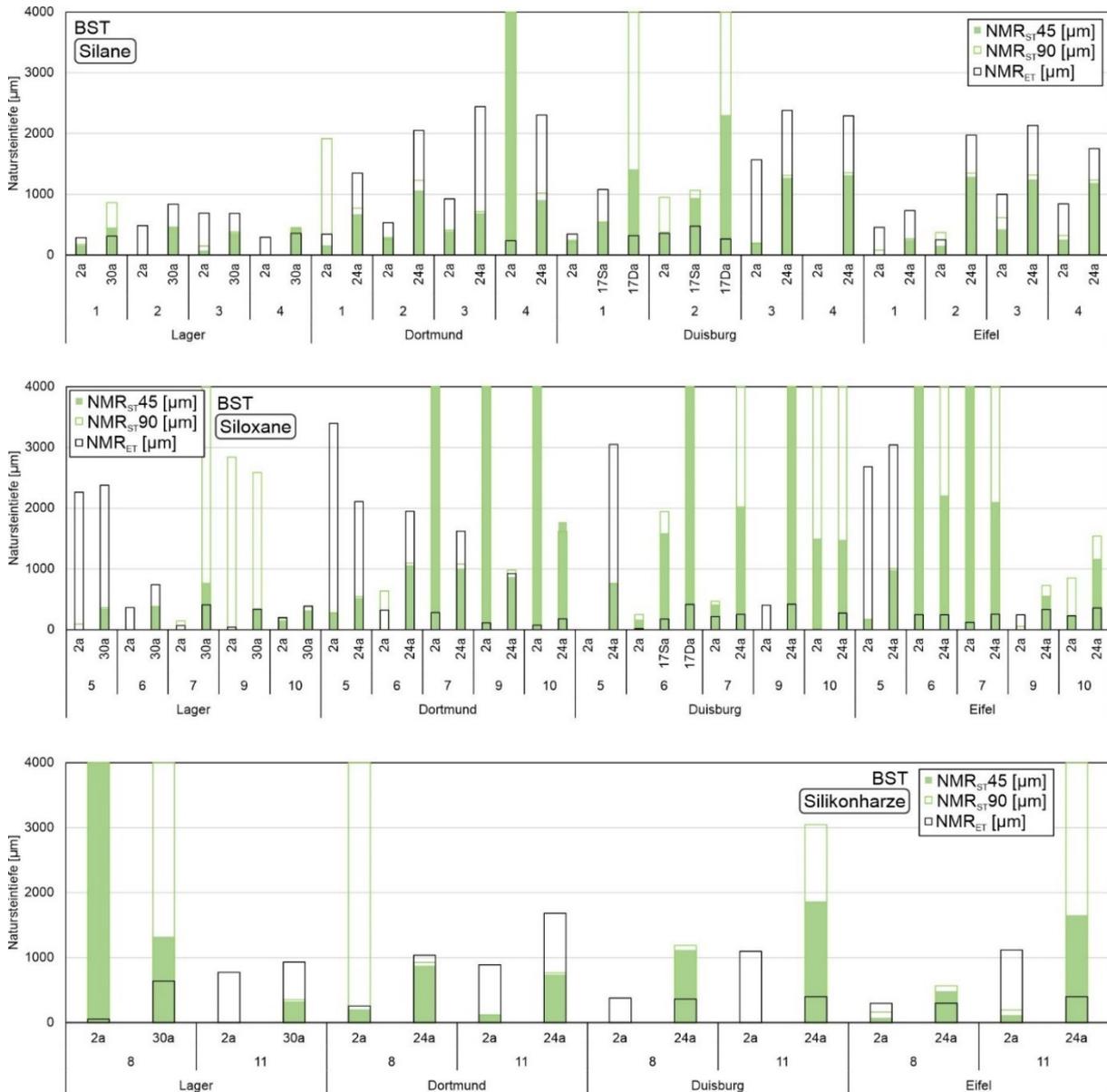


Abb. 4-36: Gegenüberstellung von  $NMR_{ST}$  nach 45 min zu  $NMR_{ST}$  nach 90 min im Vergleich zur  $NMR_{ET}$  (schwarzer Rahmen), von Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) imprägnierten BST Proben, aus 0, 2, 17 und 24 Jahren Freilandexposition.

Trotz geringer Eindringtiefen der Silane (z.B. Mittel 1, exponiert für 2 Jahre in Duisburg) liegt ein wasserabweisender Effekt vor. Wenn hingegen keine durchgängige hydrophobe Schicht ausgebildet ist, wie z.B. bei Mittel 4, exponiert für 2 Jahre in Dortmund, verhindert der geringe hydrophobe Wirkungsbereich den Wasserzutritt in den Naturstein nicht (siehe Abb. 4-34, oben). Bei Mittel 1 und 2 fällt auf, dass bei der 17-Jahres-Probe (17Da) die Schädigungstiefe am Ende der Messzeit etwa doppelt so hoch ist und nur innerhalb der ersten 45 min Saugzeit wasserreduzierende Eigenschaften vorlagen (Abb. 4-36, oben und Tab. 4-10). Zudem ist zu beobachten, dass die untersuchten Dachflächen (17Da) zwar ähnliche Eindringtiefen wie die

Seitenflächen (17Sa) besitzen, jedoch deutlich größere Schädigungszonen (> 4 mm) resultieren. Dies deckt sich mit dem Befund der Schadenskartierung, bei dem die 17Da Proben trotz gleicher Bewitterungszeit stärkere Verwitterungsschäden aufwiesen als die 17Sa Proben, welche weniger der direkten Verwitterung ausgesetzt waren (vgl. Abschnitt 4.1.1). Insgesamt zeigt sich jedoch, dass bei Mittel-Eindringtiefen > 500 µm die Schädigungszonen weniger stark ausgebildet sind.

Für mit Siloxan behandelte Oberflächen liegt eine geringere wasserabweisende Wirkung als bei den Wirkstoffen auf Silanbasis vor (Abb. 4-34, Mitte). Einzig Mittel 5 weist an allen Standorten eine effektive Hydrophobie sowie stets  $NMR_{ST}$  unter 1 mm auf. Zudem konnten für dieses Mittel die höchsten Eindringtiefen gemessen werden. Die übrigen Siloxane besitzen Schädigungstiefen zumeist größer der gemessenen Eindringtiefen und es wurde häufiger eine Schädigungstiefe > 4 mm erreicht. Bei Mittel 6 sind die Eindringtiefen zumeist sehr gering ausgebildet, was dazu führt, dass zu Beginn der Freibewitterung nur eine schwache hydrophobe Wirkzone vorlag. Dadurch sind bereits nach 2 Jahren, spätestens nach 17 Jahren Exposition die Schädigungszonen tiefergehend als die vorhandene hydrophobe Wirkzone (siehe Abb. 4-36, Mitte). Die Siloxan-haltigen Mittel 6, 7, 9 und 10 führen insgesamt zu keiner Unterbindung des Wasserzutritts über die Oberfläche und sind somit weniger wirksam als die Hydrophobierungsmittel auf Silanbasis. Generell führen bei den Siloxanen Eindringtiefen > 1 mm zu geringer ausgebildeten geschädigten Bereichen.

Wird hingegen das Silikonharz-haltige Mittel 11 näher betrachtet (Abb. 4-34, unten) ist trotz der geringen Eindringtiefen von ≤ 1,5 mm eine hydrophobe Wirkung an allen 2-Jahres-Proben ausgebildet (Abb. 4-34, unten). Infolge einer Langzeitbewitterung ist diese kaum bzw. nicht mehr gegeben. Mittel 8 kann dagegen als wenig effektiv bezeichnet werden, da bereits die Lagerproben keine wasserabweisende Wirkung zeigen. Generell führen Eindringtiefen > 1 mm zu einer geringeren Schädigungszone (Abb. 4-36, unten). Zusammenfassend zeigt sich für Bamberger Sandsteine, dass Silane eine höhere Wirksamkeit besitzen als Siloxane und Silikonharze, wobei die besten Ergebnisse mit Mittel 3 und Mittel 5 erzielt werden konnten.

Tab. 4-10: Zunahme der Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$  [%] zwischen 45 und 90 Minuten kapillarer Wasseraufnahme, ermittelt anhand von NMR-Saugversuchen an hydrophobierten BST Proben aus 0, 2, 17 und 24 Jahren Bewitterung (fett markiert: 17 Jahre – Dachfläche; Zunahme  $NMR_{ST}$ : < 10 % grün; 10 - 50 % weiß; > 50 % grau).

BST - Zunahme $NMR_{ST}$ [%]									
Mittel Kennnummer	LA		DO		DUI			EI	
	2a	30a	2a	24a	2a	17a	24a	2a	24a
1	9	47	92	13	0	0	<b>65</b>	100	6
2	0	0	0	14	59	12	<b>42</b>	58	4
3	49	3	4	3	0		3	31	6
4	0	0	0	12	0		3	21	4
5	100	4	0	4	0		0	0	3
6	0	1	100	3	33	18	<b>0</b>	0	45
7	100	81	0	6	11		49	0	47
8	0	67	95	5	0		6	54	15
9	100	86	0	11	0		0	100	23
10	16	19	0	0	63		63	71	24
11	0	6	0	3	0		39	40	59

Werden diese Ergebnisse denen behandelter SST Proben gegenübergestellt (Abb. 4-37), zeigt sich ebenfalls und unabhängig von der Tränkungsart eine verminderte Wirksamkeit bei den Lagerproben. Insgesamt konnten stark schwankende Schädigungstiefen von < 500 µm bis > 4000 µm ermittelt werden. Ähnlich wie bei BST zeigt von den Wirkstoffen auf Silanbasis einzig Mittel 3 an nahezu allen Standorten eine hydrophobe Wirksamkeit. Hinsichtlich der

Erhöhung der geschädigten Zone zwischen 45 und 90 Minuten Saugzeit erfolgt zumeist eine Zunahme der Schädigungstiefe von weniger als 50 % (Tab. 4-11 und Abb. 9-5 im Anhang).

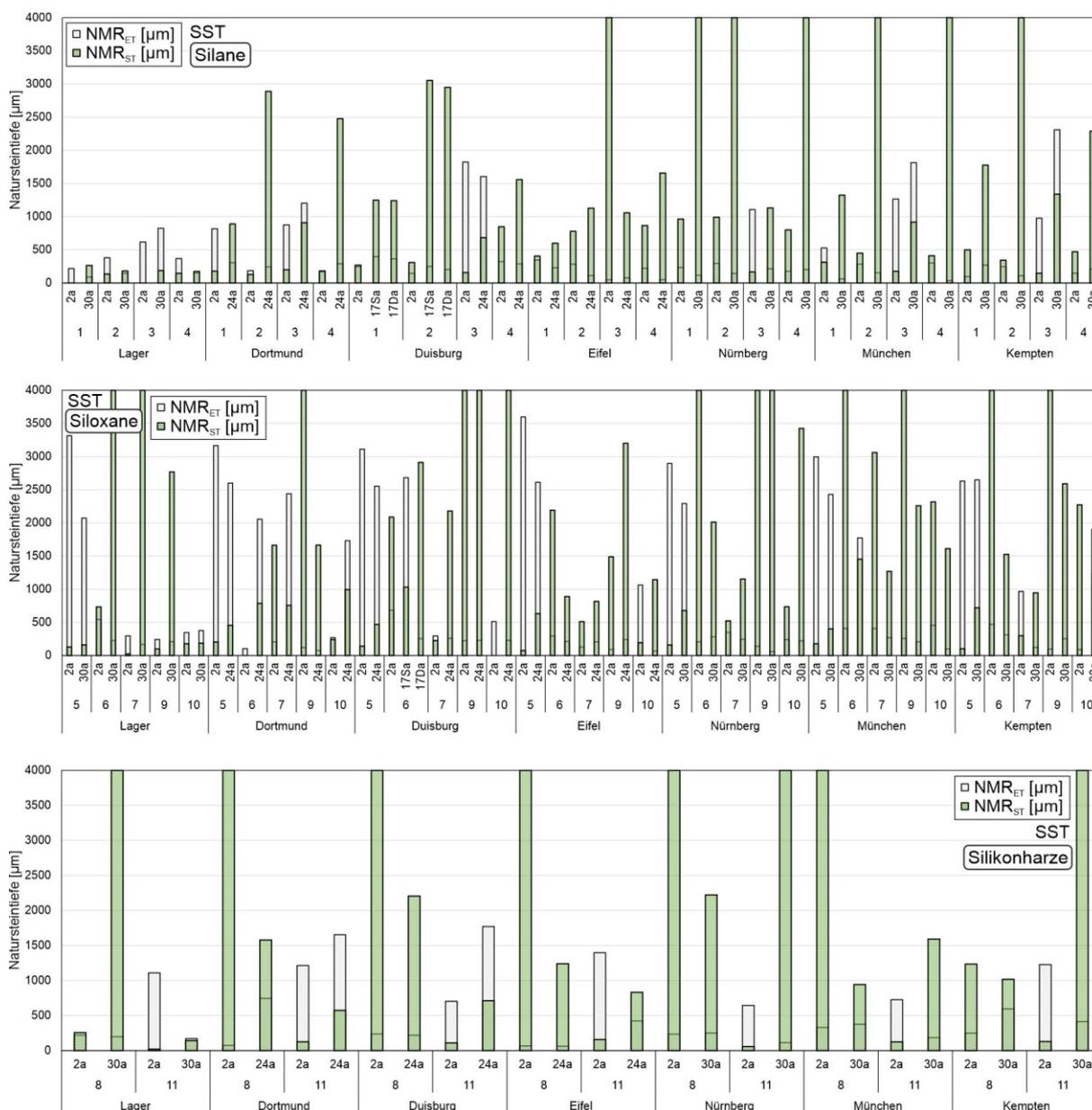


Abb. 4-37: Gegenüberstellung der Eindring- und Schädigungstiefen mit Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) getränkten SST Proben, aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Exposition.

Dennoch ist die Erhöhung der Schädigungstiefe bei SST deutlich stärker ausgeprägt als bei BST, was für eine geringere wasserabweisende Wirkung spricht. Es fällt auf, dass Mittel 2 und Mittel 4 (Silane) häufiger eine Schädigungstiefe > 4 mm besitzen. Die generell geringen Eindring- bzw. Wirktiefen (Abb. 4-37, oben) bedingen infolge einer Langzeitbewitterung eine verminderte Leistungsfähigkeit sowie stark erhöhte Schädigungstiefen.

Bei den Siloxanen ist einzig Mittel 5 an allen Standorten effektiv, mit Mittel 9 hydrophobierte Proben zeigen hingegen stets höhere Schädigungstiefen als Eindringtiefen (Abb. 4-37, Mitte). Mittel 6, 7 und 10 sind nur zum Teil wirksam. Bei den Silikonharz-haltigen Produkten ist Mittel 11 nach 2 Jahren Exposition an allen Standorten wirksam, nach 24 Jahren ist ein leichter, nach 30 Jahren ein starker Rückgang der Hydrophobie in Kombination mit einer Zunahme der Schädigungstiefen festzustellen (Abb. 4-37, unten). Mittel 8 hält hingegen nie

anstehendes Wasser von der Oberfläche fern. Die mit Mittel 8 behandelten SST Proben sind nicht vollumfänglich wirksam, da sie lediglich den Wasserzutritt einschränken, aber nicht vollständig unterbinden.

Bei den SST Proben ist festzuhalten, dass eine geringe Eindringtiefe nicht zwangsläufig zu einer hohen Schädigungstiefe führt. Je nach Ausbildung der hydrophoben Schicht im oberflächennahen Bereich resultiert trotz niedriger Eindringtiefen eine sehr niedrige oder keine Schädigungszone (Abb. 4-37 und Abb. 9-5). Insgesamt zeigt sich, dass bei Eindringtiefen > 1 mm die Schädigungszonen weniger stark ausgebildet sind und Silane bessere hydrophobe Eigenschaften besitzen als Siloxane und Silikonharze. Unabhängig von der Bewitterungszeit und des Expositionsstandortes erzielten Mittel 3, Mittel 5 und Mittel 11 die beste hydrophobe Wirkung.

Tab. 4-11: Zunahme der Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$  [%] zwischen 45 und 90 Minuten kapillarer Wasseraufnahme, ermittelt anhand von NMR-Saugversuchen, an hydrophobierten SST Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Bewitterung (fett markiert: 17 Jahre – Dachfläche; Zunahme  $NMR_{ST}$ : < 10 % grün; 10 - 50 % weiß; > 50 % grau).

SST - Zunahme $NMR_{ST}$ [%]															
Mittel Kennnummer	LA		DO		DUI			EI		NBG		MUC		KE	
	2a	30a	2a	24a	2a	17a	24a	2a	24a	2a	30a	2a	30a	2a	30a
1	0	26	0	25	52	66	<b>42</b>	9	12	66	49	20	64	61	42
2	100	7	38	47	44	73	<b>52</b>	52	44	52	43	39	46	3	33
3	0	0	0	15	13		13	69	51	0	11	10	15	0	8
4	100	22	4	62	54		51	56	62	76	35	42	47	41	47
5	33	0	5	6	0		11	0	0	0	1	0	3	0	2
6	100	0	0	13	69	10	<b>55</b>	73	47	84	11	56	4	0	8
7	100	75	70	12	83		56	64	47	51	14	85	20	93	16
8	100	68	0	15	0		50	0	15	0	23	0	28	75	23
9	100	77	76	57	74		45	79	63	0	44	0	59	64	54
10	35	43	19	11	0		25	1	37	63	47	80	16	77	7
11	100	6	2	8	0		42	0	32	34	60	14	3	0	36

Verglichen mit den Ergebnissen von BST und SST führt eine hydrophobe Behandlung von Obernkirchener Sandsteinen zu einer zumeist effektiven Unterbindung des Wasserzutritts in tiefere Gesteinsschichten (Abb. 4-38). Die anhand von Saugversuchen ermittelte Zunahme der Schädigungstiefen zwischen 45 und 90 min Messzeit liegt meistens deutlich unter 10 % (Tab. 4-12 und Abb. 9-6, im Anhang).

Starke Schwankungen in der Eindring- sowie der Schädigungstiefe werden bei der Applikation von Silan-haltigen Produkten beobachtet (siehe Abb. 4-38, oben). Einzig Mittel 1 führt zu gleichbleibend guten Ergebnissen, die übrigen Silane zeigen aufgrund der geringen Eindringtiefen oftmals eine deutlich reduzierte Leistungsfähigkeit an. Die Produkte sind nur im unbewitterten Zustand wasserabweisend, an den Standorten ergeben sich infolge der Freibewitterung deutlich ausgeprägte Schädigungstiefen.

Siloxan-haltige Wirkstoffe bedingen bis auf Mittel 9 eine stark hydrophobe Wirkung (Abb. 4-38, Mitte). Die Schädigungszonen sind nie > 4 mm (außerhalb des Messbereichs), sondern gehen bis maximal 2 mm Tiefe (Mittel 9), zumeist liegen sie unter 1 mm. Siloxane führten zudem zu den gleichmäßigsten und höchsten Eindringtiefen. Ebenso zeigen die applizierten Silikonharze unabhängig von der Mittelart einen wasserabweisenden Effekt und unterbinden unabhängig vom Standort und der Bewitterungszeit den Wasserzutritt in Gesteinstiefen > 1 mm (Abb. 4-38, unten). Zudem führen höhere Eindringtiefen > 1,5 mm zu einer Reduzierung des Einflusses der Schädigungszone.

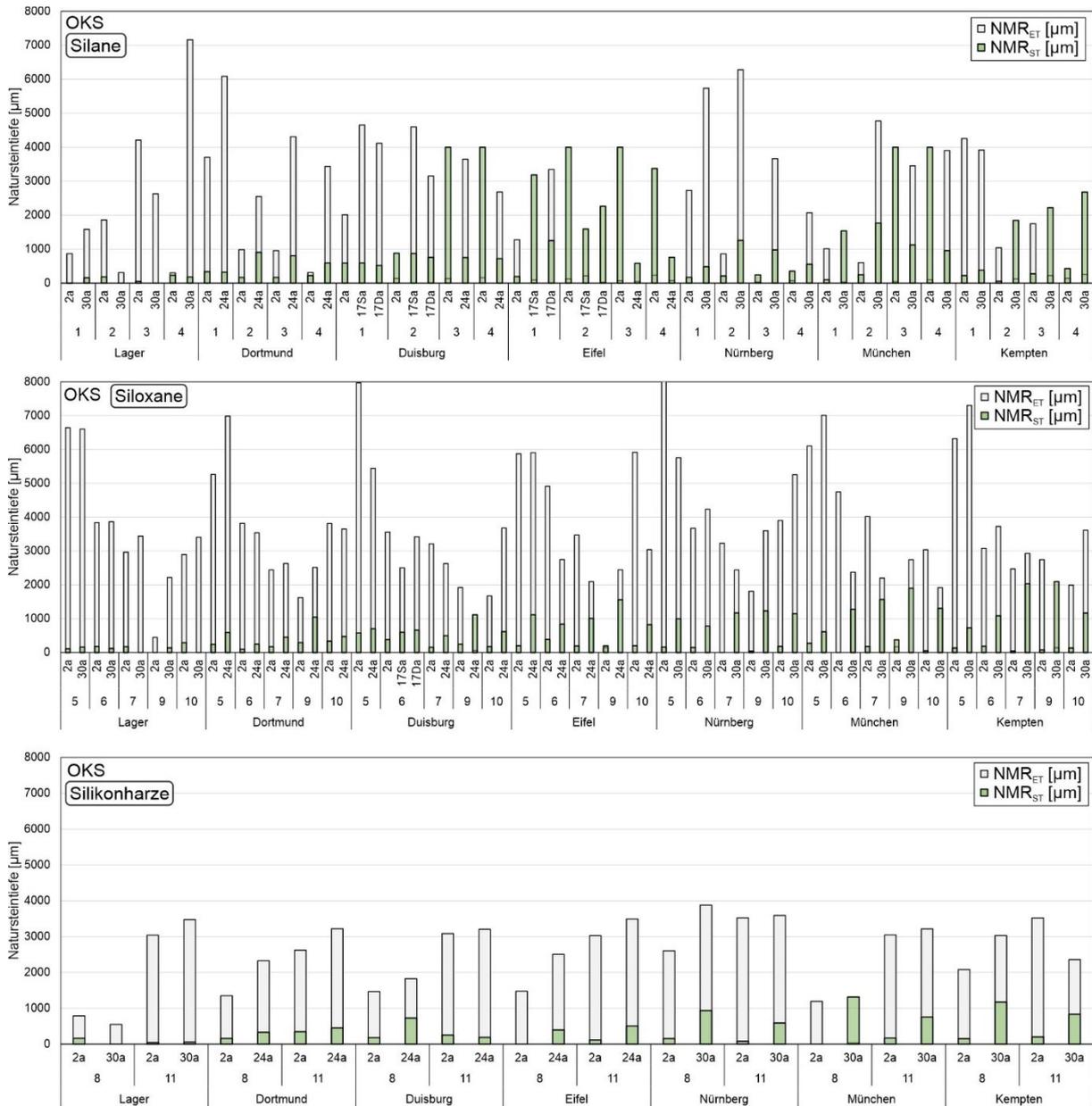


Abb. 4-38: Gegenüberstellung der Eindring- und Schädigungstiefen mit Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharz (unten) getränkten OKS Proben, aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Exposition.

Tab. 4-12: Zunahme der Schädigungstiefe NMR<sub>ST</sub> [%] zwischen 45 und 90 Minuten kapillarer Wasseraufnahme, ermittelt anhand von NMR-Saugversuchen, an hydrophobierten OKS Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Bewitterung (fett markiert: 17 Jahre – Dachfläche; Zunahme NMR<sub>ST</sub>: < 10 % grün; 10 - 50 % weiß; > 50 % grau).

OKS - Zunahme NMR <sub>ST</sub> [%]																
Mittel Kennnummer	LA		DO		DUI			EI			NBG		MUC		KE	
	2a	30a	2a	24a	2a	17a	24a	2a	17a	24a	2a	30a	2a	30a	2a	30a
1	0	0	3	3	0	0	1	23	35	43	31	0	0	47	8	0
2	31	0	0	5	18	0	0	64	0	50	7	2	0	9	0	27
3	100	0	0	1	0		6	0		27	23	2	0	0	0	16
4	40	1	0	1	0		2	87		42	6	0	0	0	11	59
5	96	0	0	4	0		16	0		13	0	7	0	3	0	1
6	40	0	0	0	0	0	0	0		8	0	0	0	6	2	6
7	54	0	0	4	0		0	2		7	0	2	0	4	0	7
8	76	0	0	0	0		8	0		7	0	3	0	17	0	2
9	0	2	0	7	0		10	10		10	0	3	24	7	52	11
10	44	0	0	0	0		0	0		0	0	0	0	8	0	8
11	100	100	0	3	0		6	0		0	42	0	0	0	1	0

Bei Mittel 9 (Standort Kempten) liegt die Schädigungstiefe deutlich über der ermittelten Eindringtiefe (siehe Abb. 4-38, Mitte). Zu sehen ist dennoch, dass eine Wasseraufnahme nur bis in eine maximale Tiefe von 2 mm möglich ist. Ergänzende NMR-Saugversuche an dieser Probe über einen Messzeitraum von 61 Stunden belegen dieses verminderte Wasseraufnahmevermögen. Trotz einer erhöhten Schädigungstiefe und einer im Gegensatz dazu geringen Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels von 140  $\mu\text{m}$  (Abb. 4-39) findet ein stark verlangsamter Wasserzutritt bis in eine Maximaltiefe von 2 mm statt.

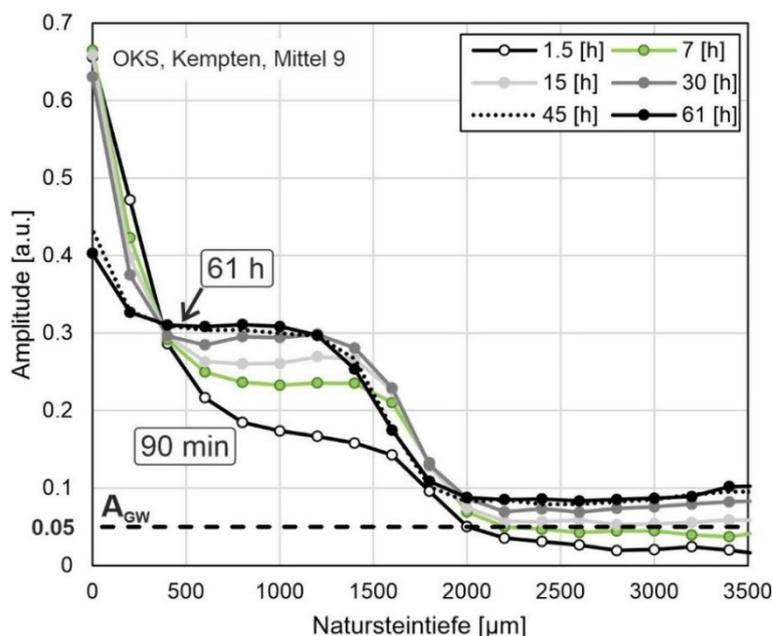


Abb. 4-39: NMR-Saugversuch einer mit Mittel 9 hydrophobierten und 30 Jahre in Kempten exponierten OKS Probe. Es erfolgte eine Wasserbeaufschlagung über 61 Stunden.

Nach 15 Stunden Messzeit wird der Grenzwert von 0.05 leicht überschritten, ein signifikanter Wasserzutritt findet in den Stunden danach jedoch nicht mehr statt. Dies zeigt, dass trotz eines 2,5 Tage andauernden Wasserkontakts die hydrophobe Schicht nicht vollständig durchbrochen wird und immer noch eine entsprechende Wirksamkeit mit eingeschränkter Wasseraufnahme vorliegt. Dennoch ist die wasserabweisende Wirkung insgesamt als unzureichend einzustufen, da nach 90 Minuten Messzeit 0,4  $\text{kg}/\text{m}^2$ , nach 61 Stunden knapp 2  $\text{kg}/\text{m}^2$  Wasser kapillar aufgenommen wurde.

Wird das Wasseraufnahmeverhalten behandelter Proben dem von Unbehandelten gegenübergestellt, zeigt sich, mit Ausnahme von BST, infolge einer Langzeitbewitterung eine reduzierte kapillare Wasseraufnahme über die bewitterten Oberflächen (Abb. 4-40, vgl. zudem Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.3). Während 0 und 2 Jahre freibewitterte SST und OKS Oberflächen noch einen funktionierenden Wassertransport in tiefere Gesteinsschichten aufweisen (vgl. z.B. Abb. 4-32), so wird dieser durch oberflächliche Anlagerungen und Verwitterungskrusten stark eingeschränkt (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Bei unbehandelten OKS bedingt die Verwitterungsschicht eine signifikante Abnahme der kapillaren Wasserabsorption, weshalb ein Wassertransport zum Teil nur bis in eine Tiefe von 2 - 3 mm stattfinden konnte. Bei SST Proben wirkt sich die Verwitterungskruste weniger stark auf das Wasseraufnahmeverhalten aus, da die Wasseraufnahme zumeist nur innerhalb des ersten Messdurchgangs reduziert wird. Nach 90 Minuten Messzeit werden meistens Eindringtiefen  $> 4$  mm (Messbereich) erreicht.

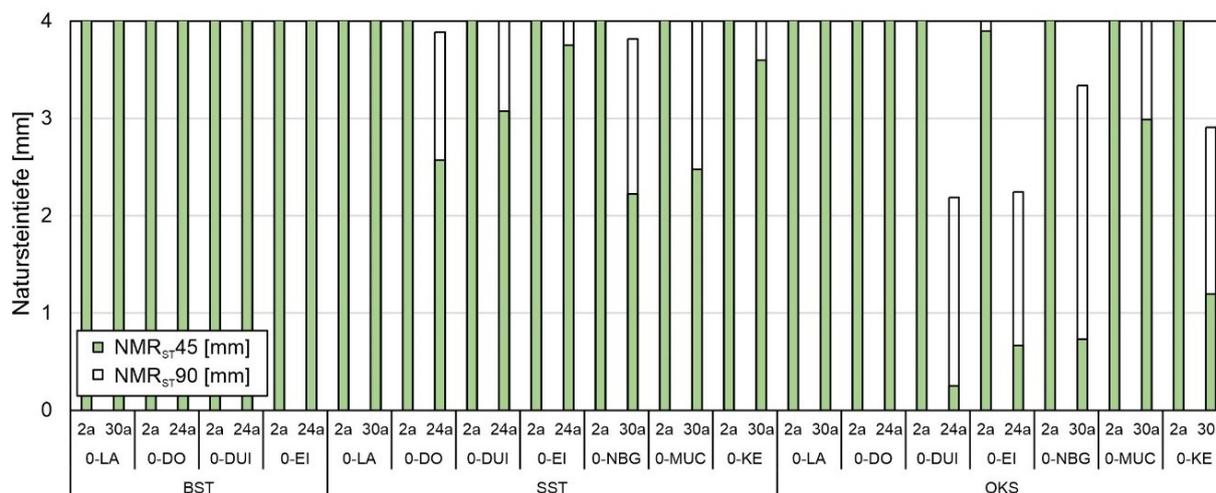


Abb. 4-40: Gegenüberstellung des kapillaren Wasseraufnahmeverhaltens nach 45 min und 90 min Messzeit von unbehandelten BST, SST und OKS Proben, nach 0, 2, 24 und 30 Jahren Bewitterung.

*Ermittlung der effektiven hydrophoben Wirkzone NMR WZ<sub>EFF</sub> aus NMR<sub>ET</sub> und NMR<sub>ST</sub>*

Werden abschließend die effektiven Wirkzonen NMR WZ<sub>EFF</sub> von BST, SST und OKS, die innerhalb des Natursteins ausgebildet sind (vgl. Abb. 4-33, Tab. 4-13), gegenübergestellt, kann festgehalten werden, dass:

- zwar insgesamt an allen untersuchten Natursteinen geringe effektive Wirkzonen vorliegen, diese aber dennoch wasserabweisende Eigenschaften besitzen
- natursteinunabhängig Mittel 5 die größten effektiven Wirkzonen besitzt
- die geringsten NMR WZ<sub>EFF</sub> mit Wirktiefen von ≤ 1 mm für BST und SST Proben vorliegen
- die beste hydrophobe Wirkung mit den höchsten effektiven Wirkzonen an Siloxan getränkten OKS Proben festzustellen ist
- Silane generell ein ungleichmäßiges Eindringverhalten und eine stark streuende Leistungsfähigkeit besitzen, was generell zu stark streuenden NMR WZ<sub>EFF</sub> führt
- die effektiven Wirkzonen trotz einer Langzeitbewitterung einen nahezu gleichbleibenden Wirkungsbereich besitzen (mit Ausnahme der Silane)
- die Schädigungstiefen infolge einer Langzeitbewitterung von bis zu 30 Jahren zunehmen.

Tab. 4-13: Gegenüberstellung der effektiven Wirkzonen NMR WZ<sub>EFF</sub> behandelter BST, SST und OKS Proben in [mm] (Mittelwerte und Standardabweichung über alle Standorte gebildet).

NMR WZ <sub>EFF</sub> [mm]	BST								SST					OKS														
	0a		2a		17a		24a		0a		2a		17a		24a		30a											
	MW	STABW																										
1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	0.4	2.2	1.3	2.4	1.8	5.8	0.0	2.9	2.7	
2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.7	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.5	0.4	1.5	1.8	1.6	0.0	2.7	2.5	
3	0.4	0.2	0.8	0.5			1.2	0.5	0.6	0.0	0.6	0.0		0.4	0.5	0.6	0.5	3.4	1.1	0.4	0.6			2.1	1.9	1.7	1.5	
4	0.1	0.2	0.3	0.4			0.9	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2		0.0	0.0	0.0	0.0	3.5	4.9	0.0	0.0			1.6	1.5	1.5	1.5	
5	2.1	0.1	2.8	0.4			2.0	0.4	2.5	0.9	2.5	0.9		2.1	0.1	1.9	0.2	6.5	0.1	6.3	1.1			5.3	0.9	5.9	1.0	
6	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	1.2	0.6	0.9	0.1	0.2	3.7	0.1	3.8	0.7	2.3	0.6	2.6	1.0	2.5	1.3
7	0.0	0.0	0.0	0.0			0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2		0.6	1.0	0.0	0.0	3.1	0.4	3.0	0.6			1.8	0.6	0.9	0.3	
8	0.0	0.0	0.2	0.2			0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.1	1.6	0.5			1.7	0.6	1.6	1.5	
9	0.0	0.0	0.2	0.2			0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1		0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	1.2	1.2	1.1			0.8	0.7	1.1	1.2	
10	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0		0.2	0.4	0.0	0.0	3.0	0.6	3.2	1.5			2.8	0.5	2.4	1.7	
11	0.7	0.1	0.9	0.2			0.3	0.5	0.6	0.7	0.6	0.7		0.7	0.6	0.0	0.0	3.2	0.3	2.9	0.4			2.9	0.1	2.3	0.7	

---

Zusammenfassend lässt sich für Kapitel 4 festhalten, dass trotz einer insgesamt geringen Wirkstoffaufnahme (nass: 200 g/m<sup>2</sup>, trocken: 50 g/m<sup>2</sup>, vgl. hierzu Werte aus der Literatur, Kapitel 2.2.2), hydrophobe Eigenschaften an den untersuchten BST, SST und OKS Proben festgestellt werden konnten. Als maßgebende Einflussgröße hinsichtlich der effektiven wasserabweisenden Wirkung hat sich die Beschaffenheit der Oberflächenhydrophobie herausgestellt (durchgängig oder unzureichend ausgebildet, siehe Kapitel 4.2.8). Zudem zeigte sich, dass nicht nur die eigentliche Tränkungsmaßnahme, sondern auch die infolge einer Langzeitwitterung gebildeten Schmutz- und biogenen Anlagerungen Auswirkungen auf die feuchtetechnischen Eigenschaften der Natursteine haben (siehe Ergebnisse, Kapitel 4.2.3 und 4.2.5).

In Kapitel 5 wird deshalb ausgehend von diesen Erkenntnissen der Einfluss von Oberflächenanlagerungen auf die feuchtetechnischen Eigenschaften der hydrophobierten und unbehandelten BST, SST und OKS Proben detailliert untersucht. Im speziellen liegt der Fokus auf Änderungen des Wasserdampfdiffusionsverhaltens und der kapillaren Wasseraufnahme. Inwieweit eine Oberflächenreinigung zu Veränderungen des Wasseraufnahmeverhaltens führt, wird in Tastversuchen bewertet. Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Hydrophobierungen unter Langzeitwitterung erfolgt eine Bewertung der aktuell zur Verfügung stehenden Prüfmethode bzw. der daraus erhaltenen Kennwerte (insbesondere  $PD_{Ci}$  und  $PD_{LP}$ , vgl. Ergebnisse Kapitel 4.2.4). Zudem werden auf Basis umfangreicher zerstörungsfreier NMR-Messungen Kennwerte zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit erarbeitet. Hierbei wird zunächst die sich infolge einer Freibewitterung ändernde wasserabweisende Wirkung analysiert sowie mögliche Gründe des ermittelten Wirkverlusts diskutiert. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden Bewertungskriterien bzw. Grenzwerte abgeleitet, mit denen es möglich ist, die Langzeitwirkung von hydrophobierenden Oberflächenbehandlungen zu bewerten.

---

## 5 Parameterbezogene Datenauswertung

### 5.1 Einfluss von Oberflächenanlagerungen auf das Wasserdampfdiffusionsverhalten und den Wassertransport unbehandelter und behandelter Natursteine

Wie in Kapitel 4.2.5 festgestellt, führte bereits die eigentliche Tränkungsmaßnahme zu einer Erhöhung des Wasserdampfdiffusionswiderstandes (WDD). Zudem zeigten langzeitbewitterte SST und OKS Proben eine signifikante Verringerung der Diffusionsoffenheit. Der vom WTA-Merkblatt angesetzte Grenzwert, welcher eine Reduzierung des Diffusionstransportes von maximal 50 % zulässt, wurde eingehalten (Tab. 4-8). Der in Siegesmund und Sneathlage [2014] festgelegte Grenzwert, mit einer maximalen Abweichung von 20 % zur unbehandelten Probe, wurde nahezu immer überschritten. Werden die Angaben von unterschiedlichen Produktherstellern gesichtet, wird in den entsprechenden Produktdatenblättern zumeist eine Erhöhung des Wasserdampfdiffusionswiderstandes um weniger als 10 % angegeben (z.B. Data-Sheet Protectosil® AQUA-TRETE® EM).

Abb. 5-1 zeigt eine mit Mittel 9 getränkte SST Probe, die nach den WDD-Messungen ein deutliches Aufwölben der Oberfläche, eine intensive Rissbildung sowie ein sich auflockerndes Gefüge besitzt. Die Probenscheibe befand sich zu dem Zeitpunkt rund 2 Wochen eingebaut im Prüfbehälter (Versuchsaufbau, Abb. 3-23). Die Eindringtiefe dieses Siloxan-haltigen Mittels liegt bei circa 200  $\mu\text{m}$  (vgl. Kapitel 4.2.7) und führte nach 1 Woche Messzeit zu WDD-Werten von  $30 \pm 0,5$ , mit einer daraus resultierenden Erhöhung des Diffusionswiderstandes um 27 %. Der beschriebene Schaden entstand rund eine Woche danach. Bei anschließenden XRD-Messungen (Abb. 5-1) konnte neben Bloedit, Ammoniumdihydrogenphosphat ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) identifiziert werden. Dieses Salz ist Bestandteil des Versuchsaufbaus, um die relative Feuchte auf 93 % einzustellen.

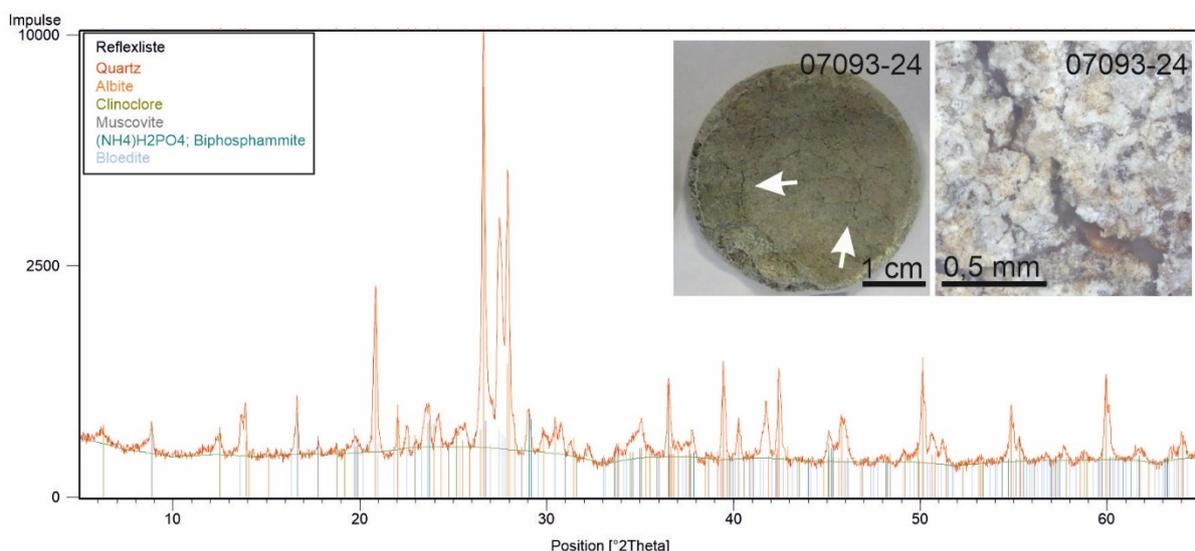


Abb. 5-1: Darstellung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen einer Siloxan-getränkten SST Probe (Mittel 9, Wirkstoffgehalt 6,7 %), exponiert für 24 Jahre am Standort Eifel. Probe mit Rissbild makroskopisch und mikroskopisch (Auflicht) abgebildet.

Es wird deutlich, dass Schmutz und biogene Anlagerungen, in Kombination mit einer hydrophoben Oberflächenbehandlung bei dem stark tonhaltigen SST zu einer Verringerung des Diffusionstransportes geführt haben. Wasserdampf aus der Verdunstungszone (im Prüfbehälter unterhalb der Probe) benötigt dadurch länger um durch die Probe zu diffundieren. Dadurch wird die zu durchwandernde Zone länger mit Feuchtigkeit beaufschlagt (entspricht

den oben genannten 2 Wochen Prüfaufbau). Die Feuchtigkeit kann sich wiederum an die vorhandenen Tonminerale anlagern oder im freien Porenraum anreichern und somit ein Reaktionsmilieu für die in der Probe enthaltenen Salze ausbilden. Zudem werden Quellprozesse der im SST enthaltenen Tonminerale begünstigt, was, zusammen mit den Salzanreicherungen, das Aufwölben der Probe erklärt (siehe Abb. 5-1, sowie Kapitel 2.2.3). Obwohl dieses Mittel nur eine geringe Eindringtiefe besitzt, kann dennoch durch einen derart beeinflussten WDD-Transport eine Schädigung im oberflächennahen Bereich behandelter Proben auftreten. Inwieweit oberflächliche Anlagerungen, bestehend aus Schmutzablagerung und biogener Besiedlung, in Kombination mit einer hydrophoben Oberflächenausstattung über die Zeit den Wassertransport (flüssig und Dampf) von BST, SST und OKS Proben beeinflussen, wird deshalb nachstehend überprüft.

Abb. 5-2 zeigt die Gegenüberstellung der nach 1 Stunde kapillar aufgenommenen Wassermenge [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ] und der Erhöhung des WDD [%] für 0, 2 und mehr als 17 Jahre bewitterte BST Proben. Ausgehend von unbehandelten Lagerproben (0a) verringert sich durch eine Hydrophobierung die kapillare Wasseraufnahme signifikant, mit Werten von zumeist  $\leq 0,1 \text{ kg}/\text{m}^2$  (gestrichelte Linie, Abb. 5-2). Gleichzeitig bedingt die Maßnahme eine Erhöhung des WDD auf maximal 35 %. Nach 2 Jahren Exposition findet eine Zunahme der kapillaren Wasseraufnahme statt und unabhängig von der Mittelart liegen die Werte nahe oder deutlich über  $0,1 \text{ kg}/\text{m}^2$ . Durch die Kurzzeit-Bewitterung besitzen die imprägnierten BST Oberflächen vermehrt eine ähnliche Diffusionsoffenheit wie unbehandelte Oberflächen (Erhöhung WDD 0 %). Insgesamt findet nach 2 Jahren Bewitterung eine Abnahme der wasserabweisenden Wirkung statt, da der Wasserzutritt nicht vollständig unterbunden wird. Gleichzeitig bleibt in den meisten Fällen ein verringerter Wasserdampfdiffusionstransport erhalten. Auf lange Sicht bedeutet dies einen verstärkten Wasserzutritt in den behandelten Natursteinprobekörper und ein damit einhergehendes verlangsamtes Abtrocknungsverhalten. Die Feuchtigkeit hält sich dadurch länger im Naturstein und begünstigt Verwitterungsprozesse (siehe Verwitterungsschäden an langzeitbewitterten BST Proben, Abb. 4-1).

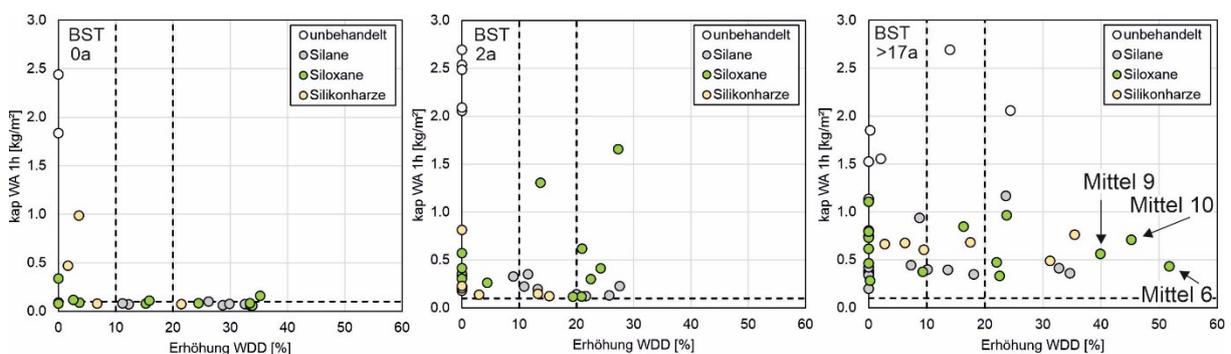


Abb. 5-2: Gegenüberstellung des 1-Stunden-Wertes aus der kapillaren Wasseraufnahme [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ] und der Erhöhung des WDD [%], für unbehandelte und Silan, Siloxan und Silikonharz imprägnierte BST Proben, aus 0, 2 und mehr als 17 Jahren Freibewitterung.

Nach mehr als 17 Jahren Freibewitterung ist an den unterschiedlich hydrophobierten BST Proben ein zunehmender Verlust der wasserabweisenden Wirkung festzustellen, mit deutlich erhöhten Wasseraufnahmewerten  $> 0,1 \text{ kg}/\text{m}^2$ . Ebenso wird der Einfluss der oberflächlichen Anlagerungen sichtbar, da an unbehandelten Proben eine Zunahme des WDD um 20 %, bei hydrophobierten Proben eine Erhöhung um bis zu 50 % gemessen wurde. Dies betrifft Proben, die mit Mittel 6, 9 und 10 behandelt wurden (siehe Abb. 5-2).

Werden demgegenüber die Ergebnisse hydrophobierter SST Proben betrachtet, so ist bei den unbewitterten Proben (0a) insgesamt eine Verringerung der kapillaren Wasseraufnahme auf Werte  $\leq 0,5 \text{ kg/m}^2$  festzustellen (siehe Abb. 5-3). Dennoch bedingt die hydrophobe Oberflächenbehandlung, mit Ausnahme von Mittel 2 (Silan), eine Zunahme des WDD um mindestens 20 %. Nach 2 Jahren Exposition sind die Wasserdampfdiffusionswiderstände gleichbleibend erhöht, liegen aber noch unter 50 %. Auffällig ist, dass auch unbehandelte Proben eine reduzierte Wasseraufnahme mit Werten  $\leq 1,5 \text{ kg/m}^2$  besitzen und somit bereits nach 2 Jahren Bewitterung ein Einfluss der Schmutzanlagerungen auf die wassertechnischen Eigenschaften vorliegt.

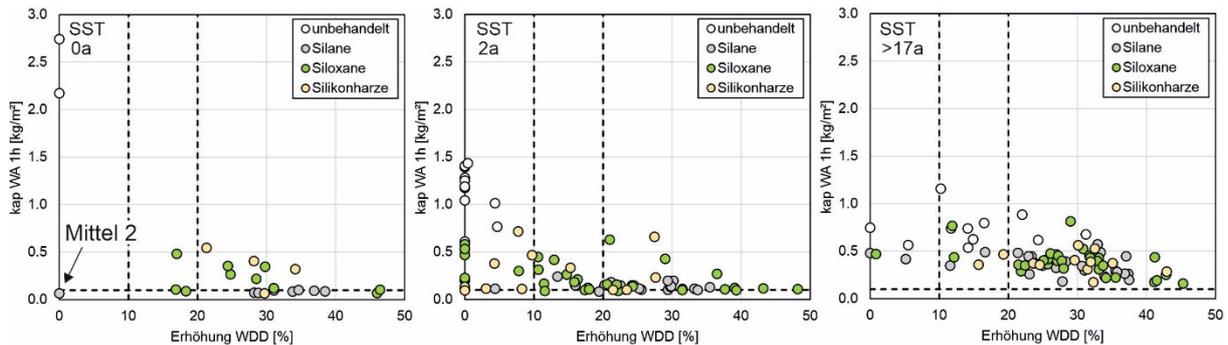


Abb. 5-3: Gegenüberstellung des 1-Stunden-Wertes aus der kapillaren Wasseraufnahme  $[\text{kg/m}^2]$  und der Erhöhung des WDD [%], für unbehandelte und Silan, Siloxan und Silikonharz imprägnierte SST Proben, aus 0, 2 und mehr als 17 Jahren Freibewitterung.

Nach mehr als 17 Jahren Freibewitterung konnte bei nahezu allen SST Proben eine Zunahme des WDD  $> 20 \%$  festgestellt werden (Abb. 5-3). Unabhängig von der applizierten Mittelart wird die kapillare Wasseraufnahme nicht mehr vollständig unterbunden. Im Fall unbehauelter SST Proben verringert sich die Wasseraufnahme auf  $\leq 1,0 \text{ kg/m}^2$  mit einem sich erhöhenden WDD auf maximal 33 %. Festzuhalten ist, dass die oberflächlichen Anlagerungen das Wassertransportverhalten (flüssig und dampfförmig) unbehauelter und behauelter SST Proben signifikant beeinflussen, was sich durch eine Zunahme der Diffusionswiderstände und v.a. bei den unbehauelten Proben durch eine reduzierte kapillare Wasseraufnahme äußert. Zudem führt die Applikation des KSE-haltigen Mittels 5 zu einer Erhöhung des WDD um über 40 %, was auf eine Kieselgel-Abscheidung im Porenraum zurückzuführen ist.

In Abb. 5-4 wird der 1-Stunden-Messwert aus der kapillaren Wasseraufnahme  $[\text{kg/m}^2]$  der Erhöhung des WDD [%] für 0, 2 und mehr als 17 Jahre bewitterte OKS Proben gegenübergestellt. Ausgehend von unbehauelten Lagerproben führt eine Tränkung zu einer reduzierten Wasseraufnahme mit Werten von stets unter  $0,1 \text{ kg/m}^2$ .

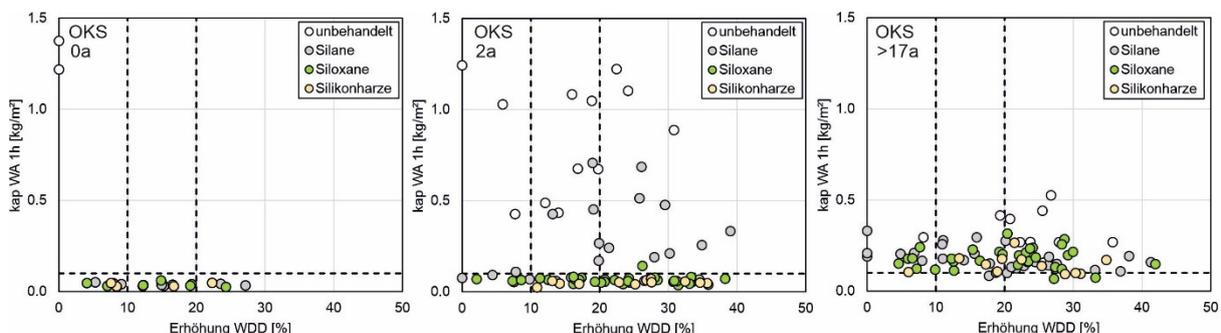


Abb. 5-4: Gegenüberstellung des 1-Stunden-Wertes aus der kapillaren Wasseraufnahme  $[\text{kg/m}^2]$  und der Erhöhung des WDD [%], für unbehauelte und Silan, Siloxan und Silikonharz imprägnierte OKS Proben, aus 0, 2 und mehr als 17 Jahren Bewitterung.

Die damit einhergehende Erhöhung des WDD liegt zwischen 4 % - 27 %. Infolge einer 2-jährigen Bewitterung zeigen die mit Silanen imprägnierten Proben eine deutliche Erhöhung der kapillaren Wasseraufnahme bis zu  $0,7 \text{ kg/m}^2$  und eine Zunahme des Dampf Widerstandes auf bis zu 40 %. Alle Siloxan und Silikonharz behandelten OKS Oberflächen bedingen weiterhin eine Reduzierung der Wasseraufnahme  $< 0,1 \text{ kg/m}^2$ , jedoch mit einer Zunahme des WDD um bis zu 40 %. Nach mehr als 17 Jahren Freibewitterung zeigen die hydrophobierten Oberflächen, unabhängig von der applizierten Wirkstoffart, Wasseraufnahmewerte  $\geq 0,1 \text{ kg/m}^2$ . Auffällig gering sind ebenfalls die Wasseraufnahmewerte unbehandelter Proben mit rund  $0,5 \text{ kg/m}^2$ .

Nahezu jedes Hydrophobierungsmittel führte nach der Applikation zu einer Erhöhung des WDD (Maximalwerte 0a: BST: 35 % (Mittel 9), SST: 46 % (Mittel 5), OKS: 27 % (Mittel 2)). Zusammen mit den sich über die Zeit gebildeten Oberflächenanlagerungen, bestehend aus Schmutzanhaftungen und biogener Besiedlung, resultierte an allen untersuchten Proben eine deutliche Erhöhung des Wasserdampfdiffusionswiderstandes auf Werte bis zu 50 %. Festzuhalten ist, dass unter Anwendung der Grenzwerte aus der Wissenschaft (20 %) und Industrie (10 %) nahezu jedes Mittel bereits nach der Applikation ungeeignet wäre. Ebenso scheint der WTA-Grenzwert mit 50 % zu hoch angesetzt zu sein, da sowohl die eigentliche Hydrophobierungsmaßnahme als auch in Kombination mit den oberflächlichen Anlagerungen eine deutliche Zunahme des WDD stattfindet. Auf den gesamten Probekörper übertragen erfolgt durch eine fortschreitende Verwitterung nicht nur ein verstärkter Feuchtezutritt von außen, mit einer daraus resultierenden erhöhten Schädigungstiefe, sondern es findet auch von innen nach außen ein verlangsamtes Abtrocknen statt, da Wasser nur in Dampfform durch die hydrophobe Schicht diffundieren kann. Diese intensive und länger anhaltende Feuchtebeanspruchung im oberflächennahen Bereich der Natursteine begünstigt weitere Verwitterungsprozesse, wie eine verstärkte biogene Besiedlung, Gefügeauflockerung, Schalenbildung oder Materialabplatzungen (vgl. Abschnitt 4.1.1). Eine Ausnahme stellen in diesem Fall die Kombinationsprodukte aus Hydrophobierungsmittel und Kieselsäureester dar (Mittel 3, 4, 5 und 10), bei denen gezielt einem Materialverlust durch Mittelzufuhr entgegengewirkt wird, wodurch es nach der Kieselgel-Abscheidung in den Porenräumen zwangsläufig zu einer Reduzierung des Dampftransportes und einer daraus resultierenden Erhöhung des WDD kommt.

Der vom WTA-Merkblatt empfohlene Grenzwert zur Bewertung der wasserabweisenden Wirkung, mit einer Verringerung des  $w$ -Wertes auf  $\leq 0,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$ , scheint dagegen sinnvoll. Dieses Kriterium fordert auch auf lange Sicht eine - im Vergleich zur unbehandelten Probe - deutliche Verringerung des Wasserzutritts. Somit wird das Risiko feuchtebedingter Verwitterungsschäden vermindert und die Verwitterungsresistenz insgesamt erhöht.

Bezüglich der zulässigen Erhöhung des Wasserdampfdiffusionswiderstandes wird im Rahmen dieser Arbeit im Gegensatz zu den Empfehlungen des WTA-Merkblattes eine, an das Material und die einwirkende Verwitterung (Proben werden im ungereinigten Zustand bewertet) angepasste Abstufung gewählt:

- Unbewitterte hydrophobierte Oberflächen: zulässige Erhöhung des WDD  $\leq 10 \%$
- Bewitterte hydrophobierte Oberflächen:
  - Erhöhung des WDD  $\leq 20 \%$  akzeptabel für reine Hydrophobierungsmittel
  - Erhöhung des WDD  $> 20 \%$ : ungeeignet, da erhöhtes Schadenspotential bei nicht gewarteten Oberflächen besteht
  - Ausnahme: Produkte mit KSE-Zusatz. Zulässige Erhöhung WDD  $< 50 \%$ .

Insgesamt ist festzuhalten, dass die oberflächlichen Anlagerungen bei unbehandelten und hydrophobierten langzeitbewitterten Proben die wassertechnischen Eigenschaften signifikant beeinflusst haben. Nachfolgend wird deshalb geprüft, wie sich eine Reinigungsmaßnahme auf die Wassertransportprozesse im oberflächennahen Bereich unbehandelter und behandelter Natursteine auswirkt und inwieweit die hydrophoben Eigenschaften behandelter Proben dadurch beeinflusst werden.

## 5.2 Einfluss einer Oberflächenreinigung auf das Wasseraufnahmeverhalten unbehandelter und behandelter Natursteine

Um den Einfluss von oberflächlichem Schmutz und biogenen Anlagerungen auf die Wassertransportprozesse unbehandelter und behandelter Natursteine näher zu analysieren, erfolgte in Tastversuchen eine Oberflächenreinigung sowie eine anschließende Bewertung auf Basis von Farbmetrikmessungen, Messungen der Wasseraufnahme mittels Prüfrohr nach Karsten und der kapillaren Wasseraufnahme sowie anhand von NMR-Saugversuchen. Hierfür wurden 2, 17 und 24 Jahre lang bewitterte Proben vom Expositionsstandort Duisburg verwendet, die unbehandelt waren sowie mit Silanen (Mittel 1 und Mittel 2) und einem Siloxan (Mittel 6) hydrophobiert wurden.

Zunächst wurden die Oberflächen mittels Nylonbürste unter fließendem Wasser vorgereinigt und unter Laborklima knapp 2 Wochen getrocknet. Anschließend erfolgte die Reinigung der Oberflächen mittels Hochdruckreiniger, mit einem Druck von circa 200 bar. Der Arbeitsabstand betrug etwa 40 cm. Der Zustand vor und nach der Reinigung von unbehandelten BST, SST und OKS Oberflächen ist in Abb. 5-5 dargestellt. Abb. 9-7 im Anhang zeigt das Reinigungsergebnis für die unterschiedlich getränkten Proben.

Optisch führte die Reinigung mittels Hochdruckreiniger einzig bei unbehandelten und behandelten BST Oberflächen zu einer eindeutigen Aufhellung (siehe Abb. 5-5, Abb. 9-7). Nach der Schmutzentfernung von bewitterten SST und OKS Proben sind kaum Unterschiede im Erscheinungsbild festzustellen. Lediglich biogene Aufwüchse und leichte Schmutzanlagerungen konnten rückstandslos entfernt werden. Stellenweise ist zu sehen, dass die Verschmutzung tiefer sitzt. Die Reinigung führte zudem bei BST und OKS Proben zu stark aufgerauten Oberflächen und einem partiellen Materialabtrag.

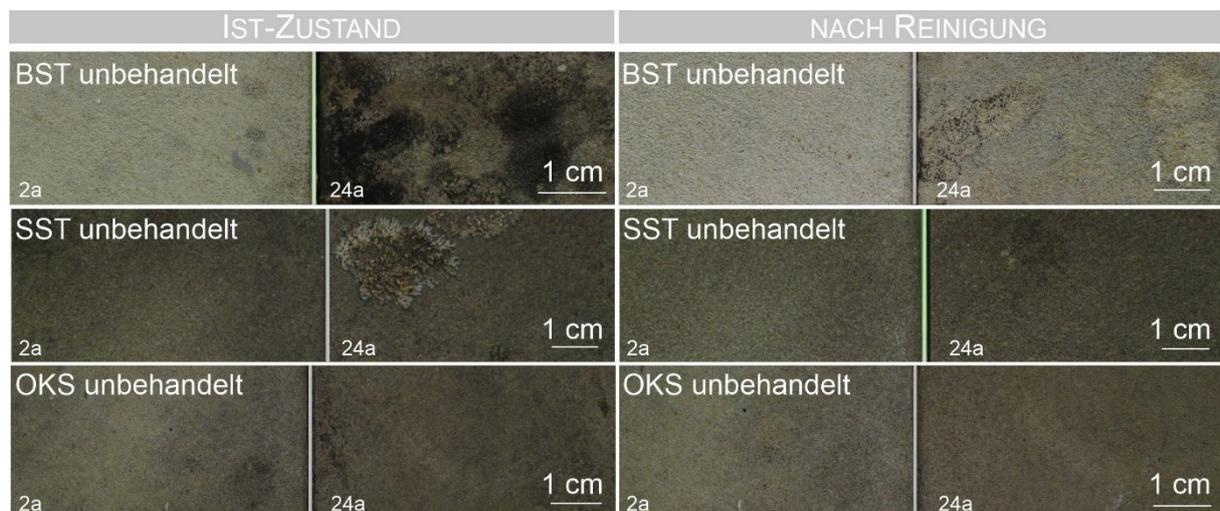


Abb. 5-5: Vergleich von ungereinigten und mittels Hochdruckreiniger gesäuberten Oberflächen unbehandelter und 2 bzw. 24 Jahre bewitterter BST, SST und OKS.

Werden die anhand von Farbmessungen ermittelten Farbtonunterschiede der unbehandelten und gereinigten Proben näher betrachtet (Abb. 5-6, links), so sind im Gegensatz zur optischen Bewertung Veränderungen im  $\Delta E^*$  Wert erkennbar. Bei den 2 und 24 Jahre bewitterten BST sowie den 2 Jahre bewitterten SST und OKS Proben führte die Reinigung zu einem  $\Delta E^*$  Wert von etwa 5, was dem unbewitterten Zustand entspricht (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Bei den langzeitbewitterten unbehandelten SST und OKS Oberflächen wird der  $\Delta E^*$  Wert maximal um den Faktor 2 reduziert. Insgesamt sollte ausgehend von der Oberflächenreinigung eine verbesserte Wasseraufnahme vorliegen. Der aus der kapillaren Wasseraufnahme ermittelte Wasserabsorptionskoeffizient AC zeigt jedoch, dass bis auf die 24 Jahre exponierte OKS Probe kein signifikanter Einfluss der Reinigungsmaßnahme erkennbar ist und sich das Wasseraufnahmeverhalten kaum verändert hat. Zudem ist die Wasseraufnahme bei den 24 Jahre bewitterten Proben geringer als bei den kurzzeit-exponierten Proben.

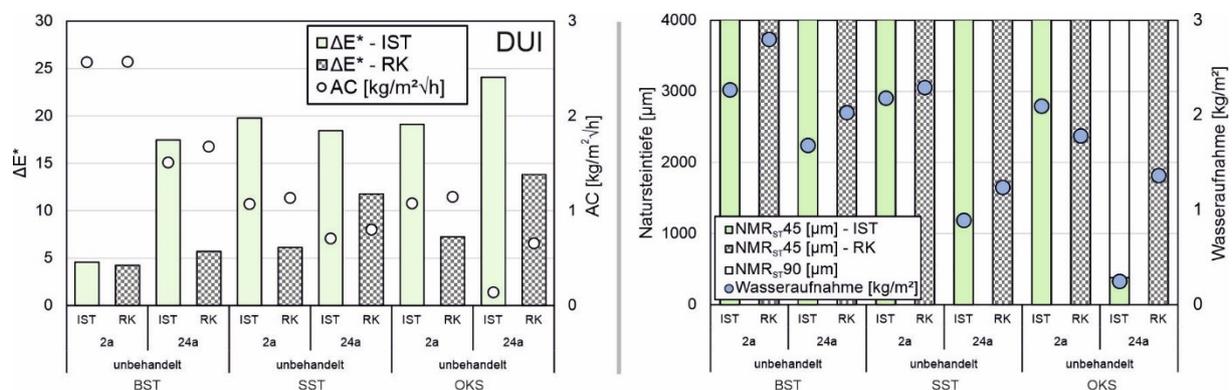


Abb. 5-6: Links: Gegenüberstellung des Farbtonunterschiedes  $\Delta E^*$  [-] und des Absorptionskoeffizienten AC [kg/m<sup>2</sup>·h] un behandelter BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK), exponiert am Standort Duisburg. Rechts: Vergleich der NMR<sub>ST</sub> [μm] nach 45 und 90 min Saugzeit mit der nach 90 min Messzeit ermittelten Wassermenge [kg/m<sup>2</sup>] un behandelter BST, SST und OKS Proben vom Standort Duisburg, vor (IST) und nach der Reinigung (RK).

Wird dies den Ergebnissen aus den NMR-Saugversuchen gegenübergestellt, zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 5-6, rechts). Durch die Reinigung (RK) steigt die Wasseraufnahme zwar leicht an, dennoch liegen die ermittelten Wasseraufnahmewerte langzeitbewitterter Proben deutlich unter denen der 2 Jahre bewitterten Proben. Hinsichtlich der Sauggeschwindigkeit ist, mit Ausnahme von OKS 24a (IST), der Messbereich innerhalb der ersten 45 Minuten bereits mit Wasser durchströmt.

An der ungeräumten OKS Probe aus 24 Jahren Freibewitterung wird der Einfluss der Patina deutlich (Abb. 5-6, rechts). Vor der Reinigung konnte während 45 min Messzeit Wasser lediglich bis in eine Tiefe von knapp 400 μm eindringen. Nach 90 min gelangt Wasser zwar bis in Natursteintiefen > 4 mm, die aufgenommene Wassermenge ist jedoch sehr gering und beträgt etwa 0,2 kg/m<sup>2</sup>. Nach der Reinigung erhöht sich die Wasseraufnahme um das 6-fache, der Wert der 2 Jahre bewitterten Probe wird allerdings nicht erreicht. Es zeigt sich, dass die Oberflächen nach der Reinigung zwar weniger verschmutzt sind, die Porenräume direkt unterhalb der Oberfläche werden unter Verwendung von Bürste oder Hochdruckreiniger jedoch nicht vollständig erreicht und bleiben von der Reinigungsmaßnahme unbeeinflusst. Dies spiegelt sich auch in dem weiterhin reduzierten Wasseraufnahmeverhalten der un behandelten Proben wider (Abb. 5-6, links (RK)).

Werden hierzu die Farbtonunterschiede hydrophobierter und gereinigter BST Oberflächen näher betrachtet, ist eine Reduzierung von  $\Delta E^*$  auf Werte  $\leq 5$  erkennbar, was einem ähnlichen Reinigungsergebnis un behandelter Proben entspricht (Abb. 5-7). Hinsichtlich des Wassertransportes sind nach der Reinigung kaum Änderungen feststellbar. Die Reinigungsmaßnahme führte einzig bei den 17 Jahre bewitterten Dachflächen sowie zusätzlich bei der Seitenfläche (17Sa) von Mittel 6 zu einer Erhöhung des Wasserzutritts mit  $\geq 1,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$ , was zum einen an der entfernten Schmutzkruste (wasserreduzierende Wirkung), zum anderen an der durch die Reinigung verursachten Erhöhung der Oberflächenrauigkeit liegen könnte. Die übrigen BST Proben weisen nach der Reinigungsmaßnahme unveränderte Werte  $< 0,7 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  auf.

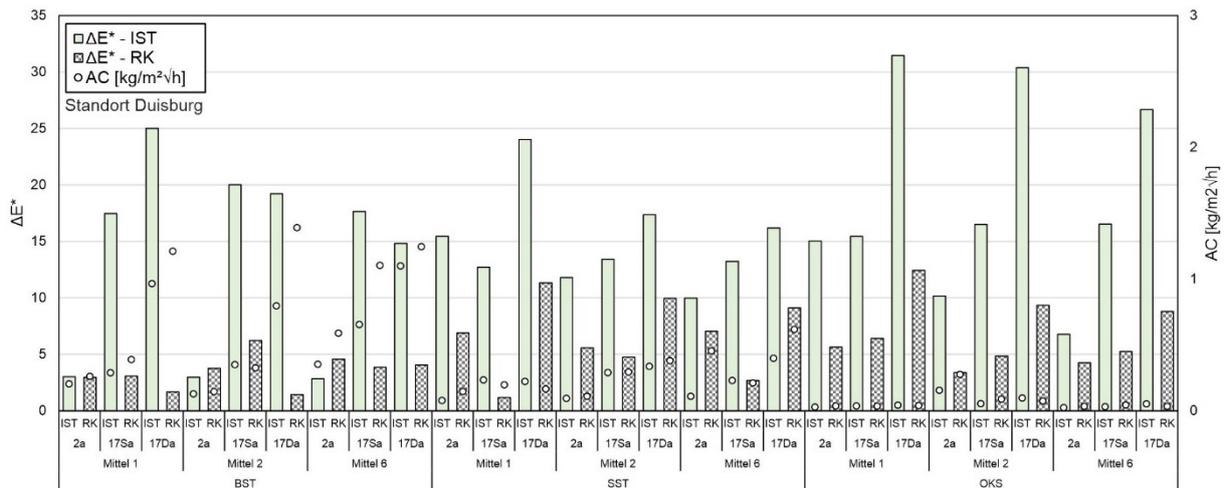


Abb. 5-7: Gegenüberstellung des Farbtonunterschiedes  $\Delta E^*$  [-] und des Absorptionskoeffizienten AC [kg/m<sup>2</sup>√h] von mit Mittel 1, 2 und 6 hydrophobierten BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK), exponiert am Standort Duisburg.

Bei hydrophobierten SST Proben bewirkte die Reinigung ein ungleichmäßiges Reinigungsergebnis. Die ermittelten  $\Delta E^*$  Werte schwanken zwischen  $\leq 7$  (2a) und  $\leq 12$  (17a), die Farbtonunterschiede un behandelter-unbewitterter Proben werden nicht erreicht (siehe Abschnitt 4.2.1). Nach Entfernung der oberflächlichen Verschmutzungen zeigen die mit Silan getränkten SST (Mittel 1 und 2) eine ähnliche wasserabweisende Wirkung wie vor der Reinigungsmaßnahme. Einzig bei mit Mittel 6 behandelten Oberflächen ist eine leichte Zunahme der Wasseraufnahmerate festzustellen. Hydrophobierte OKS Proben besitzen nach der Reinigung, mit Ausnahme der 17 Jahre bewitterten Dachflächen, verringerte  $\Delta E^*$  Werte von  $\leq 5$ . Bis auf Mittel 2 (2a) liegen sowohl vor als auch nach der Reinigung sehr geringe Wasseraufnahmekoeffizienten  $< 0,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  vor.

In Abb. 5-8 wird die  $\text{NMR}_{\text{ST}} [\mu\text{m}]$  nach 45 min und 90 min Saugzeit mit der nach 90 min Messzeit ermittelten Wassermenge [kg/m<sup>2</sup>] verglichen. Generell liegen bei den 2 Jahre lang bewitterten BST, SST und OKS Proben, mit Ausnahme von Mittel 2 (BST, OKS) und Mittel 6 (SST), vor (IST) und nach der Reinigung (RK) geringe Schädigungstiefen  $\leq 500 \mu\text{m}$  und Wasseraufnahmewerte  $\leq 0,2 \text{ kg/m}^2$  vor. Infolge der Oberflächenreinigung weisen alle 17 Jahre lang bewitterten Dachflächen der BST Proben (sowie bei Mittel 6, 17Sa) deutlich erhöhte Schädigungszonen ( $> 4 \text{ mm}$ ,  $\text{NMR}_{\text{ST-45}}$ ) und einen erhöhten Wasserzutritt, mit Werten von  $\geq 2 \text{ kg/m}^2$  auf. Die übrigen BST Proben besitzen nach der Reinigung eine nahezu unveränderte Wasseraufnahme mit Werten von  $\leq 0,2 \text{ kg/m}^2$ . An SST Proben führte die Hochdruckreinigung unabhängig von Probenalter und appliziertem Hydrophobierungsmittel zu einer Zunahme der Schädigungstiefen, was ebenfalls für eine Erhöhung der

Oberflächenrauigkeit spricht. Da nahezu unveränderte Wasseraufnahmewerte ermittelt werden konnten, weist dies auf eine weiterhin vorhandene hydrophobe Wirkung in höheren Gesteinstiefen hin. Ähnlich zu den BST Proben, zeigen auch die 17 Jahre lang bewitterten SST Proben den größten Wasserzutritt nach der Oberflächenreinigung.

An den bewitterten und hydrophobierten OKS Oberflächen bewirkt die Reinigung kaum Änderungen im Wasseraufnahmeverhalten. Die Werte von  $NMR_{ST}$  45 min und  $NMR_{ST}$  90 min bleiben nahezu unverändert, ebenso die entsprechenden Wasseraufnahmewerte. Eine Ausnahme bildet jedoch Mittel 2 (2a). Hier führte die Schmutzkruste zu einer verringerten Wasseraufnahme innerhalb der Messzeit (IST), nach der Abreinigung (RK) fand ein deutlich erhöhter Wassertransport in tiefere Gesteinsschichten statt (Abb. 5-8).

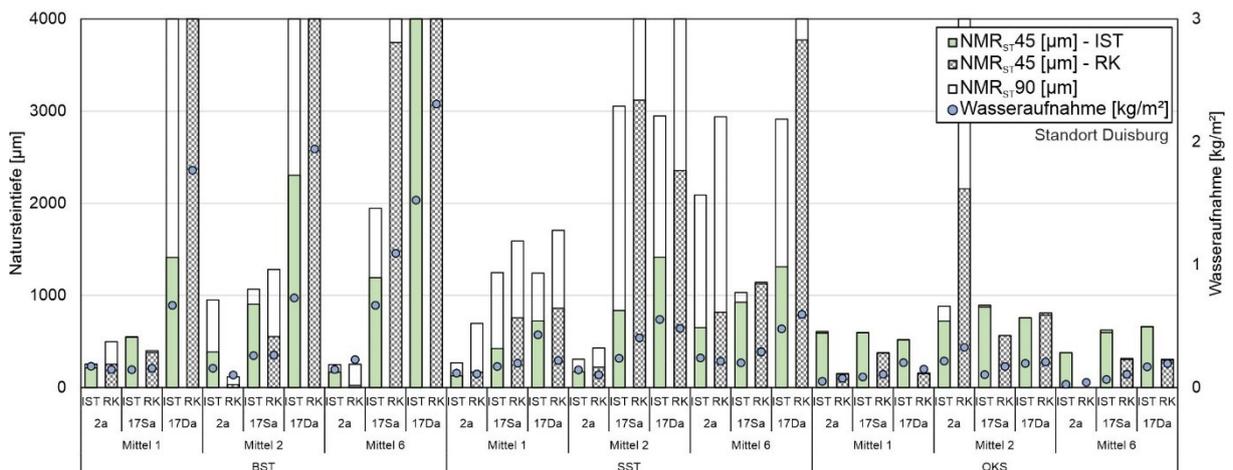


Abb. 5-8: Vergleich der  $NMR_{ST}$  [µm] nach 45 min und 90 min Saugzeit mit der nach 90 min Messzeit ermittelten Wassermenge [kg/m<sup>2</sup>] von mit Mittel 1, 2 und 6 hydrophobierten BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK), exponiert am Standort Duisburg.

Zusammenfassend werden in Abb. 5-9 die Schutzgrade aus den Karstenmessungen ( $PD_{LP}$ ) mit denen aus der kapillaren Wasseraufnahme ( $PD_{Ci}$ ) für behandelte BST, SST und OKS Proben vor (IST) und nach der Reinigung (RK) verglichen. Generell bedingt eine hydrophobe Oberflächenausstattung bei BST eine geringe Wirksamkeit mit Werten von zumeist deutlich < 90 %. Hingegen zeigen die hydrophobierten SST und OKS Oberflächen vor und nach der Reinigung eine hohe Leistungsfähigkeit, mit Schutzgraden > 80 % (SST) bzw. > 90 % (OKS).

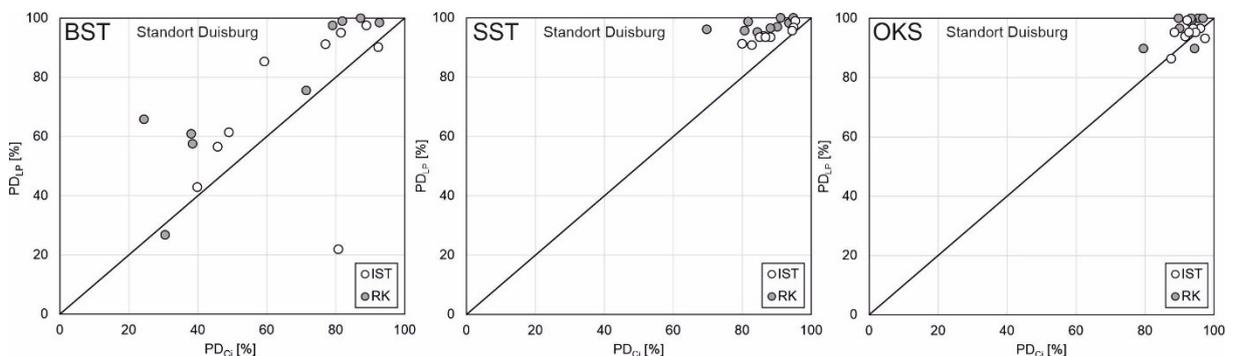


Abb. 5-9: Gegenüberstellung des aus Karstenmessung errechneten Schutzgrades  $PD_{LP}$  [%] mit dem aus dem 1-Stunden-Messwert aus der kapillaren Wasseraufnahme errechneten Schutzgrades  $PD_{Ci}$  [%] für die mittels Hochdruckreiniger gesäuberten BST, SST und OKS Proben (weiß: IST-Zustand; grau: nach der Reinigung).

Auffällig ist, dass die anhand von Karstenmessungen errechneten Schutzgrade  $PD_{LP}$  deutlich höher ausfallen als jene, die auf Basis der kapillaren Wasseraufnahme errechnet wurden

( $PD_{Ci}$ ). Dies wird deutlich, wenn die Werte der behandelten BST Proben näher betrachtet werden. Demnach wären nach dem  $PD_{Ci}$  die meisten hydrophobierten Oberflächen nicht mehr als wasserabweisend zu bewerten, wohingegen der  $PD_{LP}$  Schutzgrade  $> 90\%$  angibt. Da sich beide Schutzgrade aus dem jeweiligen 1-Stunden-Messwert berechnen, wird nachfolgend in Kapitel 5.3 näher auf diese Unterschiede eingegangen und die Eignung des  $PD_{LP}$  und  $PD_{Ci}$  zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit langzeitbewitterter hydrophobierter Natursteine kritisch hinterfragt. Festzuhalten ist, dass die 2 Jahre bewitterten BST und SST (bis auf Mittel 2 (BST), Mittel 6 (SST)) sowie nahezu alle OKS Proben eine deutliche wasserabweisende Wirkung sowohl vor als auch nach der Oberflächenreinigung besitzen. Aufgrund dessen, dass nach der Hochdruckreinigung an den meisten Proben eine erhöhte Schädigung festgestellt werden konnte, scheint dieses Reinigungsverfahren für die untersuchten unbehandelten sowie behandelten Natursteine ungeeignet zu sein. Oberflächliche Anlagerungen werden zwar größtenteils entfernt (Reduzierung von  $\Delta E^*$ ), dennoch erzeugt das Reinigungsverfahren eine starke Oberflächenaufrauung (Zunahme  $NMR_{ST}$ , v.a. bei SST) und eine kaum veränderte Wasseraufnahme. Trotz Reinigung werden die Poren nicht vollständig gesäubert oder möglicherweise auch durch den Druck stärker zugesezt.

### 5.3 Vergleich von in-situ Karstenmessungen mit kapillarer Wasseraufnahme: Prüfen der Eignung zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit

Das Messen der Wasseraufnahme mit dem Prüfrohr nach Karsten ist bis jetzt die einzige zerstörungsfreie Messmethode, mit der direkt Vor-Ort, in-situ und in relativ kurzer Zeit das Wasseraufnahmeverhalten poröser Baustoffe untersucht und bewertet werden kann. Für kapillare Wasseraufnahmemessungen wird hingegen ein Probekörper vom Bauwerk benötigt, anschließend präpariert und im Labor untersucht. Beide Prüfmethode eignen sich zur Beurteilung des Ist-Zustandes, des Verwitterungsfortschrittes oder zur Bewertung durchgeführter Konservierungsmaßnahmen. Bei der einen Methode erfolgt eine Wasseraufnahme unter geringem Druck, bei der anderen eine freiwillige kapillare Wasseraufnahme. Durch die Höhe der Messsäule am Karsten'schen Prüfrohr von circa 12 cm ergibt sich eine Wassersäule auf der Natursteinoberfläche, die Druckbedingungen erzeugt, welche denen bei auftreffendem Regen entsprechen [DIN EN 16302]. Ausgehend von dem in dieser Arbeit verwendeten Prüfrohr vom Typ H wurde unter Anwendung nachstehender Formeln der dynamische Winddruck berechnet:

$$p_h = h \times \rho_{Wasser} \times g$$

$$v_{Wind} = \sqrt{p_h \times 2 / \rho_{Luft}}$$

mit:

- $p_h$ : Hydrostatischer Druck [Pa]
- $h$ : Höhe Prüfrohr [m]
- $\rho_{Wasser}$ : Dichte von Wasser: 1000 kg/m<sup>3</sup>
- $g$ : Erdbeschleunigung: 9,81 m/s<sup>2</sup>
- $v_{Wind}$ : Windgeschwindigkeit [m/s]
- $\rho_{Luft}$ : Dichte von Luft bei 15 °C: 1,225 kg/m<sup>3</sup>

Demnach entspricht eine Befüllung des Prüfrohrs bis zum Höchststand (0 ml Markierung) einem dynamischen Winddruck von circa 160 km/h (siehe Tab. 5-1), mit dem das Wasser gegen den Probekörper gedrückt wird. Sinkt der Wasserstand um 4 ml ab, bedeutet dies eine Abschwächung des generierten Windrucks auf 91 km/h. Das Wasser aus dem Prüfrohr dringt

unter diesen Druckbedingungen innerhalb einer gewissen Zeit in den Naturstein ein, wobei die Durchfeuchtung in alle Raumrichtungen gleichartig bzw. halbkugelförmig erfolgt (Abb. 5-10, links).

Tab. 5-1: Ermittlung des dynamischen Winddruckes in Abhängigkeit der Prüfröhre.

Markierung am Prüfröhr	Höhe Wassersäule [m]	Hydrostatischer Druck [Pa]	Windgeschwindigkeit [km/h]
0 ml	0.12	1210	160
2 ml	0.08	818	132
4 ml	0.04	393	91

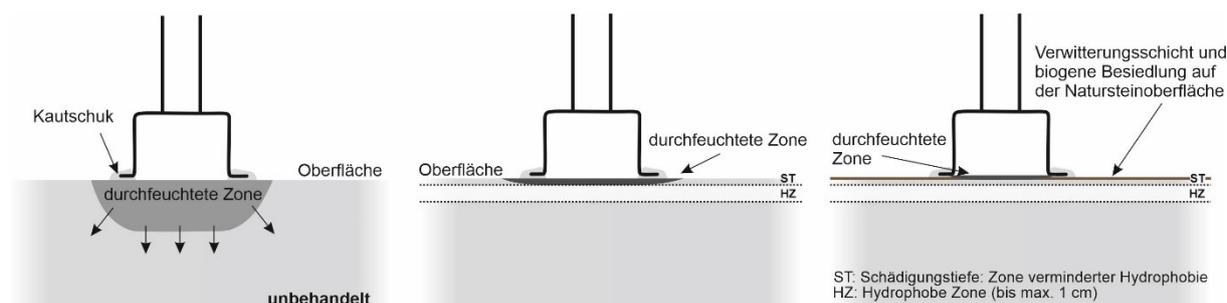


Abb. 5-10: Gegenüberstellung des unterschiedlichen Wassereindringvermögens, auf Basis unterschiedlicher Bedingungen und Zustände an der Natursteinoberfläche.

Liegt hingegen eine hydrophobierte und langzeitbewitterte Oberfläche vor, so kann sich Wasser ausschließlich lateral in der geschädigten Zone ausbreiten (ST) und dieses Volumen durchfeuchten. Der hydrophobierte Bereich darunter (HZ) verhindert das weitere Eindringen in tiefere Gesteinsschichten (Abb. 5-10, Mitte). Befindet sich auf der bewitterten Oberfläche eine zusätzliche Verwitterungsschicht bestehend aus Schmutzanlagerungen und biogener Besiedlung, so können diese zu einer Verringerung oder Unterbindung der Wasseraufnahme führen (Abb. 5-10, rechts). Hingegen erfolgt bei der kapillaren Wasseraufnahme über die Prüffläche einer unbehandelten Probe eine freiwillige Wasseraufnahme. Wasser dringt in diesem Fall über Kapillarkräfte in den Naturstein ein und breitet sich über den kapillar aktiven Bereich in tiefere Gesteinsschichten aus (vgl. Kapitel 2.1.1.2).

Hinsichtlich der beiden Messverfahren ist weiterhin zu beachten, dass bei der Wahl der Prüffläche für die Messungen mittels Prüfröhr nach Karsten (Fläche: 6 cm<sup>2</sup>) Bereiche ausgewählt werden können, die entweder hydrophob oder nicht hydrophob, weniger oder stärker bewittert sind. Hingegen wird bei der kapillaren Wasseraufnahme die gesamte Probenoberfläche berücksichtigt (Fläche: ≥ 60 cm<sup>2</sup>). Beim Befüllen des Prüfröhres ist zudem zu beachten, dass je nach Materialität bereits Wasser über die Oberfläche aufgenommen werden könnte, welches bei der eigentlichen Messung jedoch nicht berücksichtigt wird, da die Messung erst startet, wenn das Prüfröhr bis zur 0 ml Marke mit Wasser befüllt ist. Zudem können Variationen beim Anbringen und Ablesen des Röhrchens durch wechselnde Benutzer auftreten. Um einige dieser Einflüsse zu reduzieren, wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stets darauf geachtet, dass das Prüfröhr dicht an der Probenoberfläche aufliegt, ohne dass sich der Durchmesser der Prüffläche durch eindringendes Dichtmittel stark verkleinert. Ebenso erfolgte stets ein zügiges Befüllen des Prüfröhres.

Ausgehend von den jeweiligen 1-Stunden-Messwerten werden nach DIN EN 16581 die Schutzgrade PD<sub>LP</sub> (Prüfröhr nach Karsten) bzw. PD<sub>CI</sub> (kapillare Wasseraufnahme) berechnet.

Nachstehend sind in Abb. 5-11 die ermittelten Schutzgrade  $PD_{LP}$  und  $PD_{Ci}$  aller unbehandelten (theoretischer Schutzgrad) und behandelten BST, SST und OKS vergleichend gegenübergestellt. Wie bereits in Abb. 5-9 zu sehen, fallen auch hier die tendenziell höheren  $PD_{LP}$  Schutzgrade auf. Zudem besitzen auch unbehandelte Proben einen theoretischen Schutzgrad, welcher auf eine stark verringerte Wasseraufnahme über die bewitterten Natursteinoberflächen hindeutet. Dieser theoretische Schutzgrad nimmt bei unbehandelten BST einen Wert bis zu 40 %, bei unbehandelten SST und OKS einen Wert bis zu 90 % an.

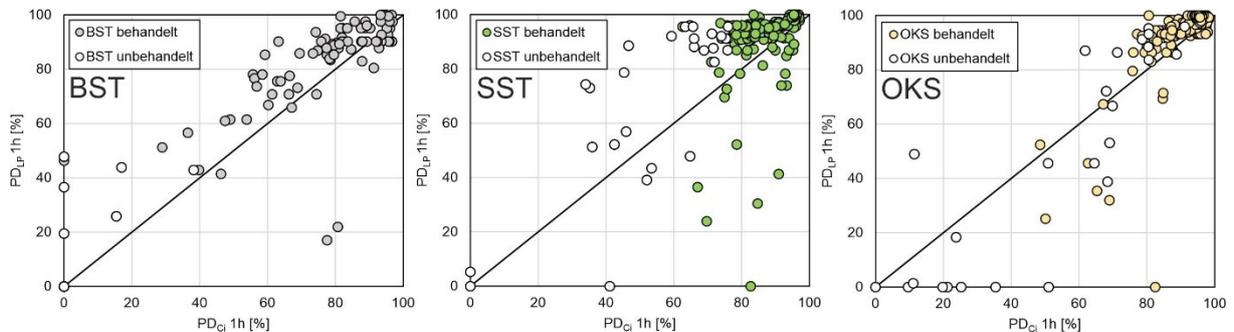


Abb. 5-11: Gegenüberstellung des aus Karstenmessung errechneten Schutzgrades  $PD_{LP}$  [%] mit dem aus dem 1-Stunden-Messwert aus der kapillaren Wasseraufnahme errechneten Schutzgrades  $PD_{Ci}$  [%] für unbehandelte (theoretischer Schutzgrad) und behandelte BST, SST und OKS Proben.

In Abb. 5-12 wird ausgehend von den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.3 (Abb. 4-20, Abb. 4-21) das anhand von Karstenmessungen ermittelte Wasseraufnahmeverhalten von unbehandelten - unbewitterten und über 30 Jahre lang bewitterten OKS Proben gegenübergestellt. Nach 1 Stunde Messzeit zeigt die bewitterte Seite von Probe 09004 (grau) im Vergleich zur unbewitterten Rückseite (weiß) eine um den Faktor 10 verringerte Wasseraufnahme. Ergänzend erfolgte an dieser Probe eine Langzeitmessung über 4 Tage (schwarz). Nach 8 Stunden Messzeit liegt ein flacher Kurvenverlauf vor, mit einem geringen Wassereindringvermögen von  $< 0,1 \text{ ml/cm}^2$ . Erst nach mehr als 70 Stunden drangen erhöhte Mengen Wasser über die bewitterte Oberfläche ein (Abb. 5-12). An dieser unbehandelten Probe zeigt sich der Einfluss von oberflächlichen Anlagerungen auf das Wasseraufnahmevermögen und dass dieses über einen Zeitraum von mehreren Tagen signifikant reduziert wird.

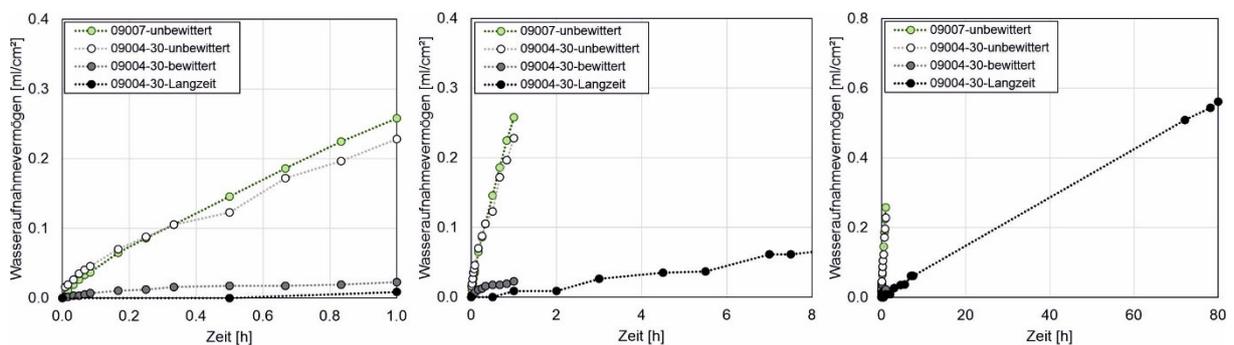


Abb. 5-12: Ergebnisse der Wasseraufnahmemessungen mittels Prüfröhr nach Karsten an unbehandelten, unbewitterten (09007) und langzeitbewitterten (09004-30) OKS Proben, nach einer Messzeit von 1 Stunde sowie 8 und 80 Stunden.

Die theoretischen Schutzgrade von Probe 09004 zeigen den Unterschied zwischen den mit Karsten (91 %) und mittels kapillarer Wasseraufnahme (79 %) errechneten Schutzgrade (siehe Abb. 5-13, links). Werden die entsprechenden Wasseraufnahmewerte auf die gleiche Einheit umgerechnet ( $\text{ml/cm}^2$ ), so wird nach 1 Stunde Messzeit über beide Prüfflächen eine

annähernd gleiche Wassermenge von etwa  $0,03 \text{ ml/cm}^2$  absorbiert, was einen gleichen Wasserdurchsatz über die jeweilige Prüffläche bedeutet. Dies betrifft nicht nur bewitterte unbehandelte, sondern auch behandelte Proben (Abb. 5-13, links). Bei einer mit Mittel 2 hydrophobierten OKS Oberfläche ergibt sich aus der kapillaren Wasseraufnahme ein Schutzgrad von 85 %, anhand von Karstenmessung errechnet sich ein Schutzgrad von 92 %. In diesem Fall erfolgte wiederum die Aufnahme der gleichen Wassermenge nach 1 Stunde Messzeit ( $0,02 \text{ ml/cm}^2$ ). Zum Vergleich wurden für alle untersuchten BST, SST und OKS Proben die 1-Stunden-Messwerte von kapillarer Wasseraufnahme und Karstenmessungen auf die gleiche Einheit von  $\text{ml/cm}^2$  umgerechnet (siehe Abb. 5-14).

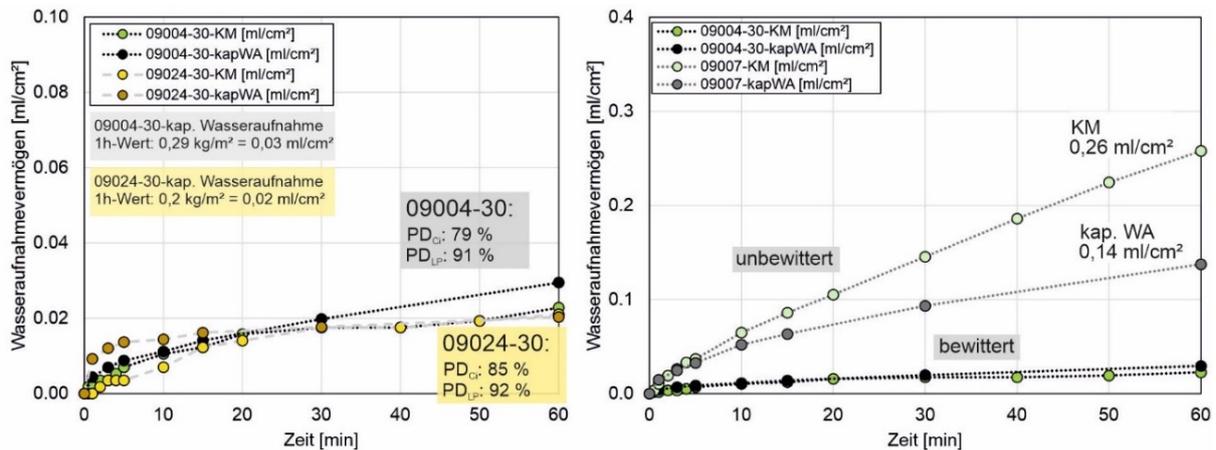


Abb. 5-13: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus kapillarer Wasseraufnahme und Karstenmessungen, unbehaltener (09007, 09004) und hydrophobierter (09024) OKS Proben. Das Wasseraufnahmevermögen über die Prüffläche in Abhängigkeit der Zeit ist in  $\text{ml/cm}^2$  dargestellt.

Unabhängig von der Natursteinart zeigt sich für die hydrophobierten Proben in den meisten Fällen ein gleicher Wasserdurchsatz nach einer Stunde Messzeit, mit einer ähnlichen Wasseraufnahmemenge über die geprüfte Oberfläche. Somit ist auszuschließen, dass die unterschiedlichen Schutzgrade von  $PD_{LP}$  und  $PD_{Ci}$  aufgrund einer unterschiedlichen Prüffläche entstehen oder in einer unterschiedlichen Wasseraufnahmerate begründet sind. Wird hingegen der Bezugswert, aus dem sich in beiden Fällen der Schutzgrad berechnet, näher betrachtet (unbehandelte Referenzprobe aus dem Lager: 09007), ist dieser bei den Karstenmessungen nahezu doppelt so hoch wie bei der kapillaren Wasseraufnahme (Abb. 5-13, rechts). Die unbehaltenden Proben aus Abb. 5-14 bestätigen, dass unter Niederdruck eine annähernd doppelt so hohe Wasseraufnahme gegenüber einer freiwilligen kapillaren Wasseraufnahme stattfindet.

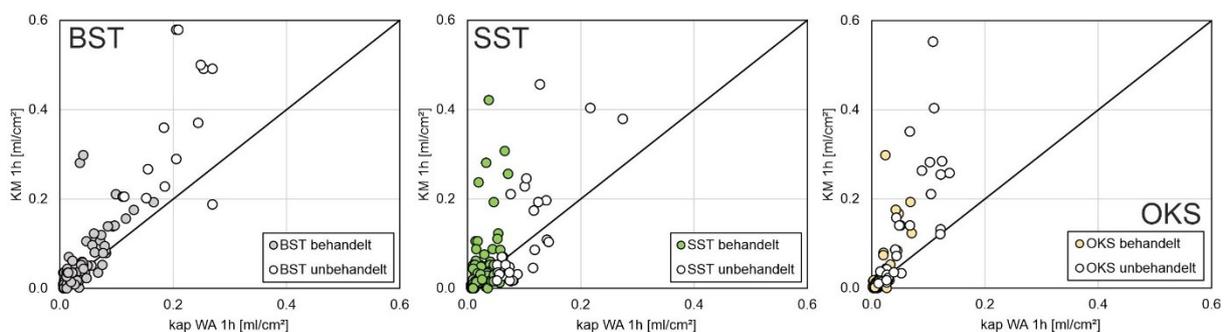


Abb. 5-14: Darstellung der Wasseraufnahmewerte aus kapillarer Wasseraufnahme und Karstenmessungen nach 1 h Messzeit, umgerechnet in  $\text{ml/cm}^2$ , für unbehaltene und behaltene BST, SST und OKS Proben.

Bei Karstenmessungen erfolgt eine druckinduzierte Wasseraufnahme (vgl. Tab. 5-1), mit einem stetigen und zeitunabhängigen Nachströmen von Wasser und Füllen zugänglicher Poren. Diese druckabhängige Wasseraufnahme bewirkt, dass innerhalb der Messzeit deutlich erhöhte Wassermengen über die Porenräume aufgenommen werden können (Abb. 5-13, rechts). Hingegen wird bei der kapillaren Wasseraufnahme das zur Verfügung stehende Wasser rein über die Kapillarkräfte aufgesogen. Die Porenräume werden durch diese freiwillige Wasseraufnahme über die Zeit zunehmend mit Wasser befüllt (vgl. freie Wassersättigung, Kapitel 2.1.1.2), mit einer dadurch bedingten über die Zeit abnehmenden Saugeschwindigkeit über die Prüffläche (Wurzel-Zeit-Gesetz). Insgesamt werden dadurch deutlich höhere Schutzgrade bei den Messungen mittels Prüfrohr nach Karsten als bei der kapillaren Wasseraufnahme erhalten.

Hinsichtlich der Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Proben führt dies zu einer insgesamt zu positiven Beurteilung und einem Vortäuschen einer funktionierenden wasserabweisenden Wirkung der geprüften Oberfläche. Ausgehend von den oben aufgeführten Erläuterungen scheint eine Bewertung der hydrophoben Leistungsfähigkeit langzeitbewitterter Proben anhand des Schutzgrades  $PD_{LP}$  ungeeignet, weshalb hierfür ausschließlich der  $PD_{CI}$  verwendet werden sollte. Für eine vergleichende Gegenüberstellung des hydrophoben Effekts kann der mittels Prüfrohr nach Karsten ermittelte, tatsächliche Wasserdurchsatz weiterhin herangezogen werden, jedoch sollte dieser nicht das einzige Bewertungskriterium für die wasserabweisende Wirkung sein. Eine Alternative stellen zerstörungsfreie NMR-Messungen dar (siehe Kapitel 5.4).

#### 5.4 Kennwertermittlung auf Basis zerstörungsfreier NMR-Messungen zur Bewertung der Leistungsfähigkeit langzeitbewitterter hydrophobierter Natursteinoberflächen

Um die Leistungsfähigkeit hydrophobierter Natursteine zu beurteilen, wird im Folgenden die vorhandene Mittelausbreitung im Naturstein  $NMR_{ET}$  der entsprechenden Oberflächenalterung mittels Betrachtung der  $NMR_{ST}$  sowie der verbliebenen wasserabweisenden Wirkung, ausgedrückt durch das kapillare Wasseraufnahmeverhalten, vergleichend gegenübergestellt.

##### 5.4.1 Beurteilung der Leistungsfähigkeit mittels NMR-Messungen und kapillarer Wasseraufnahme

Abb. 5-15, links, vergleicht die 1-Stunden-Messwerte aus der kapillaren Wasseraufnahme mit der entsprechenden Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel ( $NMR_{ET}$ ) für 0 und 2 Jahre sowie langzeitbewitterte BST Proben. Es zeigt sich, dass nahezu alle unbewitterten Proben (0a), mit Ausnahme von Mittel 7 und 8, unabhängig von der Wirtktiefe der applizierten Mittel eine deutlich reduzierte Wasseraufnahme mit Werten  $\leq 0,1 \text{ kg/m}^2$  aufweisen (vgl. Abschnitt 3.4.4).

Von den 2 Jahre bewitterten Proben besitzen einzig Mittel 3 und Mittel 5 Eindringtiefen von  $NMR_{ET} > 1,5 \text{ mm}$  und führen zu einer Wasseraufnahme von etwa  $0,1 \text{ kg/m}^2$ . Es lässt sich an den 2 Jahre exponierten Proben eine Abhängigkeit zwischen einer geringen  $NMR_{ET}$  und einer erhöhten Wasseraufnahme feststellen, was sich ebenfalls bei nahezu der Hälfte der langzeitbewitterten Proben zeigt. Obwohl die andere Hälfte der langzeitbewitterten Proben tendenziell höhere Eindringtiefen und einen größeren Widerstand für eindringendes Wasser besitzt, lag die Wasseraufnahme nach 1 Stunde Messzeit bei  $\geq 0,3 \text{ kg/m}^2$  (Abb. 5-15, links). Dies bedeutet, dass höhere Eindringtiefen verwitterungsbedingte Einflüsse sowie Wasseraufnahmeprozesse über die Zeit nicht gänzlich unterbinden können.

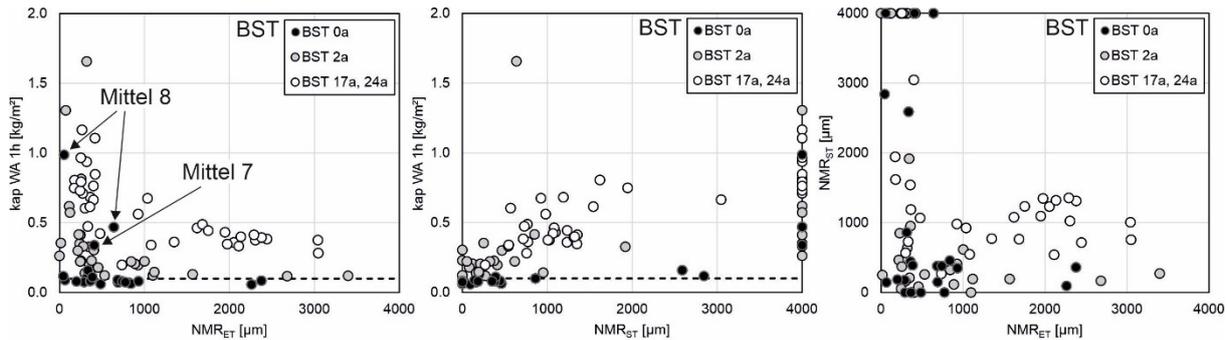


Abb. 5-15: Hydrophobierter BST. Vergleich der kap. Wasseraufnahme [kg/m<sup>2</sup>] und der NMR<sub>ET</sub> [µm] (links), Vergleich der kap. Wasseraufnahme [kg/m<sup>2</sup>] und der NMR<sub>ST</sub> [µm] (Mitte), Vergleich NMR<sub>ST</sub> und NMR<sub>ET</sub> [µm] (rechts).

Unter Einbeziehung von Abb. 5-15 (Mitte) zeigt sich für die freibewitterten Proben eine Abhängigkeit zwischen der Zunahme in der NMR<sub>ST</sub> und einer erhöhten kapillaren Wasseraufnahme. Unabhängig von der Bewitterungsdauer besitzen rund 1/4 der untersuchten Proben NMR<sub>ST</sub> > 4 mm und Wasseraufnahmewerte deutlich > 0,1 kg/m<sup>2</sup>. Jedoch lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Expositionsdauer und der Höhe der Wasseraufnahme erkennen. Wird ausgehend von diesen Erkenntnissen die NMR<sub>ET</sub> der NMR<sub>ST</sub> vergleichend gegenübergestellt (Abb. 5-15, rechts), so zeigt sich, dass unabhängig von der Bewitterungszeit, vor allem bei geringen Eindringtiefen < 1 mm, deutlich erhöhte Schädigungstiefen vorliegen. Langjährig exponierte Proben besitzen durch den Einfluss der Verwitterung trotz verhältnismäßig höherer Eindringtiefen erhöhte Schädigungstiefen, wodurch eine vollständige Unterbindung des Wasserzutritts nicht möglich ist.

Insgesamt bedeutet dies für die behandelten BST Proben, dass zwar im unbewitterten Zustand hydrophobe Eigenschaften vorliegen (Wasseraufnahme ≤ 0,1 kg/m<sup>2</sup>), nach 2 Jahren Bewitterung jedoch ein oberflächlicher Wirkverlust stattfindet und somit keine effektive wasserabweisende Wirkung mehr vorhanden ist. Dieser Zustand verstärkt sich infolge einer Langzeitbewitterung und bedingt eine Zunahme der Verwitterungsschäden (> NMR<sub>ST</sub>) an der hydrophobierten Natursteinoberfläche. Kein Mittel ist infolge einer Langzeitbewitterung in der Lage, effektiv den Wasserzutritt zu verhindern.

Wird demgegenüber das Wasseraufnahmeverhalten hydrophobierter SST Proben näher betrachtet (Abb. 5-16, links), zeigt sich, dass geringe Eindringtiefen bereits bei den Lagerproben zu einer erhöhten Wasseraufnahme führen können und dies unabhängig von der Art der applizierten Wirkstoffe. Generell liegen bei den unbewitterten SST geringe NMR<sub>ET</sub> vor und nur die Hälfte der untersuchten Proben zeigt eine verringerte Wasseraufnahme ≤ 0,1 kg/m<sup>2</sup>.

An den 2-Jahres-Probenscheiben konnten zwar deutlich höhere Eindringtiefen gemessen werden, jedoch besitzt auch hier nur etwa 1/7 der hydrophobierten Proben eine ausreichend verminderte Wasseraufnahme, mit Werten ≤ 0,1 kg/m<sup>2</sup>. Dies betrifft die Mittel 3, 5 - 7, 10 und 11. Die langzeitbewitterten Proben weisen vergleichsweise höhere Eindringtiefen auf, jedoch bewirkt der Verwitterungseinfluss, wie auch bei BST bereits festgestellt, eine erhöhte Wasseraufnahme (Abb. 5-16, links). Wie in Abb. 5-16 (Mitte) abgebildet, besteht ein Zusammenhang zwischen einer Zunahme in der NMR<sub>ST</sub> und einer erhöhten Wasseraufnahme. Ausgehend von den Lagerproben, an denen kein bzw. nur ein gering geschädigter Bereich vorliegt, vergrößern sich die geschädigte Zone sowie der Wasserzutritt mit dem Probenalter. Jedoch korrespondiert bei NMR<sub>ST</sub> > 4 mm eine längere Expositionsdauer nicht zwangsläufig mit einer erhöhten Wasseraufnahme. Dennoch fällt in Abb. 5-16 (rechts) auf, dass hohe

Schädigungstiefen vor allem aus kleinen Eindringtiefen resultieren und dass dies vor allem die langzeitbewitterten Proben betrifft. Demgegenüber liegen bei 0 und 2 Jahre bewitterten Proben bei höheren Eindringtiefen geringe Schädigungstiefen vor.

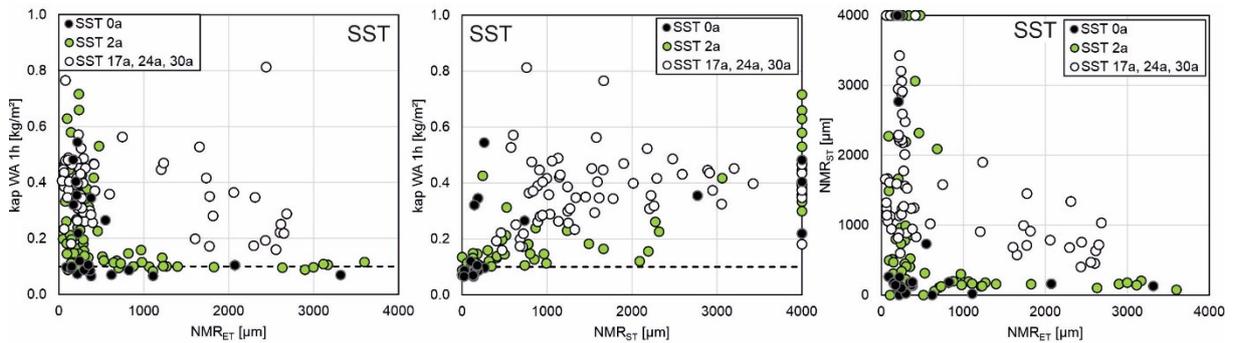


Abb. 5-16: Hydrophobierter SST. Vergleich der kap. Wasseraufnahme [kg/m<sup>2</sup>] und der NMR<sub>ET</sub> [µm] (links), Vergleich der kap. Wasseraufnahme [kg/m<sup>2</sup>] und der NMR<sub>ST</sub> [µm] (Mitte), Vergleich NMR<sub>ST</sub> und NMR<sub>ET</sub> [µm] (rechts).

Nach einer Langzeitbewitterung zeigt sich an den SST Proben trotz einer hydrophoben Oberflächenausstattung der Einfluss der Verwitterung. Obwohl ähnlich hohe Eindringtiefen wie bei 0 und 2 Jahre exponierten Proben vorliegen, erhöhen sich verwitterungsbedingt die Schädigungstiefen sowie die kapillare Wasseraufnahme und führen zu einer unzureichenden wasserabweisenden Wirkung über die Zeit. Dies bedeutet für behandelte SST Proben, dass keines der untersuchten Hydrophobierungsmittel über einen Zeitraum von 30 Jahren effektiv Verwitterungsprozesse verlangsamen kann (> NMR<sub>ST</sub>) und Wasseraufnahmeprozesse nicht vollständig unterbindet.

Werden diese Ergebnisse mit denen hydrophobierter OKS Proben verglichen (Abb. 5-17, links), fallen zunächst die insgesamt geringen Wasseraufnahmewerte von zumeist < 0,3 kg/m<sup>2</sup> auf. Ebenso zeigen die 0 Jahre und ein Großteil der 2 Jahre bewitterten Proben unabhängig von der Mitteleindringtiefe eine deutlich reduzierte Wasseraufnahme mit Werten ≤ 0,1 kg/m<sup>2</sup>.

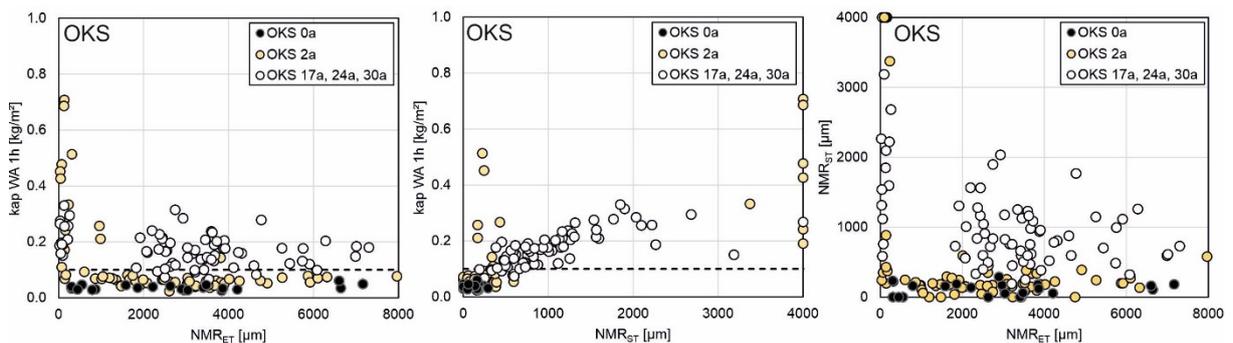


Abb. 5-17: Hydrophobierter OKS. Vergleich der kap. Wasseraufnahme [kg/m<sup>2</sup>] und der NMR<sub>ET</sub> [µm] (links), Vergleich der kap. Wasseraufnahme [kg/m<sup>2</sup>] und der NMR<sub>ST</sub> [µm] (Mitte), Vergleich NMR<sub>ST</sub> und NMR<sub>ET</sub> [µm] (rechts).

Eine Ausnahme bilden die Proben mit Eindringtiefen < 500 µm, die zu deutlich erhöhten Wasseraufnahmewerten > 0,2 kg/m<sup>2</sup> führten. Dies betrifft vor allem die Silan-haltigen Produkte (Mittel 2, 3 und 4). Zudem wird der Einfluss der Expositionszeit deutlich, da mit zunehmendem Probenalter eine höhere Wasseraufnahme resultiert, trotz vergleichbarer Eindringtiefen der kurz- und langzeitbewitterten Proben. Somit führen auch in diesem Fall höhere Eindringtiefen nicht zwangsläufig zu einer geringeren Wasseraufnahme, vor allem unter dem Aspekt einer Langzeitbewitterung.

Wird dies den entsprechenden Schädigungstiefen gegenübergestellt, ist auch hier eine Abhängigkeit zwischen der Zunahme der Schädigungstiefe und der Zunahme der kapillaren Wasseraufnahme gegeben (Abb. 5-17, Mitte), was vor allem an den langzeitbewitterten Proben zu beobachten ist. In diesem Fall ist OKS die einzige Steinsorte, bei der nur selten eine  $NMR_{ST} > 4$  mm, und auch nur bei denjenigen Proben mit geringen Eindringtiefen, ermittelt wurde (Abb. 5-17, rechts). Unbewitterte und 2 Jahre exponierte Proben zeigen die höchsten Eindring- und die geringsten Schädigungstiefen sowie eine deutlich ausgeprägte wasserabweisende Wirkung. Eine Langzeitbewitterung führt hingegen, trotz vorhandener hoher Eindringtiefen, zur Ausbildung größerer Schädigungstiefen. Ebenso ließen sich bei einem Teil der langzeitbewitterten Proben geringe Eindring- und hohe Schädigungstiefen feststellen. Diese insgesamt starke Streuung in den hydrophoben Eigenschaften macht den Einfluss der Verwitterung deutlich. Zum einen bedingt die erhöhte Oberflächenrauigkeit eine Erhöhung der Schädigungstiefen und eine Abnahme der hydrophoben Wirkung (Abb. 5-17, Mitte). Zum anderen führen jedoch die oberflächlichen Anlagerungen bei den mehr als 17 Jahre bewitterten Proben zu einer (verglichen mit BST und SST) verringerten Wasseraufnahme. Es lässt sich demnach festhalten, dass die Wirksamkeit der Hydrophobierung im Wesentlichen von zwei Faktoren gesteuert wird:

- der nach der Applikation vorhandenen wasserabweisenden Wirkung direkt an der Oberfläche und
- der infolge Verwitterung resultierenden Schädigungstiefe.

Ausgehend von den unbewitterten Proben, bei denen einige Mittel bereits eine verminderte Leistungsfähigkeit besitzen, zeigt sich unabhängig von der Wirkstoffart eine Abnahme der hydrophoben Eigenschaften über die Zeit. Auch wenn an den langzeitbewitterten Proben vergleichsweise höhere Eindringtiefen festgestellt werden konnten, führen diese nicht zu einer signifikanten Verringerung der Wasseraufnahme oder zur Ausbildung geringerer Schädigungstiefen. Stattdessen nimmt die Schädigungstiefe tendenziell mit dem Probenalter zu (vgl. Abb. 5-15 - Abb. 5-17), was sich auch in den erhöhten Wasseraufnahmewerten zeigt. Somit ist trotz einer hydrophoben Oberflächenausstattung die Ausbildung einer Schädigungstiefe offensichtlich unvermeidbar. Wenn von Beginn an keine gleichartig ausgebildete Hydrophobie vorliegt oder trotz vollumfänglicher Hydrophobie nur geringe Eindringtiefen erreicht wurden, so hat die Hydrophobierungsmaßnahme keinen signifikanten Einfluss auf die einwirkenden Verwitterungsprozesse und führt zu keiner eindeutigen Schadensverringerung gegenüber nicht hydrophobierten Natursteinen. Die Maßnahme kann in diesem Fall als nicht effektiv bewertet werden.

Entscheidend für die Bewertung der Leistungsfähigkeit ist somit neben der erreichten Eindringtiefe  $NMR_{ET}$ , die Schädigungstiefe  $NMR_{ST}$ , also der Bereich, mit verminderter hydrophober Wirkung. In dieser Schädigungszone ist die Hydrophobie entweder nicht gleichartig ausgebildet oder nicht vorhanden. Bei den unbewitterten Proben ist diese Ausbildung als eine applikationsbedingte „Vorschädigung“ zu verstehen. Zudem wird die Schädigungszone von Verwitterungsprozessen beeinflusst. Schäden, die hierbei in Erscheinung treten sind u.a. Gefügearlockerung, Materialverlust (hydrophobierte Mineralkörner brechen aus dem Gesteinsverband), Materialschädigung (z.B. Schalenbildung, Abplatzungen) oder Biokorrosion. All diese Faktoren haben gemeinsam, dass sie zu einem Wirkverlust der Hydrophobie führen.

### 5.4.2 Wirkverlust detektiert anhand von NMR-Messungen

Abhängig von der jeweiligen Tiefe der  $NMR_{ST}$  zeigt sich in den NMR-Daten ein unterschiedlich starker Rückgang der hydrophoben Wirkung. Abb. 5-18 und Abb. 5-19 vergleichen anhand unterschiedlicher Ausgangssituationen die Ausbreitung und Wirktiefe der applizierten Hydrophobierungsmittel, mit den daraus resultierenden NMR-Tiefenprofilen.

Ausgehend vom NMR-Tiefenprofil einer vollständig wassergesättigten unbehandelten Probe, ist bei einer durchgängigen Ausbildung der hydrophoben Zone ein deutlich reduziertes Amplitudensignal ( $< A_{GW}$ ) sichtbar (Abb. 5-18). Geringe Eindringtiefen des Mittels führen hingegen zu geringer ausgebildeten effektiven Wirkzonen im NMR-Tiefenprofil, jedoch liegt in beiden Fällen keine Schädigungszone an der Natursteinoberfläche vor (Abb. 5-18). Dringt das Mittel bei der Applikation nicht gleichartig und durchgängig in den Naturstein ein (Abb. 5-18, rechts), ist im NMR-Tiefenprofil zwar ein Einfluss des Mittels erkennbar, jedoch führt dies zur Ausbildung einer Zone verminderter Leistung und zu keiner effektiven hydrophoben Wirkung. Als mögliche Gründe sind das zu schnelle Verdampfen des Wirkstoffes selbst (z.B. Silane sind leicht flüchtig [Roth 1984]) sowie des enthaltenen Lösemittels während der Mittelapplikation oder ein unvollständiges Ausreagieren des Si-O-Si-Netzwerkes aufgrund ungünstiger Bedingungen im Porenraum zu nennen (vgl. Abschnitt 2.3.1). Eine hier sogenannte Schädigungszone tritt in diesem Fall direkt nach der Tränkungsmaßnahme auf.

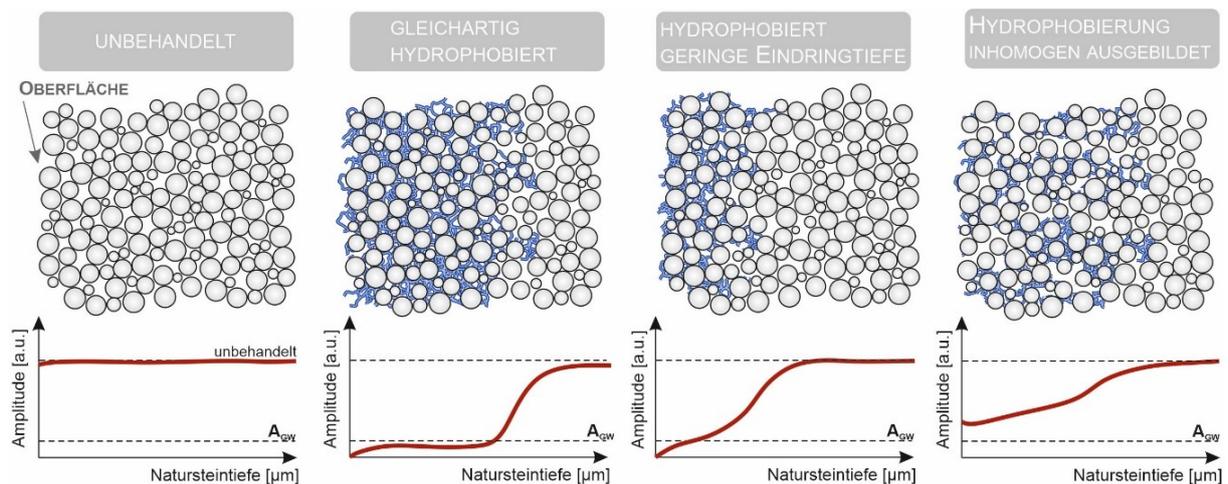


Abb. 5-18: Gegenüberstellung verschiedener NMR-Tiefenprofile, welche sich aus unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten und Hydrophobierungsgraden ergeben.

Durch eine Freibewitterung findet an der Natursteinoberfläche ebenfalls ein Wirkverlust und die Ausbildung einer Schädigungstiefe statt (Abb. 5-19). Der Einfluss von UV-Strahlung führt vor allem in den ersten Monaten nach der Mittelapplikation zu einem Verlust des Abperleffektes. Bei diesem photochemischen Wirkstoffabbau werden die organischen Seitengruppen der applizierten Hydrophobierungsmittel aufgespalten und sind somit nicht mehr Teil des hydrophoben Netzwerkes. Dieser Wirkstoffabbau konzentriert sich auf den für UV-Strahlung zugänglichen oberflächennahen Bereich. Direkt darunter bleibt die Hydrophobie unbeeinflusst und intakt. Im NMR-Tiefenprofil zeichnet sich durch diese Art von Wirkstoffabbau eine gering ausgebildete  $NMR_{ST}$  innerhalb der ersten Kornlagen ab, mit einer verbliebenen Wirksamkeit innerhalb des Natursteins.

Da jedoch nach 2 Jahren Bewitterung bei 10 % der BST, 3 % der SST und 6 % der OKS Proben  $NMR_{ST}$  von 0 mm ermittelt werden konnten und dies an unterschiedlichen Standorten und unterschiedlich hydrophobierten Proben, ist ein alleinig durch UV-Strahlung

hervorgerufener Wirkstoffabbau auszuschließen. Nach 2 Jahren Exposition konnten oberflächliche Verschmutzungen und eine biogene Besiedlung an den hydrophobierten Oberflächen festgestellt werden. Diese bestätigen einerseits, dass ein oberflächlicher Wirkstoffabbau innerhalb der ersten 2 Jahre Bewitterungszeit einsetzt, andererseits vermindern diese Anlagerungen, auch auf lange Sicht, eine direkte und intensive UV-Bestrahlung, weshalb der Einfluss insgesamt als gering einzustufen ist.

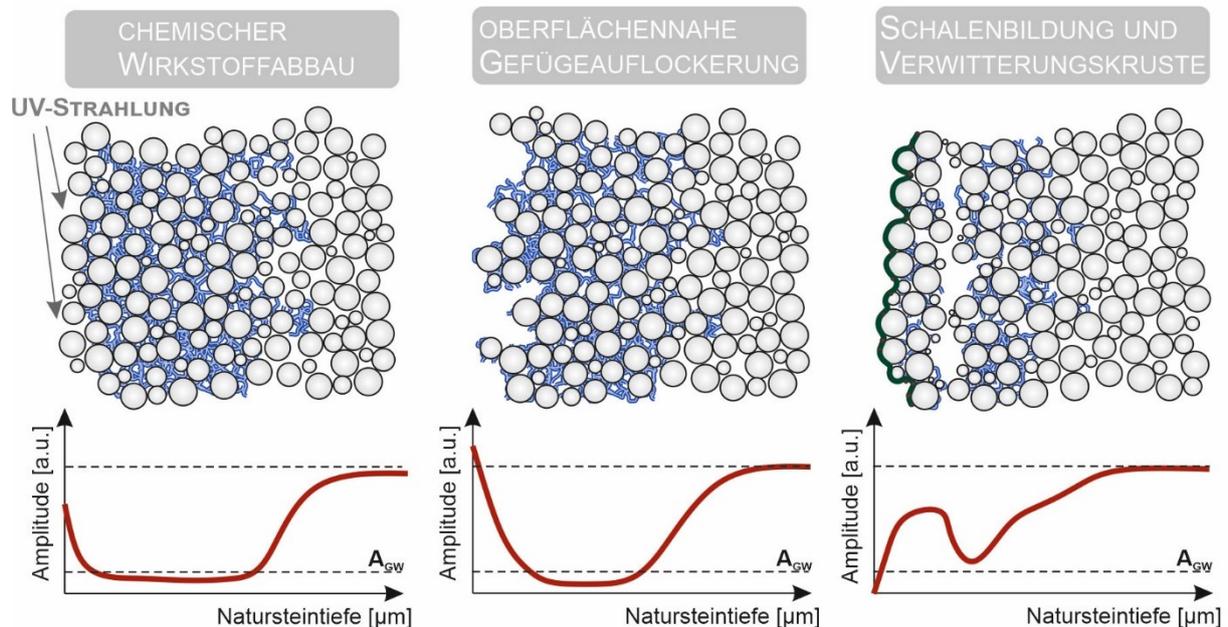


Abb. 5-19: Gegenüberstellung verschiedener NMR-Tiefenprofile, welche aus unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten resultieren.

Bei einer mechanisch bedingten Gefügeauflockerung, zu der Ausbrüche von hydrophobierten Körnern aus dem Gesteinsverband zählen, ist im NMR-Tiefenprofil eine deutliche Schädigungszone direkt an der Natursteinoberfläche ausgebildet (Abb. 5-19, Mitte). Dahinter befindet sich ein Bereich mit intakter Hydrophobie, mit einem Amplitudensignal unterhalb des Grenzwertes  $A_{GW}$ . Ein möglicher Einfluss durch UV-Strahlung ist hierbei nicht auszuschließen.

Ebenfalls kann biogene Besiedlung Verwitterungsprozesse und einen Wirkverlust begünstigen (Abb. 5-19, rechts). Auf der aufgelockerten, aufgerauten Oberfläche siedeln sich über die Zeit Organismen an. Diese biogenen Aufwüchse bilden einen flächigen Biofilm auf der Natursteinoberfläche aus, der zusammen mit sich anlagernden Schmutzpartikeln einen sperrenden Charakter entwickelt (vgl. Abschnitt 2.1.2.3). Durch einen eingeschränkten Wasser- und Diffusionstransport bleibt die Verdunstungszone, welche sich im Naturstein hinter der hydrophoben Schicht befindet, länger feucht. Quell- und Schwindprozesse sowie ein stetiger Feuchtwechsel (nass-trocken, Frost-Tau) führen zusammen mit möglichen Schadsalzen zu einer sukzessiven Entfestigung des an die hydrophobe Zone angrenzenden Bereichs und zur Ausbildung oberflächlicher Schalen (vgl. Kapitel 5.1). Der stark aufgelockerte Bereich hinter der abgelösten Schale zeigt sich auch in den NMR-Tiefenprofilen. Partiiell findet sich dahinter noch ein Bereich mit vorhandener Resthydrophobie. Aufgrund der starken Gefügeauflockerung werden keine Amplitudenwerte  $< A_{GW}$  erreicht (Abb. 5-19, rechts).

Insgesamt ist festzuhalten, dass der in dieser Arbeit anhand von NMR-Messungen detektierte Wirkverlust (vgl. Abb. 4-34 - Abb. 4-38) zum einen direkt nach der Tränkungsmaßnahme festgestellt werden konnte. Die hierdurch verursachten Schädigungstiefen sind entweder sehr gering oder auch  $> 4$  mm und lassen sich bei den unbewitterten sowie bewitterten Proben

finden. Zum anderen führt ein photochemischer Abbau zu Beginn der Exposition zu einem oberflächlichen Wirkstoffverlust und zu einem Verlust des Abperleffektes, wodurch sich Schmutz und Stäube vermehrt an der Oberfläche anlagern können. Als Hauptschadensmechanismen werden jedoch die anschließend wirkenden physikalischen und biogenen Verwitterungsprozesse betrachtet, die nach einer Langzeitexposition zu deutlich erhöhten  $NMR_{ST}$  an den hydrophobierten Oberflächen geführt haben.

Wenn sich innerhalb des Natursteins eine durchgängige Hydrophobie ausgebildet hat, so ist diese, ausgedrückt durch  $NMR_{ET}$ , auch nach einer Langzeitexposition vorhanden und wirksam (vgl. Abschnitt 4.2.7 und 4.2.8,  $NMR_{WZ_{EFF}}$ ), was bedeutet, dass ein Wirkverlust ausschließlich im oberflächennahen Bereich stattfindet. Je nach Art und Ausbildung von  $NMR_{ET}$  und  $NMR_{ST}$  werden unterschiedliche hydrophobe Zustände (hydrophob - nicht hydrophob) erhalten. Nachfolgend werden deshalb die kritische Eindringtiefe  $ET_{KRIT}$  und die kritische Schädigungstiefe  $ST_{KRIT}$  definiert, welche eine mittelabhängige Bewertung der Hydrophobierungsmaßnahmen zulassen.

### 5.4.3 Grenzwertfestlegung $ET_{KRIT}$ und $ST_{KRIT}$

Als kritische Eindringtiefen  $ET_{KRIT}$  werden diejenigen  $NMR_{ET}$  bezeichnet, bei denen aufgrund einer unzureichenden hydrophoben Ausbildung kein vollumfänglicher wasserabweisender Effekt vorliegt. Dies bedingt wiederum erhöhte Schädigungstiefen (kritische Schädigungstiefe  $ST_{KRIT}$ ) und einen erhöhten Wasserzutritt, was insgesamt die Verwitterungsresistenz herabsetzt. Die Ober- und Untergrenzen, ausgedrückt durch die MIN- und MAX-Werte, geben den maximalen Schadensbereich an. Zur Ermittlung der Grenzwerte  $ET_{KRIT}$  und  $ST_{KRIT}$  werden für die drei untersuchten Natursteinarten die Ergebnisse der ermittelten  $NMR_{ET}$  und  $NMR_{ST}$  aller Standorte und Expositionszeiten sowie aller applizierter Mittel ausgewertet. Zunächst wird betrachtet, wie oft die  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  ist und welche Mittel dies betrifft (siehe Abb. 5-20, sowie Tab. 5-2 - Tab. 5-4). Somit ergeben sich erste Tendenzen hinsichtlich der unterschiedlichen Wirksamkeit der applizierten Mittel sowie deren Verwendbarkeit bei unterschiedlichen Natursteinarten.

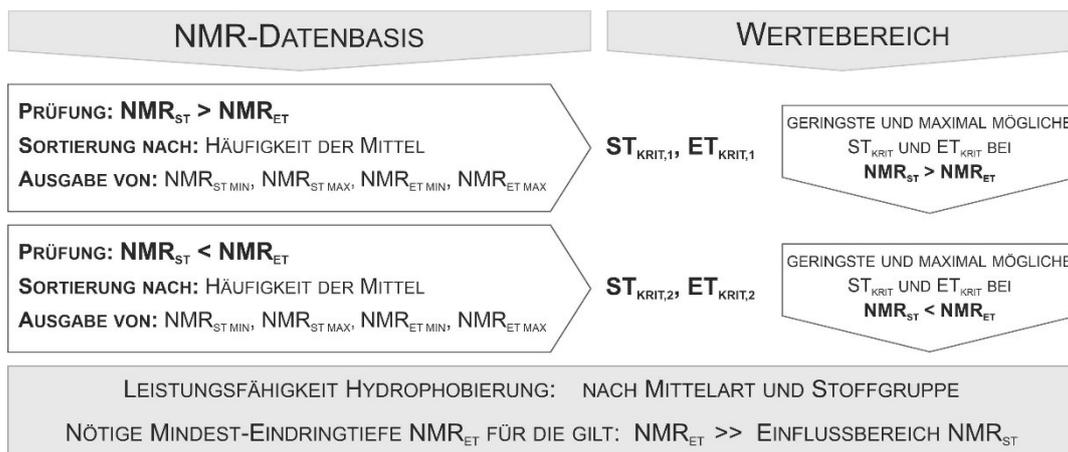


Abb. 5-20: Abfrageschema zur Grenzwertermittlung von  $ST_{KRIT,1}$ ,  $ET_{KRIT,1}$ ,  $ST_{KRIT,2}$ ,  $ET_{KRIT,2}$  ausgehend von  $NMR_{ST}$  und  $NMR_{ET}$ .

Es zeigt sich hier bereits (vgl. Tab. 5-2 - Tab. 5-4), dass die Mittel 6 - 10, appliziert auf BST und SST, keine durchgängige Hydrophobie an der Oberfläche ausbilden, wodurch die  $NMR_{ST}$  zum Teil deutlich über der  $NMR_{ET}$  liegt. Demgegenüber führen zumeist Silan-basierte Produkte (Mittel 2 - 4) zu einem erhöhten Wasserzutritt bei hydrophobierten OKS Oberflächen. Ausgehend von den Fällen, bei denen die  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  ist, werden auf Basis dieser Daten

die geringsten (MIN) sowie die maximal (MAX) möglichen Tiefen der Schädigung ( $ST_{KRIT,1}$ ) und Mitteleindringtiefen ( $ET_{KRIT,1}$ ) bestimmt. In diese Kategorie fallen Proben mit einer unzureichenden, applikations- oder verwitterungsbedingten, hydrophoben Wirkung.

Tab. 5-2: Verhältnis von  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  in [%] für behandelte BST (grau markierte Werte: > 20 %; fett markiert: Dachflächenproben aus 17 Jahren Bewitterung).

Baumberger Sandstein ST > ET [%]									
Mittel	LA		DO		DUI			EI	
Kennnummer	LA-2a	LA-30a	DO-2a	DO-24a	DUI-2a	DUI-17a	DUI-24a	EI-2a	EI-24a
1	0	64	82	0	0	0	<b>92</b>	0	0
2	0	0	0	0	62	55	<b>93</b>	32	0
3	0	0	0	0	0		0	0	0
4	0	19	94	0			0	0	0
5	0	0	0	0			0	0	0
6	0	0	50	0	94	91	<b>90</b>	94	94
7	54	90	93	0	53		94	97	94
8	99	84	94	0	0		69	0	47
9	98	87	97	6	0		90	0	54
10	0	1	98	89	100		93	73	77
11	0	0	0	0	0		87	0	90

Tab. 5-3: Verhältnis von  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  in [%] für behandelte SST (grau markierte Werte: > 20 %; fett markiert: Dachflächenproben aus 17 Jahren Bewitterung).

Schleieriether Sandstein ST > ET [%]															
Mittel	LA		DO		DUI			EI		NBG		MUC		KE	
Kennnummer	LA-2a	LA-30a	DO-2a	DO-24a	DUI-2a	DUI-17a	DUI-24a	EI-2a	EI-24a	NBG-2a	NBG-30a	MUC-2a	MUC-30a	KE-2a	KE-30a
1	0	66	0	66	8	68	<b>71</b>	15	62	76	97	0	95	81	85
2	0	19	0	92	53	92	<b>93</b>	63	90	70	96	37	96	<b>28</b>	97
3	0	0	0	0	0		0	99	93	0	81	0	0	0	0
4	0	15	6	88	62		81	74	97	78	95	27	99	68	91
5	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	26	94	0	0	67	0	<b>91</b>	87	76	95	86	90	0	88	80
7	0	96	88	0	0		88	75	75	33	79	87	79	0	87
8	15	95	98	53	94		90	98	95	94	89	92	60	80	41
9	0	92	97	95	94		94	94	93	96	98	94	91	98	90
10	0	0	0	0	0		94	0	94	67	94	80	94	96	35
11	0	0	0	0	0		0	0	49	0	97	0	88	0	90

Tab. 5-4: Verhältnis von  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  in [%] für behandelte OKS (grau markierte Werte: > 20 %; fett markiert: Dachflächenproben aus 17 Jahren Bewitterung).

Obernkirchener Sandstein ST > ET [%]																
Mittel	LA		DO		DUI			EI			NBG		MUC		KE	
Kennnummer	LA-2a	LA-30a	DO-2a	DO-24a	DUI-2a	DUI-17a	DUI-24a	EI-2a	EI-17a	EI-24a	NBG-2a	NBG-30a	MUC-2a	MUC-30a	KE-2a	KE-30a
1	0	0	0	0	0	0	<b>0</b>	0	97	<b>0</b>	0	0	0	98	0	0
2	0	0	0	0	84	0	<b>0</b>	97	87	<b>99</b>	0	0	0	0	0	93
3	0	0	0	0	97		0	98		91	84	0	99	0	0	90
4	0	0	0	0	96		0	93		90	80	0	98	0	67	90
5	0	0	0	0	0		0	0		0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	<b>0</b>	0		0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0		0	0		0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0		0	0		0	0	0	0	97	0	0
9	0	0	0	0	0		95	27		0	0	0	54	0	0	93
10	0	0	0	0	0		0	0		0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0		0	0		0	0	0	0	0	0	0

Im nächsten Schritt werden die Fälle näher betrachtet, bei denen die  $NMR_{ST} < NMR_{ET}$  ist (siehe Abb. 5-20, sowie Tab. 5-2 - Tab. 5-4: 0 %). Abermals werden die Grenzwertbereiche durch Bestimmung der geringsten (MIN) und maximal (MAX) möglichen  $ST_{KRIT,2}$  und  $ET_{KRIT,2}$  ermittelt. Zu dieser Kategorie gehören, neben den oben erwähnten Fällen mit einer unzureichenden Hydrophobie, jene Proben mit einer hinreichenden bzw. vollumfänglichen Wirkung. Auf Basis der dadurch erhaltenen Grenzwertbereiche lässt sich mittelspezifisch die Leistungsfähigkeit beurteilen und prüfen, welche Stoffgruppen für die jeweiligen Steine geeignet sind. Ebenso lassen sich standortabhängige Unterschiede und mögliche Einflüsse infolge einer Freibewitterung durch einen Vergleich von kurzzeit- und langzeitbewitterten Proben herausarbeiten.

Tab. 5-5 und Tab. 5-6 geben die Ergebnisse für hydrophobierte BST Proben wieder. Ausgehend vom oben beschriebenen Analysengang zeigt sich für behandelte Baumberger Sandsteine, dass Silan-basierte Produkte zu einer gleichmäßigeren hydrophoben Ausbildung führen als Siloxane oder Silikonharze. Aufgrund ihrer geringen Größe können Silane leichter in das mikroporöse Gefüge des BST eindringen (vgl. Abschnitt 4.1.2) und dort ausreagieren. Zudem binden Mittel 3 und 4 (Silan) sowie Mittel 5 (Siloxan) durch den KSE-Zusatz der als Haftvermittler wirkt besser an das karbonatische Gefüge an. Zusammen mit Mittel 11 (Silikonharz, Wirkstoffgehalt 8 %), welches unmittelbar nach der Applikation eine wasserabweisende Wirkung besitzt, zeigen diese Mittel insgesamt die beste Wirksamkeit.

Im Fall von  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  (siehe Tab. 5-5) können unabhängig davon, ob die Proben 2 Jahre oder mehr als 17 Jahre bewittert wurden, niedrige Eindringtiefen  $< 1000 \mu\text{m}$  ( $ET_{KRIT,1}$ ) zu hohen Schädigungstiefen  $> 4000 \mu\text{m}$  ( $ST_{KRIT,1}$ ) führen. Für BST Proben mit  $NMR_{ST} < NMR_{ET}$  liegt im Gegensatz dazu bei  $ET_{KRIT,2} > 3000 \mu\text{m}$  bei kurzzeitbewitterten Proben eine  $ST_{KRIT,2}$  bis  $600 \mu\text{m}$  vor. Hingegen wurde bei langzeitbewitterten Proben eine maximale Schädigung bis  $1400 \mu\text{m}$  bestimmt.

Tab. 5-5: Ergebnisdarstellung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit hydrophobierter BST Proben, auf Basis von NMR-Messungen.

Baumberger Sandstein					
Mittel	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$ (Anzahl)	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$ (Anzahl)	Bewertung	Kurzzeitbewittert	Langzeitbewittert
3	0	8	<b><math>NMR_{ST} &gt; NMR_{ET}</math></b>		
5	0	7	$ST_{KRIT,1} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>4000</b>	<b>4000</b>
4	2	5	$ST_{KRIT,1} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	145	567
11	2	6	$ET_{KRIT,1} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>640</b>	<b>925</b>
1	3	6	$ET_{KRIT,1} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	1	1
2	4	5	<b><math>NMR_{ST} &lt; NMR_{ET}</math></b>		
8	5	3	$ST_{KRIT,2} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>617</b>	<b>1354</b>
6	6	3	$ST_{KRIT,2} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	0	268
9	6	2	$ET_{KRIT,2} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>3398</b>	<b>3048</b>
7	7	1	$ET_{KRIT,2} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	200	735
10	7	1	<b>Silan - Siloxan/Silikonharz</b>		
<b>Silan:</b> 3 - 4 - 1 - 2					
<b>Siloxan:</b> 5 - 6 - 9 - 7/10					
<b>Silikonharz:</b> 11 - 8					

Bei 47 % der BST Proben lag die  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$ , was somit rund die Hälfte der untersuchten Proben betrifft. Werden die einzelnen Standorte näher betrachtet (Tab. 5-6), liegt eine ähnliche Verteilung sowohl im Lager als auch in Dortmund und der Eifel vor. Einzig am Standort Duisburg konnte an über 60 % der Proben eine größere Schädigungs- als Eindringtiefe gemessen werden.

Hinsichtlich der Expositionsdauer weisen bereits über 40 % der unbewitterten Proben eine Zone verminderter Leistung auf, was sich nach 2 Jahren Bewitterung auf knapp 50 % erhöht. Zudem besitzen 83 % der 17 Jahre bewitterten Proben eine deutlich höhere  $NMR_{ST}$  als  $NMR_{ET}$ . Die 17 Jahres-Proben sind die einzigen Proben, wo sowohl die Seiten- als auch Dachflächen betrachtet wurden. Aufgrund der dennoch geringen Probenmenge (6 Einzelproben) ist der Wert statistisch jedoch mit einer großen Unsicherheit versehen, weshalb dieser für die weitere Auswertung nicht berücksichtigt wird. Dies gilt ebenso für SST und OKS Proben. Nach einer Langzeitbewitterung von 24 Jahren besitzen 43 % der BST Proben eine höhere  $NMR_{ST}$  als

$NMR_{ST}$ . Die Anzahl der Proben mit  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  bleibt somit während einer Bewitterungszeit von 24 Jahren nahezu konstant auf über 40 %.

Tab. 5-6: Verhältnis  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  in [%], unter Berücksichtigung des Standortes und der Expositionsdauer, für hydrophobierte BST Proben.

<b>Baumberger Sandstein</b>					
Standort	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$ [%]	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$ [%]	Expositionsdauer	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$ [%]	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$ [%]
Lager	41	59	0a	41	59
Dortmund	41	59	2a	48	52
Duisburg	61	39	17a	83	17
Eifel	45	55	24a	43	57

Wird dies den Ergebnissen behandelter SST Proben gegenübergestellt (Tab. 5-7 - Tab. 5-8), führt einzig Mittel 5 zur Ausbildung größerer Eindring- als Schädigungstiefen, gefolgt von Mittel 3 und Mittel 11. Unter Berücksichtigung der Porenraumbeschaffenheit sowie der mineralogischen Zusammensetzung von SST Proben (vgl. Abschnitt 3.2.2 und 4.1.2) sind diese Hydrophobierungsmittel in der Lage über die zugänglichen Poren ( $\emptyset$  Porenradius: 4  $\mu\text{m}$ ) in den Naturstein einzudringen. Hierbei binden die Siloxan- und Silan-basierten Produkte mit einem KSE-Zusatz besser an die vor allem tonig ausgebildete mineralische Oberfläche an und bilden eine hydrophobe Wirkzone aus.

Tab. 5-7: Ergebnisdarstellung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit hydrophobierter SST Proben, auf Basis von NMR-Messungen.

<b>Schleierthaler Sandstein</b>					
Mittel	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$ (Anzahl)	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$ (Anzahl)	Bewertung	Kurzzeitbewittert	Langzeitbewittert
5	0	14	<b><math>NMR_{ST} &gt; NMR_{ET}</math></b>		
3	3	11	$ST_{KRIT,1} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>4372</b>	<b>4141</b>
11	4	10	$ST_{KRIT,1} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	175	600
10	8	6	$ET_{KRIT,1} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>682</b>	<b>1234</b>
7	10	4	$ET_{KRIT,1} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	49	36
6	11	4	<b><math>NMR_{ST} &lt; NMR_{ET}</math></b>		
1	12	3	$ST_{KRIT,2} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>314</b>	<b>1452</b>
2	13	2	$ST_{KRIT,2} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	0	402
4	13	1	$ET_{KRIT,2} \text{ MAX } [\mu\text{m}]$	<b>3598</b>	<b>2682</b>
9	13	1	$ET_{KRIT,2} \text{ MIN } [\mu\text{m}]$	105	1204
8	14	0	<b>Siloxan - Silan - Silikonharz</b>		
<b>Silan:</b> 3 - 1 - 2 - 4					
<b>Siloxan:</b> 5 - 10 - 7 - 6 - 9					
<b>Silikonharz:</b> 11 - 8					

Unabhängig von der Bewitterungszeit führten bei SST Proben mit  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  Eindringtiefen  $< 1200 \mu\text{m}$  ( $ET_{KRIT,1}$ ) zu erhöhten Schädigungstiefen  $> 4000 \mu\text{m}$  ( $ST_{KRIT,1}$ ) (siehe Tab. 5-7). Für die Fälle mit  $NMR_{ST} < NMR_{ET}$  liegen sowohl bei den kurzzeit- als auch langzeitbewitterten Proben höhere  $ET_{KRIT,2}$  von rund 3000  $\mu\text{m}$  vor. Die maximalen  $ST_{KRIT,2}$  variieren stark und liegen nach 2-jähriger Bewitterung bei maximal 300  $\mu\text{m}$ , nach mehr als 17 Jahren bei nahezu 1500  $\mu\text{m}$ .

Bei 64 % aller untersuchten SST Proben konnte eine höhere  $NMR_{ST}$  als  $NMR_{ET}$  gemessen werden. Diese größeren Schädigungszonen wurden vor allem an den Proben der bayerischen Standorte sowie der Standorte Duisburg und Eifel ermittelt (Tab. 5-8). Zudem zeigt sich in

diesem Fall eine deutliche Zunahme des Verhältnisses zwischen  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  über die Zeit. Ausgehend vom unbewitterten Zustand (41 %) besitzen nach 2 Jahren Bewitterung über 60 % der Proben eine höhere  $NMR_{ST}$  als  $NMR_{ET}$ . Infolge einer Langzeitbewitterung betrifft dies knapp 70 % (24 Jahre) bzw. 80 % (30 Jahre) der untersuchten Proben.

Tab. 5-8: Verhältnis  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  in [%], unter Berücksichtigung des Standortes und der Expositionsdauer, für hydrophobierte SST Proben.

Schleeriether Sandstein					
Standort	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$	Expositionsdauer	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$
	[%]	[%]		[%]	[%]
Lager	41	59	0a	41	59
Dortmund	41	59	2a	61	39
Duisburg	64	36	17a	83	17
Eifel	82	18	24a	67	33
Nürnberg	82	18	30a	82	18
München	68	32			
Kempten	73	27			

Wird dies mit den Ergebnissen behandelte OKS Proben verglichen (Tab. 5-9 und Tab. 5-10), zeigt sich unabhängig der verwendeten Mittelart, eine deutlich höhere Materialverträglichkeit als bei BST und SST. Nahezu alle Siloxane und Silikonharze führen zur Ausbildung geringerer Schädigungs- als Eindringtiefen, womit diese Stoffgruppen, appliziert auf OKS, einen höheren Wirkungsgrad besitzen.

Die Applikation Silan-haltiger Mittel bewirkt hingegen einen unzureichenden wasserabweisenden Effekt und einen Wassertransport in Tiefen für die gilt  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$ . Als mögliche Gründe für die schlechtere Wirksamkeit der Silanen-Produkte ist einerseits das zu schnelle Verdampfen des Wirkstoffes zu nennen, andererseits kann aufgrund der geringen Kettenlänge der Silane nur eine teilweise Auskleidung der Porenwände stattfinden, weshalb keine durchgängige Hydrophobie ausgebildet werden kann (vgl. Abschnitt 2.2.2, Abb. 2-17).

Tab. 5-9: Ergebnisdarstellung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit hydrophobierter OKS Proben, auf Basis von NMR-Messungen.

Oberkirchener Sandstein					
Mittel	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$ (Anzahl)	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$ (Anzahl)	Bewertung	Kurzzeitbewittert	Langzeitbewittert
5	0	14	<b><math>NMR_{ST} &gt; NMR_{ET}</math></b>		
6	0	15	<b>ST</b> <sub>KRIT,1</sub> MAX [µm]	<b>4000</b>	<b>3185</b>
7	0	14	<b>ST</b> <sub>KRIT,1</sub> MIN [µm]	196	585
10	0	14	<b>ET</b> <sub>KRIT,1</sub> MAX [µm]	<b>232</b>	<b>258</b>
11	0	14	<b>ET</b> <sub>KRIT,1</sub> MIN [µm]	38	25
8	1	13	<b><math>NMR_{ST} &lt; NMR_{ET}</math></b>		
1	2	14	<b>ST</b> <sub>KRIT,2</sub> MAX [µm]	<b>591</b>	<b>2033</b>
9	4	10	<b>ST</b> <sub>KRIT,2</sub> MIN [µm]	0	190
2	5	11	<b>ET</b> <sub>KRIT,2</sub> MAX [µm]	<b>8002</b>	<b>7303</b>
3	6	8	<b>ET</b> <sub>KRIT,2</sub> MIN [µm]	301	1825
4	7	7	<b>Siloxan - Silikonharz - Silan</b>		
<b>Silan: 1 - 2 - 3 - 4</b>					
<b>Siloxan: 5/6 /7/10 - 9</b>					
<b>Silikonharz: 11 - 8</b>					

Im Fall von OKS Proben mit  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  führen sowohl bei den kurzzeit- als auch langzeitbewitterten Proben sehr niedrige Eindringtiefen von  $< 300 \mu\text{m}$  ( $ET_{KRIT,1}$ ) zu hohen Schädigungstiefen  $> 3000 \mu\text{m}$  ( $ST_{KRIT,1}$ ). Bei OKS Proben mit  $NMR_{ST} < NMR_{ET}$  variieren hingegen trotz ähnlich hoher Eindringtiefen von  $> 7000 \mu\text{m}$  ( $ET_{KRIT,2}$ ) die maximalen Schädigungstiefen zwischen  $600 \mu\text{m}$  ( $ST_{KRIT,2}$ , Kurzzeit) und  $2000 \mu\text{m}$  ( $ST_{KRIT,2}$ , Langzeit).

Bei 16 % der untersuchten OKS Proben lag die  $NMR_{ST}$  über der  $NMR_{ET}$ . Dies betrifft vor allem die Proben der Standorte München, Kempten und Eifel. Hingegen konnten bei den unbewitterten Proben und jenen vom Standort Dortmund stets höhere  $NMR_{ET}$  als  $NMR_{ST}$  gemessen werden (Tab. 5-10). Ausgehend vom unbewitterten Zustand, weisen nach 2-jähriger Bewitterung 20 % der untersuchten Proben eine größere Schädigungs- als Eindringtiefe auf. Infolge einer Langzeitbewitterung schwanken die Werte zwischen 11 % (24 Jahre) und 18 % (30 Jahre). Durch eine Freibewitterung erhöht sich zwar die Anzahl der Proben, bei denen die  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  ist, dennoch bleibt diese Probenanzahl zwischen 2 und 30 Jahren nahezu konstant, weshalb kein signifikanter Zusammenhang zwischen Expositionszeit und einer deutlichen Erhöhung der  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  erkennbar ist.

Tab. 5-10: Verhältnis von  $NMR_{ST}$  zu  $NMR_{ET}$  in [%], unter Berücksichtigung des Standortes und der Expositionsdauer, für hydrophobierte OKS Proben.

Oberkirchener Sandstein					
Standort	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$	Expositionsdauer	$NMR_{ST} > NMR_{ET}$	$NMR_{ST} < NMR_{ET}$
	[%]	[%]		[%]	[%]
Lager	0	100	0a	0	100
Dortmund	0	100	2a	20	80
Duisburg	16	84	17a	30	70
Eifel	37.5	62.5	24a	11	89
Nürnberg	9	91	30a	18	82
München	23	77			
Kempten	23	77			

Ausgehend von diesen Erkenntnissen, kann zusammengefasst werden, dass:

- durch die Auswertung der  $NMR_{ST}$  und  $NMR_{ET}$  die Leistungsfähigkeit hydrophobierter Natursteine bewertet werden kann
- die applizierten Stoffgruppen natursteinabhängige Unterschiede aufzeigen und die gleiche Wirkstoffart nicht bei jedem Naturstein gleichermaßen wirkt. Hieraus ergibt sich für die untersuchten BST, SST und OKS Proben folgende Reihung der Mittel-Eignung:
  - BST: Silane > Siloxane > Silikonharze
  - SST: Siloxane > Silane > Silikonharze
  - OKS: Siloxane > Silikonharze > Silane.

Ausgehend von den ermittelten  $ET_{KRIT}$  und  $ST_{KRIT}$  kann für alle untersuchten Natursteine festgehalten werden, dass für die Fälle mit  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  sehr geringe  $ET_{KRIT,1} < 1\text{mm}$  zu Schädigungstiefen  $> 4 \text{mm}$  ( $ST_{KRIT,1}$ ) führen können und dies sowohl bei kurzzeit- als auch langzeitbewitterten Proben. Hinsichtlich der Langzeitwirkung hydrophobierter Natursteine ist es jedoch zwingend erforderlich, dass ein möglicher Wasserzutritt und Feuchteintrag über die hydrophobierte Oberfläche effektiv unterbunden wird. Für die Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Natursteine müssen deshalb die Fälle mit  $NMR_{ST} > NMR_{ET}$  ausgeschlossen werden.

Für Natursteinproben mit  $NMR_{ET} > NMR_{ST}$  hat sich gezeigt, dass obwohl ähnlich erhöhte Eindringtiefen bei den kurzzeit- und langzeitbewitterten Proben vorlagen, die jeweiligen  $ST_{KRIT}$  sowie der Wasserzutritt mit zunehmender Expositionszeit anstiegen. Die Wasseraufnahme hydrophobierter Natursteine wird hierbei alleinig durch die Art der Ausbildung der Oberflächenhydrophobie (intakt oder geschädigt, durchgängig oder unzureichend) sowie deren vorhandenen Schädigungsgrad ( $ST_{KRIT}$ ) gesteuert (vgl. Kapitel 5.4.1). Hieraus ergibt sich eine Mindest-Anforderung für die Fälle mit  $NMR_{ET} > NMR_{ST}$ . Unter Berücksichtigung der maximal erreichten Schädigungstiefe  $ST_{KRIT,2}$  (siehe Tab. 5-5, Tab. 5-7, Tab. 5-9) ist eine Mindest-Eindringtiefe von  $NMR_{ET} > 2$  mm ( $ST_{KRIT,2}$ ) nötig, um den Einfluss dieser maximal möglichen Schädigungstiefe zu verringern.

Ausgehend von der Gegenüberstellung der  $NMR_{ST}$  und der  $NMR_{ET}$  ergibt sich für die weitere Bewertung der hydrophoben Wirkung langzeitbewitterter Natursteinoberflächen, dass:

- eine Mindest-Mitteleindringtiefe von  $NMR_{ET} > 2$  mm erforderlich ist, damit der geschädigte oberflächennahe Bereich keine signifikanten Auswirkungen auf die hydrophobe Restwirksamkeit hat
- die  $NMR_{ST}$  geringer als die  $NMR_{ET}$  sein muss, um einen erhöhten Wasserzutritt auszuschließen (essentiell für die Bewertung der Dauerhaftigkeit).

## 6 Langzeitwirkung der Hydrophobierung

### 6.1 Erstellung einer Bewertungsmatrix auf Basis des Materialverhaltens der Prüfkörper

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen aus Kapitel 2 sowie die Untersuchungsergebnisse aus Kapitel 4 und 5 zusammengeführt, um daraus ein Anforderungsprofil zur Beurteilung der Langzeitwirkung von Hydrophobierungen zu erstellen. Zur Bewertung der Langzeitwirkung hydrophobierter Natursteine muss zunächst der Begriff Langzeitwirkung oder Dauerhaftigkeit einer hydrophobierenden Imprägnierung präzisiert werden. Darunter wird in dieser Arbeit eine über einen langen Zeitraum gleichbleibend hohe Resistenz gegenüber äußeren Einflüssen verstanden, ohne dass sich dabei die materialtypischen Eigenschaften verändern. Dies bedeutet, dass infolge einer Langzeitbewitterung die wasserabweisende Wirkung behandelter Natursteinoberflächen weiterhin vorhanden und durch einwirkende Verwitterungsprozesse nicht signifikant verändert werden sollte. Zudem sollte durch die hydrophobe Oberflächenausstattung die Verwitterungsgeschwindigkeit - im Vergleich zur unbehandelten Probe - deutlich verlangsamt werden. Bei der Beurteilung der Leistungsfähigkeit ist weiterhin zu differenzieren zwischen einer vorhandenen effektiven wasserabweisenden Wirkung im oberflächennahen Bereich und einer verbliebenen Tiefenwirksamkeit im Inneren des Natursteins, da die Verwitterung auf beide Bereiche unterschiedlich stark Einfluss nimmt (vgl. Ergebnisse aus Kapitel 5.4).

Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, werden unter baupraktischen Gesichtspunkten sowohl optische als auch materialtechnische Anforderungen an eine Hydrophobierungsmaßnahme gestellt. Unter Berücksichtigung der in der Literatur empfohlenen (z.B. Nägele [1985], Wittmann und Müller [1996], WTA [2010]) und den in Kapitel 5 neu definierten Bewertungskriterien, ergibt sich ein erweitertes Anforderungsprofil, welches folgende Grenzwerte umfasst (vgl. Abb. 6-1):

- keine signifikanten Farbänderungen infolge einer Tränkungsmaßnahme ( $\Delta E^* \leq 5$ )
- Verringerung der kapillaren Wasseraufnahme  $\leq 0,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$  (1-Stunden-Wert)
- Zunahme des Wasserdampfdiffusionswiderstandes:  
 $\leq 10 \%$  (unbewittert),  $\leq 20 \%$  (bewittert); KSE-haltige Produkte  $< 50 \%$
- gleichmäßige Eindringtiefe und Verteilung des Wirkstoffes
- $\text{NMR}_{\text{ST}} < \text{NMR}_{\text{ET}}$
- Mindest-Eindringtiefe  $\text{NMR}_{\text{ET}} > 2 \text{ mm}$
- Reduzierung der Oberflächenverschmutzung durch selbstreinigenden Effekt/Abperleffekt
- Reduzierung feuchte-induzierter und verwitterungsbedingter Schäden (z.B. Quell-Schwind-Prozesse, Frost-Tau-Wechsel, biogene Besiedlung)
- keine Schäden durch die Tränkungsmaßnahme bzw. durch das Hydrophobierungsmittel
- Verringerung der Aufnahme von Schadstoffen und bauschädlicher Salze
- hohe Dauerhaftigkeit bzw. intakte Langzeit-Wasserabweisung ( $w\text{-Wert} \leq 0,1 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$ ).

Eine Reduzierung der Oberflächenverschmutzung durch einen Abperleffekt funktioniert nur, solange die oberflächliche Hydrophobie noch nicht durch den Einfluss von UV-Strahlung verloren gegangen ist. Jedoch ist ein Verlust des Abperleffektes kein Kriterium für einen Verlust der wasserabweisenden Wirkung, weshalb sie bei der weiteren Bewertung der Langzeitwirkung nicht berücksichtigt wird. Ebenso betrifft dies die Ergebnisse der Farbmessungen. Zwar liefern die ermittelten Farbtonunterschiede eine erste Einschätzung hinsichtlich der Intensität von Verschmutzungen und damit zum selbstreinigenden Effekt der hydrophobierten Oberflächen, jedoch lässt sich hiermit die Leistungsfähigkeit und die

wasserabweisende Wirkung der Produkte nicht bestimmen (vgl. Ergebnisse Kapitel 5.2). Die  $\Delta E^*$ -Werte werden nachstehend in Kapitel 6.2 abgebildet, jedoch für die Bewertung der hydrophoben Langzeitwirkung nicht weiter berücksichtigt.

Ausschlaggebend für die finale Bewertung des Langzeitverhaltens hydrophobierter Natursteine sind somit die feuchtetechnischen Eigenschaften, mit kapillarer Wasseraufnahme und dem Wasserdampfdiffusionstransport, sowie die Mitteleindringtiefe ( $NMR_{ET}$ ) und die Naturstein-Schädigungstiefe ( $NMR_{ST}$ ) (siehe Abb. 6-1). Um zu prüfen, ob nach einer Freibewitterungszeit von 24 bzw. 30 Jahren das Anforderungsprofil weiterhin erfüllt wird, werden nachfolgend in Kapitel 6.2 die genannten Grenzwerte auf alle erhobenen Daten der untersuchten Baumberger, Schleierliether und Obernkirchener Sandsteine übertragen.

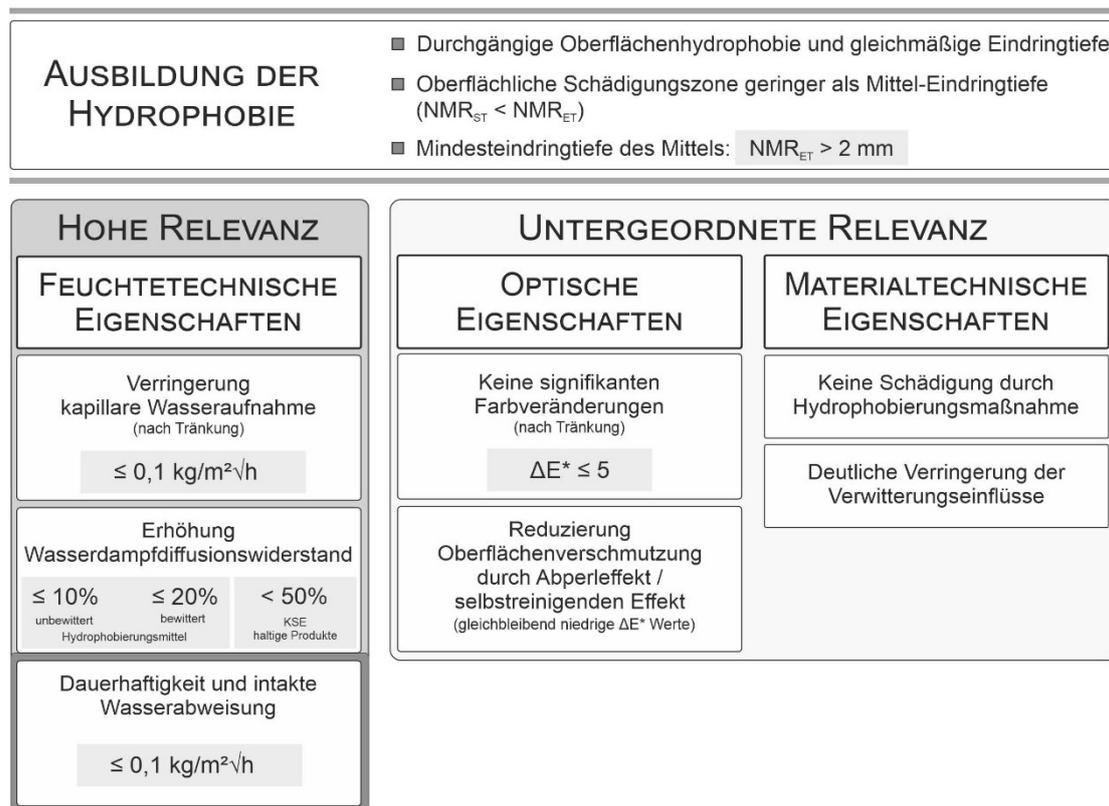


Abb. 6-1: Bewertungskriterien zur Beurteilung der Langzeitwirkung hydrophobierter Natursteinoberflächen, gelistet nach ihrer Gewichtung.

## 6.2 Bewertung des Langzeitverhaltens hydrophobierter Natursteinoberflächen

Tab. 6-1 bis Tab. 6-3 geben die Bewertungen der Leistungsfähigkeit unterschiedlich hydrophobierter BST, SST und OKS Proben wieder. Von insgesamt 89 hydrophobierten BST Proben konnte an 53 %, auch nach einer Langzeitbewitterung von mehr als 17 Jahren (0a: 15 %, 2a: 18 %, > 17a: 20 %) eine effektive hydrophobe Wirkzone  $NMR_{WZ_{EFF}}$  (Tiefenwirksamkeit) nachgewiesen werden. Eine  $NMR_{ET} > 2 \text{ mm}$  besitzen jedoch nur 15 % der hydrophobierten Proben und nur 4 % erfüllen letztendlich das Anforderungsprofil (vgl. Abb. 6-1). Bei diesen Proben handelt es sich um unbewitterte und kurzzeit-bewitterte BST Proben, die mit Mittel 5 (Siloxan mit KSE-Zusatz, Wirkstoffgehalt 75 %) hydrophobiert wurden.

Tab. 6-1: Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Baumberger Sandsteinproben.

4 von 89 hydrophobierten Proben		Baumberger Sandstein						
Probe	NMR <sub>ST90</sub> [µm]	NMR <sub>ET</sub> [µm]	NMR WZ <sub>EFF</sub> [µm]	kap WA 1h [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad PDCi 1h [%]	Zunahme WDD [%]	ΔE* <sub>2,1</sub>	
unbewittert	01057-2	93	2262	2168	0.1	97	34	3
	01057-30	362	2377	2016	0.1	95	33	5
Kurzzeit-Bewitterung 2a	01051-2	271	3398	3128	0.1	94	21	7
	01053-2	166	2681	2515	0.1	94	19	3

Für behandelte BST Proben zeigt sich, dass unabhängig von der Mittelart und des Expositionsstandortes nach über 24 Jahren Freibewitterung keine Langzeitwirkung der hydrophobierten Oberfläche gegeben ist (vgl. Ergebnisse Kapitel 5.4.1). Durch eine Expositionszeit von über 24 Jahren haben sich intensive Verwitterungsschäden an der Natursteinoberfläche ausgebildet (vgl. Kapitel 4.1.1) und die hydrophobe Oberflächenbehandlung konnte auf lange Sicht die Bildung schwarzer Gipskrusten und die Bildung oder das Abplatzen von Schalen nicht unterbinden. Die hydrophobierten Proben zeigten zumeist ein deutlich intensiveres Schadensbild als die unbehandelten, womit die Hydrophobierungsmaßnahme bei dieser Natursteinart als unzureichend und nicht effektiv zu bewerten ist.

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die hydrophobierten SST Proben (Tab. 6-2). Einzig unbewitterte und 2 Jahre bewitterte, mit Mittel 5 hydrophobierte Oberflächen führen zu einer eindeutig nachweisbaren Reduzierung der Wasseraufnahme. Infolge einer Expositionsdauer von über 24 Jahren ist dieses Hydrophobierungsmittel jedoch ebenfalls nicht in der Lage, die Wasseraufnahme effektiv zu verringern oder Verwitterungsprozesse zu reduzieren (vgl. Kapitel 4.1.1). Trotz hydrophober Ausstattung konnte eine Schalenbildung an der Oberfläche und eine Salzanreicherung in der oberflächennahen Zone nicht unterbunden werden (vgl. Ergebnisse Kapitel 5.1).

Ausgehend von 157 hydrophobierten SST Proben wurde an 36 % eine effektive hydrophobe Wirkzone NMR WZ<sub>EFF</sub> ermittelt (0a: 8 %, 2a: 17 %, > 17a: 11 %). Diese Wirkzone ist auch an den langzeitbewitterten Proben in größeren Gesteinstiefen weiterhin vorhanden (vgl. Kapitel 4.2.8). Jedoch weisen nur 11 % der 157 hydrophobierten Proben eine NMR<sub>ET</sub> > 2 mm auf und nur 5 % erfüllen die Bewertungskriterien und besitzen eine hydrophobe Wirkung an der Oberfläche (siehe Tab. 6-2).

Tab. 6-2: Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Schleierthaler Sandsteinproben.

8 von 157 hydrophobierten Proben		Schleierthaler Sandstein						
Probe	NMR <sub>ST90</sub> [µm]	NMR <sub>ET</sub> [µm]	NMR WZ <sub>EFF</sub> [µm]	kap WA 1h [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad PDCi 1h [%]	Zunahme WDD [%]	ΔE* <sub>2,1</sub>	
unbewittert	07057-2	129	3316	3187	0.1	97	46	10
	07057-30	161	2072	1912	0.1	95	46	6
Kurzzeit-Bewitterung 2a	07051-2	204	3167	2963	0.1	95	38	20
	07052-2	142	3113	2971	0.1	95	48	13
	07053-2	76	3598	3522	0.1	95	43	17
	07054-2	160	2897	2737	0.1	96	12	10
	07055-2	178	2996	2818	0.1	96	31	13
	07056-2	102	2631	2528	0.1	96	39	11

Einen Unterschied hierzu bilden hydrophobierte Obernkirchener Sandstein Proben (Tab. 6-3). Von insgesamt 159 hydrophobierten OKS Proben besitzen 84 % eine effektive hydrophobe Wirkzone NMR WZ<sub>EFF</sub> (0a: 14 %, 2a: 33 %, > 17a: 37 %), 67 % von der Gesamtprobenmenge weist NMR<sub>ET</sub> > 2 mm auf und 26 % der 159 behandelten OKS Proben erreichen die geforderten Grenzwerte. Es zeigt sich, dass auch nach einer Langzeitbewitterung von bis zu 24 Jahren

sowohl eine verbliebene Wirksamkeit innerhalb des Natursteins (NMR  $WZ_{EFF}$ , vgl. Kapitel 4.2.8) als auch eine effektive wasserabweisende Wirkung an der Natursteinoberfläche vorhanden ist (Tab. 6-3). Zwar führte die Freibewitterung partiell zu Schutzgraden  $PD_{Ci} < 95 \%$ , dennoch zeigen diese Proben weiterhin eine effektive Wasserabweisung mit Werten  $\leq 0,1 \text{ kg/m}^2$  (vgl. Gewichtung bzw. Relevanz der feuchtetechnischen Eigenschaften, Abb. 6-1).

Nach 24 Jahren Freibewitterung führt die Applikation von Mittel 1 und 4 (Silane), Mittel 5, 6, 7 und 10 (Siloxane) sowie von Mittel 8 (Silikonharz) zu einer effektiven Wasserabweisung (Tab. 6-3). Obwohl nach einer Bewitterungszeit von 30 Jahren ebenfalls eine intakte Tiefenwirksamkeit bei den untersuchten OKS Proben ermittelt wurde, besitzen alle hydrophobierten Oberflächen, unabhängig von der Mittelart und des Expositionsstandortes, keine effektive wasserabweisende Wirkung mehr. Somit zeigt sich infolge einer Langzeitbewitterung von 30 Jahren ein deutliches Nachlassen der hydrophoben Wirkung an der Oberfläche, aber nicht in der Tiefe.

Insgesamt kann auf Basis dieser Messergebnisse festgehalten werden, dass:

- natursteinunabhängig Mittel 5 die beste Wirkung aufweist
- natursteinabhängig Unterschiede im Langzeitverhalten der hydrophoben Wirkung vorliegen (OKS bis zu 24 Jahre; SST ~ BST bis zu 2 Jahre)
- die Hydrophobierungsmaßnahme bei Baumberger und Schleeriether Sandsteinen zu keiner Erhöhung der Verwitterungsresistenz geführt hat und die Maßnahme als nicht effektiv zu bewerten ist
- Baumberger und Schleeriether Sandsteine ungeeignet für eine Hydrophobierung mit den in dieser Arbeit untersuchten Wirkstoffen und dem verwendeten Applikationsverfahren sind
- hydrophobierte Obernkirchener Sandsteine eine Wirksamkeit bis zu 24 Jahren aufzeigen, was vor allem durch Siloxan-haltige Mittel erzielt wird
- ein Nachlassen der oberflächlichen hydrophoben Wirkung (ausgedrückt durch eine Zunahme in der  $NMR_{ST}$ ) unter den gegebenen Randbedingungen unvermeidbar ist
- nach 30 Jahren Freibewitterung in tieferen Gesteinsschichten dennoch eine effektive Hydrophobie vorliegt
- die Beschaffenheit der Oberflächenhydrophobie - durchgängig oder unzureichend hydrophobiert - sich maßgebend auf die Langzeitwirkung hydrophobierter Natursteine auswirkt und dies einen größeren Einfluss als der Expositionsstandort hat
- aufgrund der intensiven Verwitterungsschäden stets ein Monitoring bzw. eine Reinigung der hydrophobierten Oberflächen in kurzen Zeitabständen (~ alle 2 Jahre) erfolgen sollte.

Tab. 6-3: Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Obernkirchener Sandsteinproben.

41 von 159 hydrophobierten Proben		Obernkirchener Sandstein						
Probe	NMR <sub>ST90</sub> [µm]	NMR <sub>ET</sub> [µm]	NMR WZ <sub>EFF</sub> [µm]	kap WA 1h [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad PDCi 1h [%]	Zunahme WDD [%]	ΔE* <sub>2,1</sub>	
unbewittert	09037-2	54	4206	4152	0.0	98	12	3
	09037-30	0	2630	2630	0.0	97	24	8
	09047-30	182	7162	6980	0.0	96	5	8
	09057-2	108	6644	6536	0.0	97	12	9
	09057-30	162	6604	6442	0.1	96	15	11
	09077-2	171	2965	2794	0.0	98	8	3
	09077-30	0	3438	3428	0.0	97	4	11
	09107-2	290	2893	2603	0.0	98	19	4
	09107-30	0	3406	3406	0.0	97	17	8
	09117-2	50	3041	2991	0.0	98	8	7
09117-30	58	3474	3417	0.0	97	8	14	
Kurzzeit-Bewitterung 2a	09051-2	241	5264	5023	0.1	95	38	20
	09101-2	337	3813	3476	0.1	90	26	25
	09052-2	579	7968	7388	0.1	94	17	19
	09053-2	198	5872	5674	0.1	94	28	14
	09103-2	198	5919	5722	0.1	96	21	9
	09014-2	172	2732	2560	0.1	96	8	10
	09054-2	161	8002	7841	0.1	95	24	11
	09064-2	147	3671	3524	0.0	97	16	6
	09084-2	157	2607	2450	0.0	98	11	4
	09104-2	182	3901	3719	0.1	96	20	4
	09114-2	83	3523	3440	0.0	97	14	5
	09055-2	271	6103	5832	0.1	95	16	11
	09075-2	178	4018	3839	0.1	95	17	8
	09105-2	50	3038	2988	0.1	95	2	8
	09016-2	222	4256	4034	0.1	96	14	17
	09056-2	135	6322	6187	0.1	95	11	15
	09096-2	74	2743	2669	0.1	96	19	11
09116-2	203	3520	3317	0.1	96	13	16	
Langzeit-Bewitterung 17a	09012-17S	595	4653	4058	0.1	94	18	15
	09062-17D	661	3421	2761	0.1	93	19	27
Langzeit-Bewitterung 24a	09011-24	322	6085	5762	0.1	93	20	20
	09041-24	594	3437	2843	0.1	90	26	19
	09101-24	471	3651	3181	0.1	90	27	17
	09042-24	720	2683	1963	0.1	91	22	21
	09052-24	703	5441	4738	0.1	91	7	19
	09072-24	494	2624	2130	0.1	92	13	17
	09053-24	1114	5907	4793	0.1	91	28	22
	09063-24	836	2748	1911	0.1	91	10	22
	09083-24	397	2505	2108	0.1	92	6	18
	09103-24	824	3038	2214	0.1	90	22	21

### 6.3 Empfehlungen für die Baupraxis

Der in dieser Arbeit gewählte multiparametrische Ansatz, bestehend aus zerstörungssarmen und zerstörungsfreien Untersuchungen (siehe Abschnitt 3.1.2), erlaubte es die Leistungsfähigkeit von Alhydrophobierungen zu bewerten (vgl. Abschnitt 6.2). Unter Berücksichtigung denkmalpflegerischer Gesichtspunkte war es möglich minimal-invasiv sowie zerstörungsfrei Aussagen über den Ist-Zustand hydrophobierter Natursteine zu treffen. Hierfür hat sich die Kombination aus zerstörungsfreien NMR-Messungen und der Bestimmung feuchtetechnischer Eigenschaften, mit Messung der kapillaren Wasseraufnahme und des Wasserdampfdiffusionswiderstandes bewährt. Aus den in dieser Arbeit generierten Daten lassen sich nachstehende Empfehlungen für die Baupraxis ableiten.

Eine Tränkungsmaßnahme sollte ausgehend von den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen (siehe Kapitel 4 und 5) nie als eigenständige Maßnahme betrachtet und durchgeführt werden. Wenn sich für diese Art von Konservierung entschieden wird, dann nur unter der Voraussetzung, dass anschließend eine stetige und konsequente Wartung der behandelten Oberflächen erfolgt. Aufgrund der Tatsache, dass bereits nach 2 Jahren Exposition Veränderungen an den hydrophobierten Oberflächen zu beobachten sind, die nach einer Langzeitbewitterung oft zu intensiven und irreversiblen Schäden an der Natursteinoberfläche geführt haben, ist es zwingend erforderlich hydrophobierte Oberflächen in einem regelmäßigen Wartungsintervall auf ihre wasserabweisende Wirkung hin zu überprüfen. Im Anschluss sollte eine Reinigung und wenn nötig, eine Nachhydrophobierung erfolgen, um eine gleichbleibende wasserabweisende Wirkung zu gewährleisten. Auch ohne eine Hydrophobierung zeigt sich anhand der intensiven Verschmutzung unbehandelter Oberflächen, dass diese ebenfalls in regelmäßigen Abständen gereinigt werden sollten, um den Einfluss der oberflächlichen Anlagerungen auf den Feuchtehaushalt (vgl. beeinflusstes Abtrocknungsverhalten, Kapitel 5.1) zu reduzieren.

Eine Langzeitwirkung von hydrophobierenden Imprägnierungen ist durchaus, auch weit über einen Zeitraum von 30 Jahren möglich, wenn nachstehende Punkte berücksichtigt werden:

- es ist ein auf das jeweilige Natursteinmaterial abgestimmtes Hydrophobierungsmittel auszuwählen („Problemgesteine“ sollten nicht unter den in dieser Arbeit betrachteten Randbedingungen hydrophobiert werden)
- es muss sowohl an der Natursteinoberfläche als auch über die Natursteintiefe hinweg eine durchgängig hydrophobe Schicht ausgebildet sein, wobei eine nahezu vollständige Auskleidung aller zugänglichen Porenräume anzustreben ist
- die Applikationstechnik nimmt entscheidenden Einfluss auf die Art der Ausbildung der Hydrophobierung. Eine 1-minütige Volltränkung eignet sich in diesem Fall nicht, um eine durchgängige hydrophobe Oberflächenausstattung sicher zu gewährleisten. Zu erproben ist beispielsweise eine Tränkung, nass in nass mit einer kurzen Wartezeit zwischen den einzelnen Tränkungsintervallen, z.B. das Mittel jeweils für 3 - 5 min dem Naturstein anbieten, mit einer anschließenden Wartezeit zwischen 3 - 10 min
- eine Mindesteindringtiefe  $> 2$  mm sollte beachtet werden (je höher die Mitteleindringtiefe ist, desto höher wird auch der Widerstand für den Wasserdampftransport aus dem Bauteil, was sich nachteilig auf den Feuchtehaushalt auswirken kann)
- es ist eine Qualitätskontrolle nach der Mittelapplikation durchzuführen. Zerstörungsfreie NMR-Messungen stellen hierbei eine geeignete Methode dar
- ein konsequentes Monitoring der hydrophobierten Bauteile ist sicherzustellen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Verwitterungsverhalten unbehandelter und mit Steinschutzstoffen imprägnierter Baumberger, Schleeriether und Obernkirchener Sandsteine über einen Zeitraum von bis zu 30 Jahren analysiert. Ziel war es zu prüfen, ob eine hydrophobe Oberflächenausstattung im Vergleich zu nicht-behandelten Oberflächen auch auf lange Sicht in der Lage ist, Verwitterungseinflüsse deutlich zu verlangsamen und das Verwitterungspotential auf ein Minimum zu reduzieren. Ebenso erfolgte eine Eignungsprüfung der unterschiedlichen Stoffgruppen (Silane, Siloxane und Silikonharze), wodurch mittelspezifische sowie stoffgruppenabhängige Aussagen hinsichtlich der Verwendung sowie zur Langzeitwirkung getroffen werden konnten.

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit wurden zerstörungsarme und zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden herangezogen. Neben den standardisierten und genormten Prüfmethoden konnte anhand unilateraler NMR-Messungen, bestehend aus NMR-Saugversuchen und NMR-Tiefenprofilen, die Langzeitwirkung von Hydrophobierungen bewertet werden. Der Fokus lag auf dem zerstörungsfreien Nachweis der verbliebenen Hydrophobie sowie auf der Analyse der sich in Folge der Tränkungsmaßnahme und Verwitterungseinflüsse ändernden feuchtetechnischen Eigenschaften. Hieraus konnten wesentliche Einflussgrößen bezüglich der Dauerwirksamkeit definiert werden. Die ausgehend davon entwickelten Bewertungskriterien stellen eine praxisorientierte Handlungsempfehlung für die Planung, Ausführung und Kontrolle von Hydrophobierungsmaßnahmen dar, welche zu den nachstehenden Schlussfolgerungen führen.

### *Zusammenfassung der Ergebnisse*

Trotz einer insgesamt geringen Wirkstoffaufnahme (nass: 200 g/m<sup>2</sup>, trocken: 50 g/m<sup>2</sup>) wurden an den untersuchten Natursteinen visuell Eindringtiefen zwischen 1 mm und 8 mm ermittelt (ET<sub>vis</sub>). Generell ließen sich die höchsten Eindringtiefen durch die Applikation von Mittel 5 (Siloxan mit KSE-Zusatz, 75 % Wirkstoffgehalt) erzielen. Siloxan-haltige Produkte zeigen im Allgemeinen ein gleichmäßigeres und tiefergehendes Eindringverhalten als Mittel auf Silanbasis. Appliziert auf SST und OKS führen Silane zu stark streuenden Eindringtiefen, sowohl innerhalb einer Probe als auch an allen, mit diesen Produkten getränkten Proben. Generell wurden an BST und SST geringere, an OKS höhere Eindringtiefen gemessen (siehe Kapitel 4.2.2).

Alle Mittel führen im unbewitterten Zustand innerhalb der ersten Stunde Messzeit zu einer deutlichen Reduzierung der kapillaren Wasseraufnahme. Die geringste Leistungsfähigkeit zeigen bei BST und SST die Mittel 7 - 9 (Siloxane und Silikonharz), bei OKS führt die Applikation von Silanen (Mittel 2 - 4) zu einer unzureichenden hydrophoben Wirkung. Generell ist zu beobachten, dass die wasserabweisende Wirkung von BST zu SST zu OKS zunimmt (vgl. Mittelaufnahme). Infolge einer Langzeitbewitterung ist jedoch ein deutliches Nachlassen der oberflächlichen Hydrophobie festzustellen, mit Wasseraufnahmewerten > 0,1 kg/m<sup>2</sup>.

Bei einer Wasseraufnahme unter Niederdruck (Messung mit dem Prüfrohr nach Karsten, siehe Kapitel 4.2.4) zeigen die untersuchten Proben einen hydrophoben Effekt nach einer Stunde Messzeit und bestätigen die Messergebnisse aus der kapillaren Wasseraufnahme. Anhand der Gegenüberstellung der jeweils errechneten Schutzgrade PD<sub>ci</sub> (kapillare Wasseraufnahme) und PD<sub>LP</sub> (Wasseraufnahme unter Niederdruck) konnte jedoch festgestellt werden, dass hinsichtlich der Bewertung der Leistungsfähigkeit hydrophobierter Proben der PD<sub>LP</sub> zu einer insgesamt zu positiven Beurteilung des wasserabweisenden Effekts führt. Eine Bewertung der

hydrophoben Wirkung langzeitbewitterter Proben einzig anhand des Schutzgrades  $PD_{LP}$  scheint deshalb als ungeeignet, weshalb die Einbeziehung weiterer Bewertungskriterien zwingend erforderlich ist (vgl. Kapitel 5.3).

Hinsichtlich der Diffusionsoffenheit führt bereits die Hydrophobierungsmaßnahme an sich zu einer deutlichen Zunahme des Wasserdampfdiffusionswiderstandes (WDD). Infolge einer Langzeitbewitterung erfolgt eine zusätzliche Erhöhung des WDD, was den Einfluss der Verwitterung und die sich daraus ergebende Verringerung der Diffusionsoffenheit bestätigt (Kapitel 4.2.5). Die oberflächlichen Anlagerungen sowie die biogene Besiedlung bewirken nicht nur eine Veränderung des optischen Erscheinungsbildes (vgl. Farbmatrik-Ergebnisse, Kapitel 4.2.1), sondern führen zusammen mit der hydrophobierenden Imprägnierung zu signifikanten Veränderungen der feuchtetechnischen Eigenschaften, mit einer Reduzierung der kapillaren Wasseraufnahme sowie einer abnehmenden Diffusionsoffenheit (siehe Kapitel 5.1). Unter Berücksichtigung dieses Einflusses von Oberflächenanlagerungen wurde eine zulässige Erhöhung der Wasserdampfdiffusion auf  $\leq 10\%$  für unbewitterte sowie auf  $\leq 20\%$  für bewitterte Natursteinoberflächen gesetzt.

Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass verwitterungsbedingte Schäden sowohl an unbehandelten als auch behandelten Proben auftreten, wobei diese an den hydrophobierten Proben zumeist deutlich stärker ausgeprägt waren. Eine Schalenbildung an BST und SST Proben wurde vor allem durch Silan-haltige Produkte (Mittel 1 und 4), niederkonzentrierte Siloxane (Mittel 6, 7, 9, 10) und dem Silikonharz-haltigen Mittel 8 verursacht. Eine weitere mittelabhängige Differenzierung hinsichtlich der Intensität des Schadensbildes der Schalenbildung ist jedoch nicht möglich. Zudem sind standortabhängige Unterschiede nur bedingt erkennbar. Natursteinabhängig konnten die größten Schäden an BST, gefolgt von SST und OKS festgestellt werden (Kapitel 4.1.1). Trotz Tränkungsmaßnahme konnte die Verwitterungsgeschwindigkeit im Vergleich zu unbehandelten Proben nicht verlangsamt werden (siehe Kapitel 4.1). Neben intensiver Schalenbildung, schwarzer Krustenbildung und biogener Besiedlung wurde eine Anreicherung oder Mobilisierung von Schadsalzen durch eine hydrophobierende Imprägnierung nicht unterbunden. Somit wurde keine Zustandsverbesserung erreicht.

Farbmatrikmessungen belegen, dass bei einer Kurzzeit-Bewitterung eine Verschmutzung der Oberflächen durch eine hydrophobe Oberflächenausstattung reduziert werden kann, auf lange Sicht, und sofern keine regelmäßige Oberflächenreinigung erfolgt, treten signifikante Änderungen im optischen Erscheinungsbild auf, unabhängig davon, ob die Proben unbehandelt waren oder hydrophobiert wurden. Um den Einfluss einer Oberflächenreinigung auf das Wasseraufnahmeverhalten der untersuchten BST, SST und OKS zu prüfen, wurden in Tastversuchen mittels Hochdruckreiniger die Oberflächen gereinigt. Zwar konnten oberflächliche Anlagerungen, bestehend aus biogener Besiedlung und Schmutzpartikeln, größtenteils entfernt werden (Reduzierung des  $\Delta E^*$ -Wertes), jedoch führte die Maßnahme zu einer intensiven Oberflächenaufrauung (Zunahme  $NMR_{ST}$ ) und einer kaum veränderten Wasseraufnahme (siehe Kapitel 5.2). Aufgrund der aufgetretenen Zustands-Verschlechterung ist von einer Reinigung mittels Hochdruck abzuraten.

Zum Nachweis der hydrophoben Oberflächenausstattung war es einzig mittels NMR-Messungen möglich, sowohl die hydrophobe Zone zerstörungsfrei visuell darzustellen als auch hinsichtlich ihrer Funktionalität (wasserreduzierende Wirkung) zu überprüfen. Anhand von zerstörungsfreien NMR-Tiefenprofilen ( $NMR_{ET}$ ) konnten die visuell ermittelten Eindringtiefen bestätigt sowie aufgezeigt werden, dass die Eindringtiefen  $ET_{VIS}$  der Silanen-Produkte überschätzt wurden. Zudem wurden insgesamt an allen untersuchten Natursteinen geringe

effektive Wirkzonen ( $NMR_{WZ_{EFF}}$ ) detektiert. Sofern jedoch eine durchgängige hydrophobe Wirkzone innerhalb des Natursteins nach der Mittelapplikation vorliegt, ist diese auch nach einer Langzeitbewitterung von 30 Jahren vorhanden und wirksam. Diese Tatsache schließt einen in der Tiefe stattfindenden Wirkstoffabbau aus (siehe Kapitel 4.2.7 und 4.2.8).

Mittels ergänzenden NMR-Saugversuchen ( $NMR_{ST}$ ) konnte festgestellt werden, dass bereits direkt nach der Mittelapplikation vereinzelt eine stark eingeschränkte Leistungsfähigkeit vorlag. Zudem zeigte sich, dass unabhängig von der Bewitterungszeit, vor allem bei geringen Eindringtiefen  $< 1$  mm deutlich erhöhte Schädigungstiefen vorliegen. Über die Bewitterungszeit konnte an der Natursteinoberfläche eine zunehmende Gefügeschädigung und ein damit einhergehender Wirkverlust detektiert werden, was sich in einer Zunahme der NMR-Schädigungstiefe sowie einer Erhöhung der kapillaren Wasseraufnahme widerspiegelt. Infolge der Langzeitbewitterung konnte eine eindeutige Abnahme der oberflächlichen Hydrophobie ermittelt werden. Somit ist trotz einer hydrophoben Oberflächenausstattung die Ausbildung einer Schädigungstiefe an den untersuchten Natursteinen unvermeidbar (vgl. Kapitel 4.2.8 und 5.4.1).

Es kann festgehalten werden, dass wenn sich innerhalb des Natursteins eine durchgängige Hydrophobie ausgebildet hat, diese auch nach einer Langzeitexposition vorhanden und wirksam ist, was bedeutet, dass ein Verlust der hydrophoben Wirkung ausschließlich im oberflächennahen Bereich stattfindet. Zurückzuführen ist dieser Wirkverlust einerseits auf die Anwendung eines ungeeigneten Applikationsverfahrens (während Tränkungsmaßnahme Wirkstoffverlust durch Verdampfen von Lösemittel und Wirksubstanz). Die hierdurch verursachten Schädigungstiefen oder auch Bereiche verminderter Leistung sind entweder sehr gering oder auch  $> 4$  mm und lassen sich bei den unbewitterten sowie bewitterten Proben finden. Des Weiteren bedingt ein photochemischer Wirkstoffabbau zu Beginn der Exposition einen Verlust des Abperleffektes, wodurch sich Schmutz und Stäube an der Oberfläche anlagern konnten. Als Hauptschadensmechanismen sind jedoch die anschließend wirkenden physikalischen und biogenen Verwitterungsprozesse anzuführen, die nach einer Langzeitexposition zu deutlich erhöhten Schädigungstiefen an den hydrophobierten Oberflächen geführt haben (vgl. Kapitel 5.4.2).

Durch die Auswertung der NMR Schädigungs- und Eindringtiefen  $NMR_{ST}$  und  $NMR_{ET}$ , mit der zusätzlich eingeführten Kenngröße der kritischen Eindringtiefe  $ET_{KRIT}$ , konnte die Leistungsfähigkeit hydrophobierter Natursteine bewertet werden (vgl. Kapitel 4.2.8 und 5.4.3). Die applizierten Stoffgruppen zeigten natursteinabhängige Unterschiede und dass die gleiche Wirkstoffart nicht bei jedem Naturstein gleichermaßen wirkt. Es ließ sich feststellen, dass Silane besser bei BST, hingegen Siloxane besser bei SST und OKS wirken. Zudem konnte auf Basis der umfangreichen NMR-Daten eine erforderliche Mindest-Mitteleindringtiefe von  $NMR_{ET} > 2$  mm bestimmt werden, die notwendig ist, damit der geschädigte oberflächennahe Bereich keine signifikanten Auswirkungen auf die effektive hydrophobe Wirksamkeit hat. Zudem wurde festgestellt, dass die  $NMR_{ST}$  geringer als die  $NMR_{ET}$  sein muss, um einen erhöhten Wasserzutritt auszuschließen.

Unter Anwendung der daraus abgeleiteten Bewertungskriterien konnte ermittelt werden, dass eine maximale Langzeitwirksamkeit von 24 Jahren einzig für hydrophobierte Obernkirchener Sandsteine gegeben ist, eine Dauerwirksamkeit darüber hinaus ist unter den gegebenen Randbedingungen nicht möglich. Die Hydrophobierungsmaßnahme führte bei Baumberger und Schleierither Sandsteinen zu keiner Erhöhung der Verwitterungsresistenz. Kein Produkt war nach 30 Jahren Freibewitterung in der Lage, effektiv den Wasserzutritt zu unterbinden. Von den 11 untersuchten Produkten existiert einzig ein Hydrophobierungsmittel, Mittel 5,

welches unabhängig der Natursteinart alle Anforderungen erfüllt und zum Einsatz kommen könnte (siehe Kapitel 6).

Als maßgebende Einflussgröße hat sich das Applikationsverfahren herausgestellt. Dieses entscheidet im hohen Maße über die Qualität der Ausbildung der hydrophoben Schicht. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Tränkungsverfahren einer einminütigen Tauchtränkung mit den ausgewählten siliziumorganischen Steinschutzstoffen genügt im Fall der untersuchten Natursteine nicht, um die behandelte Oberfläche durchgängig flächig und vollumfänglich hydrophob auszustatten. Fehlstellen bzw. Bereiche verminderter Wirksamkeit konnten bereits an unbewitterten Proben mittels NMR detektiert werden.

Aufgrund der intensiven Verwitterungsschäden an den untersuchten Natursteinen und ausgehend von der Tatsache, dass sich diese Schäden durch eine Hydrophobierung nicht vermeiden oder deutlich verringern ließen, sollte für zukünftige Konservierungsmaßnahmen stets eine Qualitätskontrolle sowie eine Reinigung der hydrophobierten Oberflächen in kurzen Zeitabständen erfolgen. Zerstörungsfreie NMR-Messungen haben sich als geeignetes Prüfverfahren für diesen Einsatz herausgestellt.

#### *Bewertung der angewendeten Prüfmethoden*

Hinsichtlich der Eignung der angewendeten Prüfmethoden ließ sich feststellen, dass Quecksilberdruckmessungen, mikroskopische und chemisch-mineralogische Analysen lediglich Aussagen zum Verwitterungszustand bzw. -fortschritt zulassen. Der Einfluss oder das Vorhandensein der Hydrophobie konnte hiermit nicht ermittelt werden. Zudem konnten keine Aussagen zur Langzeitwirkung der untersuchten Mittel mit diesen Methoden getroffen werden. Sie stellen deshalb ergänzende Detailanalysen dar, mit denen das Ausmaß der Schäden fassbar wird. Farbmessungen und Messungen der visuellen Eindringtiefe liefern Anhaltspunkte hinsichtlich des Verwitterungsgeschehens und Vorhandenseins der Hydrophobie. Eine Bewertung der Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Produkte ist hiermit ebenfalls nicht möglich.

Wesentliche Erkenntnisse werden dagegen mittels Messungen der Wasserdampfdiffusion und der kapillaren Wasseraufnahme erhalten. Es lassen sich sowohl Materialveränderungen (unbewitterte und kurzzeit-bewitterte Proben) sowie verwitterungsbedingte Änderungen der feuchtetechnischen Eigenschaften (bei langzeitbewitterten hydrophobierten und unbehandelten Proben) ermitteln. Karstenmessungen können nur bedingt zur Bewertung der Langzeitwirkung herangezogen werden. Unmittelbar nach der Hydrophobierungsmaßnahme lässt sich mit dieser Methode zwar die Schlagregendichtheit prüfen, an langzeitbewitterten Proben führen oberflächliche Anlagerungen jedoch zu fehlerhaften Aussagen der tatsächlichen hydrophoben Leistung.

Hinsichtlich der in dieser Arbeit gewählten Analysemethoden hat sich gezeigt, dass es durch den Einsatz der zerstörungsfreien NMR-Technik möglich war, die Eindringtiefe und Ausbreitung der Hydrophobierungsmittel tiefenabhängig darzustellen ( $NMR_{ET}$ ), sowie das Vorhandensein einer verbliebenen Wirksamkeit abzubilden ( $NMR_{WZ_{EFF}}$ ). Zudem konnten über NMR-Saugversuche das Wasseraufnahmeverhalten und der Wassertransport innerhalb des Natursteins untersucht werden. Somit war es möglich auch an nicht hydrophobierten Proben den Verwitterungseinfluss zu ermitteln. Ebenso konnte mit dieser Methode die Ausbildung der Schädigungszone ( $NMR_{ST}$ ) an der Natursteinoberfläche überprüft werden, welche visuell nicht erfassbar war.

Auf Basis der gewonnenen Daten wurden somit folgende wesentliche Kenngrößen zur Bewertung der Langzeitwirkung erhalten:

- $NMR_{ET}$ : wirksame Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel
- $NMR_{ST}$ : applikationsbedingte unzureichende Ausbildung der hydrophoben Schicht; Zone verminderter Hydrophobie; verwitterungsbedingte geschädigte oberflächennahe Zone
- $NMR_{WZ_{EFF}}$ : effektive hydrophobe Wirkzone innerhalb des Natursteins ( $NMR_{ET} - NMR_{ST}$ )
- $ET_{KRIT}$ : kritische Eindringtiefe, die zu einer unzureichenden Wasserabweisung führt.

### *Schlussfolgerungen*

Ausgehend von den umfangreichen Erkenntnissen lassen sich nachfolgende grundsätzliche Schlussfolgerungen ziehen.

- Eine Hydrophobierungsmaßnahme beeinflusst wesentlich die Materialeigenschaften der untersuchten Natursteine und führt - auch in Folge einer Freibewitterung - zu einer verringerten Wasserdampfdiffusion, einem verlängerten Abtrocknungsverhalten und einer länger anhaltenden Oberflächenfeuchte.
- Eine hydrophobierende Imprägnierung begünstigt Verwitterungsprozesse (vgl. Einfluss auf Feuchtehaushalt an der Natursteinoberfläche). Zudem können Prozesse, wie Schalenbildung, erheblich verstärkt werden. Unter den untersuchten Randbedingungen wurde die Verwitterungsgeschwindigkeit nicht signifikant verlangsamt.
- Als wesentliche Einflussgröße der hydrophoben Wirksamkeit wird die Art und Ausbildung der oberflächlichen Hydrophobie gesehen. Diese wird maßgebend von der Natursteinart, der verwendeten Wirksubstanz und der Applikationsart gesteuert.
- Klimatische Einflüsse bzw. der Einfluss des Standortes auf die Langzeitwirksamkeit einer Hydrophobierung bzw. auf das Schadensausmaß an den Oberflächen ist nicht eindeutig erkennbar. Wesentlich entscheidender ist, ob Flächen direkt oder indirekt bewittert werden (Vergleich Dachflächen zu Seitenflächen). Maßgebend ist auch nicht die Höhe der Eindringtiefe, sondern ob an der Oberfläche eine durchgängige und vollumfängliche Hydrophobie ausgebildet ist. Dies entscheidet auch auf lange Sicht über die Leistungsfähigkeit einer hydrophobierenden Imprägnierung. Hierfür muss ein an das Material angepasstes Applikationsverfahren, mit einem an den Naturstein angepassten Hydrophobierungsmittel ausgewählt sowie dessen Funktionalität regelmäßig über Qualitätskontrollen sichergestellt werden. Zerstörungsfreie NMR-Messungen stellen hierfür ein geeignetes Prüfverfahren dar.
- Unter Zuhilfenahme des in dieser Arbeit angewandten Analysengangs und den in dieser Arbeit erarbeiteten Kenngrößen aus dem Anforderungsprofil kann abschließend, auch am Bauwerk, eine Bewertung der Hydrophobierungsmaßnahme erfolgen.

### *Ausblick mit weiterführenden Forschungsfragen*

Oben genannte Erkenntnisse basieren auf untersuchtem Probenmaterial, welches nachfolgenden Randbedingungen ausgesetzt war:

- einer einminütigen Tauchtränkung, daraus resultierenden geringen Eindringtiefen und stark variierenden hydrophoben Wirkungsweisen. Fehlstellen und Bereiche verminderter Hydrophobie liegen zum Teil bereits unmittelbar nach der Tränkungsmaßnahme vor.
- einer Freibewitterung an unterschiedlichen Standorten innerhalb Deutschlands, mit einem insgesamt vorherrschenden mitteleuropäischen, kontinentalen Klima. Die Proben wurden während der gesamten Expositionszeit nicht gereinigt.

Da die oberflächlichen Anlagerungen einen maßgebenden Einfluss auf die Dauerwirksamkeit der Oberflächenhydrophobie haben, gilt es im nächsten Schritt nun zu prüfen, ob andere Reinigungsverfahren in der Lage sind, rückstandslos oberflächliche Schmutzanlagerungen zu entfernen ohne dabei die Oberfläche zu schädigen. Es konnte bereits festgestellt werden, dass eine Hochdruckreinigung mit 200 bar zu keiner vollständigen Säuberung der Oberflächen führt, da die Verschmutzung zumeist tiefer sitzt. Zudem wiesen die gereinigten Oberflächen eine deutlich erhöhte Oberflächenrauigkeit auf. Aufgrund des erhöhten Schadenspotentials, welches von chemischen Reinigungsmethoden bei stark kalk- oder tonhaltigem Material ausgeht, erscheint dieses Verfahren ebenfalls als ungeeignet. Zu erproben ist beispielsweise der Einsatz von Heißwasserdampf. Hinsichtlich physikalischer Reinigung wäre das Partikelstrahlverfahren zu nennen. Aufgrund der sensiblen Oberflächen ist hier ebenfalls auf eine schonende Reinigung zu achten, was geeignetes Strahlgut mit geringen Härtegraden voraussetzt. Die NMR-Technik erwies sich in dieser Arbeit als sinnvoll und sollte zum Abgleich der unterschiedlichen Reinigungsverfahren und deren Auswirkungen auf die Oberflächenbeschaffenheiten (z.B. eine sich vergrößernde  $NMR_{ST}$ ) herangezogen werden. Zudem ist im Zuge einer tiefgehenden Oberflächenreinigung zu prüfen, ob der hydrophobe Effekt durch den intensiven biogenen Bewuchs bzw. Schmutzeintrag überlagert wird und wenn ja, wie signifikant dies in Erscheinung tritt.

Nach der Auswahl eines geeigneten Reinigungsverfahrens stellt sich die Frage, inwieweit eine Nachhydrophobierung erforderlich ist und ob eine Optimierung der Leistungsfähigkeit dadurch erreicht wird. Wesentlich ist hierbei, ob die Hydrophobierungsmittel in der Lage sind, in ein bereits hydrophobiertes und bewittertes System einzudringen und an den Bestand anzubinden. Es wäre zu klären, ob durch eine mehrmalige Tränkung eine gleichmäßigere und durchgängigere hydrophobe Schicht an der Oberfläche ausgebildet werden kann und ob sich dadurch eine Steigerung der Eindringtiefe erzielen lässt.

Über eine anschließende Freilandexposition könnten die Fragen geklärt werden, ob bei einer durchgängigen Hydrophobie geringere Oberflächenverschmutzungen vorliegen oder ob die ausgewählten Reinigungsverfahren zu einer Begünstigung der Verwitterungsprozesse geführt haben und wie sich insgesamt der Einfluss der Verwitterung zeigt (Grad der Wiederverschmutzung). Des Weiteren wäre zu überprüfen, ob die hydrophobierende Imprägnierung noch intakt ist, ob sich bereits eine Schädigungstiefe ( $NMR_{ST}$ ) abzeichnet und ob erneut hydrophobiert werden sollte.

Durch eine Beantwortung dieser forschungsrelevanten Fragen bezüglich der Regelmäßigkeit einer Oberflächenwartung sowie der Möglichkeiten und Grenzen von Nachhydrophobierungen könnten wichtige Grundlagen für die Baupraxis sowie für die Baudenkmalpflege geschaffen werden. Vordergründig könnte eine Optimierung der Applikationsverfahren erzielt werden. Die Auswahl und der Einsatz von geeigneten Konservierungsmitteln, sowie der anschließende Umgang mit den behandelten Flächen würden zudem ein tiefergehendes Verständnis liefern und die Wichtigkeit einer stetigen Wartung und Pflege verdeutlichen.

## 8 Literaturverzeichnis

- Allen, R. B., Kochs, P., Chandra, G. (1997): Industrial organosilicon materials, their environmental entry and predicted fate. In: Chandra, G. (Hrsg.): *Organosilicon Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1–25
- Alvarez de Buergo Ballester, M., Fort González, R. (2001): Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials. *Progress in Organic Coatings* 43 (4), 258–266
- Antons, U. (2017): Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit hydrophober Schichten im Beton mittels NMR. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
- Antons, U., Orlowsky, J., Raupach, M. (2009): Ergebnisse einer 12-jährigen Auslagerung von Oberflächenschutzsystemen an verschiedenen Standorten. *Restoration of Buildings and Monuments* 14 (5), 343–354
- Baias, M., Blümich, B. (2018): Nondestructive testing of objects from cultural heritage with NMR. In: Webb, G. A. (Hrsg.): *Modern magnetic resonance*. Springer reference. Springer, Cham, 293–304, [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-28388-3\\_29](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-28388-3_29)
- Bauer-Bornemann, U., Jbach, W. H., Koch, R., Krautwig, D., Kirchner, K., Nowak B., Zallmanzig, J. (2002): Die Acrylharzvolltränkung - eine nachhaltige Schutzmaßnahme für stark geschädigte Denkmäler aus Baumberger Kalksandstein. *Metalla* 9.1/2002, 1–25
- Benavente, D., Cultrone, G., Gómez-Heras, M. (2008): The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *European Journal of Mineralogy* 20 (4), 673–685, <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1850>
- Binnewies, M., Finze, M., Jäckel, M., Schmidt, P., Willner, H., Rayner-Canham, G. (2016): *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Springer, Berlin, Heidelberg, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-45067-3>
- Blümich, B. (2016): Introduction to compact NMR: A review of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 83, 2–11, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.012>
- Blümich, B. (2017): Mobile and compact NMR. In: Webb, G. A. (Hrsg.): *Modern magnetic resonance*. 2. Aufl. Springer, Cham, 1–32, [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-28275-6\\_75-1](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-28275-6_75-1)
- Blümich, B., Blümmler, P., Eidmann, G., Guthausen, A., Haken, R., Schmitz, U., Saito, K., Zimmer, G. (1998): The NMR-mouse: construction, excitation, and applications. *Magnetic Resonance Imaging* 16 (5-6), 479–484
- Blümich, B., Casanova, F., Perlo, J., Presciutti, F., Anselmi, C., Doherty, B. (2010): Noninvasive testing of art and cultural heritage by mobile NMR. *Accounts of chemical research* 43 (6), 761–770, <http://dx.doi.org/10.1021/ar900277h>
- Blümich, B., Haber-Pohlmeier, S., Zia, W. (2014): *Compact NMR*. Walter de Gruyter
- Blümich, B., Singh, K. (2018): NMR mit Tischgeräten und deren Anwendungen von der Materialwissenschaft bis zur organischen Chemie. *Angewandte Chemie* 130 (24), 7114–7129, <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201707084>
- Bofeldt, M., Nyman, B. (2002): Penetration depth of hydrophobic impregnating agents for concrete. *Restoration of Buildings and Monuments* 8 (2/3), 217–232
- Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., Silva, A. S. (2016): Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. *Journal of Cultural Heritage* 18, 242–249, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2015.07.014>
- Brai, M., Camaiti, M., Casieri, C., Luca, F. de, Fantazzini, P. (2007): Nuclear magnetic resonance for cultural heritage. *Magnetic Resonance Imaging* 25 (4), 461–465, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mri.2006.11.007>
- Braun, F., Orlowsky, J. (2018): Effect of different silicic acid ester on the properties of sandstones with varying binders. *Restoration of Buildings and Monuments* 23 (1), 1–13, <http://dx.doi.org/10.1515/rbm-2017-0003>
- Braun, F., Orlowsky, J. (2020a): Non-destructive detection of the efficiency of long-term weathered hydrophobic natural stones using single-sided NMR. *Journal of Cultural Heritage* 41, 51–60
- Braun, F., Orlowsky, J. (2020b): Single-sided NMR experiments on hydrophobic and long-term weathered natural stones. *STONE 2020*, 14. International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, 7. - 12. September 2020 Göttingen 2020b, 633–638
- Braun, F., Orlowsky, J., Brüggerhoff, S. (2020): Analyzing near-surface regions of hydrophobic and long-term weathered natural stones at microscopic scale. *Heritage* 3 (2), 457–473, <http://dx.doi.org/10.3390/heritage3020027>
- Brockmann, J., Raupach, M., Sasse, H. R. (2001): Verifikation einer Versuchsanlage zur naturnahen Umweltsimulation anhand von Untersuchungen an mit Schutzstoffen behandelten Natursteinen. *Restoration of Buildings and Monuments* 7 (2), 175–196

- Brook, M. A. (2000): Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry. Wiley, New York
- Bruchertseifer, C. (1995): Entwicklung eines Prüfkonzepthes zur Bestimmung der Langzeitwirkung von Hydrophobierungsmitteln. Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
- Bruchertseifer, C., Brüggerhoff, S., Grobe, J., Stoppek-Langner, K. (1995): Long-term exposure of treated natural stone. Development and first results of a testing concept. Proceedings of the First International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft University of Technology. Faculty of Architecture, Delft 1995, 27-1-27-11
- Bruchertseifer, C., Brüggerhoff, S., Grobe, J., Götze, H. J. (1996): DRIFT investigation of silylated natural stone - molecular surface information and macroscopic features. 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 Sept.-4 Oct. 1996: proceedings 1996, 1223–1231
- Bruchertseifer, C., Brüggerhoff, S., Stoppek-Langner, K., Grobe, J., Jursch, M., Götze, H. J. (1998): Organosilicon compounds for stone impregnation - long-term effectivity and weathering stability. Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials 1998, 531–537
- Brüggerhoff, S., Wagener-Lohse, C. (1989): Gesteinsverwitterung in Freilandversuchsfeldern - Erfahrungen mit ihrer Errichtung und Nutzung. Bautenschutz und Bausanierung 12 (5), 76–80
- Brüggerhoff, S., Mirwald, P. W. (1991): Expositionsversuche mit Naturstein zum Studium von Verwitterungsvorgängen an Denkmälern. Beiträge zur 20. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation (GUS), Pfinztal
- Bruhns, W., Ramdohr, P. (1972): Petrographie (Gesteinskunde). Sammlung Göschen, Band 173. Walter de Gruyter & Co, Berlin
- Bundesstiftung Baukultur (2018): Baukulturbericht 2018/19 Erbe - Bestand - Zukunft 2018/19. Drucksache 19/5300, Unterrichtung durch die Bundesregierung
- Camaiti, M., Fantazzini, P., Gombia, M. (2006): NMR techniques for non-destructive investigations of historical stone artefacts. Structural Analysis of Historical Constructions, New Dehli 2006, 585–592
- Carmeliet, J., Houvenaghel, G., van Schijndel, J., Roels, S. (2002a): Moisture phenomena in hydrophobic porous building material Part 1: Measurements and physical interpretations. Restoration of Buildings and Monuments 8 (2/3), 165–183
- Carmeliet, J., van Besien, T., Roels, S. (2002b): Moisture phenomena in hydrophobic porous building material Part 2: Measurements and Modelling. Restoration of Buildings and Monuments 8 (2/3), 185–203
- Casanova, F., Perlo, J., Blümich, B. (Hrsg.) (2011): Single-sided NMR. Springer, Berlin
- Casieri, C., Luca, F. de, Fantazzini, P. (2005): Pore-size evaluation by single-sided nuclear magnetic resonance measurements: Compensation of water self-diffusion effect on transverse relaxation. Journal of Applied Physics 97 (4), 043901-1-043901-10, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1833572>
- Charola, A. E. (1995): Water-repellent treatments for building stones: A practical overview. APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology 26 (2/3), 10–17
- Charola, A. E. (2003): Water repellents and other 'protective' treatments: a critical review. Restoration of Buildings and Monuments 9 (1), 3–21
- Charola, A. E., Delgado Rodrigues, J., Vale Anjos, M. (2008): Disfiguring biocolonization patterns after the application of water repellents. Restoration of Buildings and Monuments 14 (5), 365–372
- Choudhury, A. K. R. (Hrsg.) (2014): Principles of colour and appearance measurement. Volume 2: Visual measurement of colour, colour comparison and management. Woodhead Publishing series in textiles. Elsevier Science, Burlington
- Clercq, H. de (2008): Behaviour of limestone contaminated with binary mixtures of sodium sulphate and treated with a water repellent. Restoration of Buildings and Monuments 14 (5), 357–364
- Clercq, H. de, Witte, E. de (2002): Effectiveness of commercial silicon based water repellents at different application conditions. Restoration of Buildings and Monuments 8 (2-2), 149–164
- Comite, V., Álvarez de Buergo, M., Barca, D., Belfiore, C. M., Bonazza, A., La Russa, M. F., Pezzino, A., Randazzo, L., Ruffolo, S. A. (2017): Damage monitoring on carbonate stones: Field exposure tests contributing to pollution impact evaluation in two Italian sites. Construction and Building Materials 152, 907–922, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.048>
- Delgado Rodrigues, J., Ferreira Pinto, A. P., Da Rodrigues Costa, D. (2002): Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. Journal of Cultural Heritage 3 (2), 117–125, [http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01172-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01172-X)
- Demarco, M. M., Jahns, E., Ruedrich, J., Oyhantcabal, P., Siegesmund, S. (2007): The impact of partial water saturation on rock strength: an experimental study on sandstone. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 158 (4), 869–882, <http://dx.doi.org/10.1127/1860-1804/2007/0158-0869>

- Di Tullio, V., Proietti, N., Capitani, D., Nicolini, I., Mecchi, A. M. (2011): NMR depth profiles as a non-invasive analytical tool to probe the penetration depth of hydrophobic treatments and inhomogeneities in treated porous stones. *Analytical and bioanalytical chemistry* 400 (9), 3151–3164, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-4968-5>
- Di Tullio, V., Cocca, M., Avolio, R., Gentile, G., Proietti, N., Ragni, P., Errico, M. E., Capitani, D., Avella, M. (2015): Unilateral NMR investigation of multifunctional treatments on stones based on colloidal inorganic and organic nanoparticles. *Magnetic resonance in chemistry: MRC* 53 (1), 64–77, <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.4136>
- Di Tullio, V., Sciuotto, G., Proietti, N., Prati, S., Mazzeo, R., Colombo, C., Cantisani, E., Romè, V., Rigaglia, D., Capitani, D. (2018): <sup>1</sup>H NMR depth profiles combined with portable and micro-analytical techniques for evaluating cleaning methods and identifying original, non-original, and degraded materials of a 16th century Italian wall painting. *Microchemical Journal* 141, 40–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.034>
- Dimmig, A. (1998): Untersuchung handelsüblicher Konservierungsstoffe. Tagung Erhaltung historischer Ziegelmauerwerke 14./15. Mai 1998, Bauhaus Universität Weimar 1998, 253–266
- DIN 4022. Baugrund und Grundwasser - Schichtenverzeichnis - Benennen und Beschreiben von Bodenarten und Fels bei Baugrunduntersuchungen und Wasserbohrungen (Oktober 1966). Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin
- DIN 66133. Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen (Juni 1993). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 13925-1:2003 (D). Zerstörungsfreie Prüfung - Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 1: Allgemeine Grundlagen Deutsche Fassung EN 13925-1:2003 (Juli 2003). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 15801:2010-04. Erhaltung des kulturellen Erbes – Prüfverfahren – Bestimmung der Wasserabsorption durch Kapillarität; Deutsche Fassung EN 15801:2009 (April 2010). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 15802:2010-04. Erhaltung des kulturellen Erbes – Prüfverfahren – Bestimmung des statischen Kontaktwinkels; Deutsche Fassung EN 15802:2009 (April 2010). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 15803:2010-04. Erhaltung des kulturellen Erbes - Prüfverfahren - Bestimmung des Wasserdampfleitkoeffizienten ( $\delta_p$ ); Deutsche Fassung EN 15803:2009 (April 2010). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 15886:2010-12. Erhaltung des kulturellen Erbes - Prüfmethoden - Farbmessung von matten Oberflächen; Deutsche Fassung EN 15886:2010 (Dezember 2010). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN ISO 11664-4:2012-06. Farbmessung – Teil 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Farbenraum (ISO 11664-4:2008); Deutsche Fassung EN ISO 11664-4:2011 (Juni 2012). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 16302:2013-04. Erhaltung des kulturellen Erbes - Prüfverfahren - Messung der Wasseraufnahme mit Prüfrohr; Deutsche Fassung EN 16302:2013 (April 2013). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 16581:2015-03. Erhaltung des kulturellen Erbes - Oberflächenschutz für poröse anorganische Materialien - Laborprüfverfahren für die Ermittlung der Wirksamkeit von wasserabweisenden Produkten; Deutsche Fassung EN 16581:2014 (März 2015). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN ISO 15901-1:2019-03. Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption – Teil 1: Quecksilberporosimetrie (ISO 15901-1:2016) (März 2019). Beuth Verlag GmbH, Berlin
- Doehne, E. F., Price, C. A. (2010): Stone conservation. An overview of current research. *Research in conservation*. 2. Aufl. Getty Conservation Institute, Los Angeles Calif.
- Dunham, R. J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. *Classification of carbonate rocks*. AAPG Memoir 1, Tulsa
- Embry A. F., Klovan J. E. (1971): Absolute water depths limits of Late Devonian paleoecological zones. *Geol Rundschau* 61, 672–686
- Engelhardt, W. V. (1961): Der Porenraum der Sedimente. *Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Engelhardt, W. V., Pitter, H. (1951): Über die Zusammenhänge zwischen Porosität, Permeabilität und Korngröße bei Sanden und Sandsteinen. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie* 2 (6), 477–491
- Fendinger, N. J., Lehmann, R. G., Mihaich, E. M. (1997): Polydimethylsiloxane. *Organosilicon materials*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Ferreira Pinto, A. P., Delgado Rodrigues, J. (2014): Impacts of consolidation procedures on colour and absorption kinetics of carbonate stones. *Studies in Conservation* 59 (2), 79–90, <http://dx.doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000075>

- Ferri, L. de, Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., Salvioli-Mariani, E. (2011): Study of silica nanoparticles - polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage* 12 (4), 356–363, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.006>
- Flückiger, D., Rota A., Käser, M. (2016): Richtlinie Hydrophobierung. 601.02.40, Zürich
- Flügel, E. (2010): *Microfacies of carbonate rocks: Analysis, interpretation and application*. Springer
- Folk, R. L. (1962): Spectral subdivision of limestone types. *Classification of carbonate rocks*. AAPG Memoir 1962, 1, Tulsa
- Friebolin, H. (2013): *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*. John Wiley & Sons
- García, O., Malaga, K. (2012): Definition of the procedure to determine the suitability and durability of an anti-graffiti product for application on cultural heritage porous materials. *Journal of Cultural Heritage* 13 (1), 77–82, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2011.07.004>
- Garcia Pascua, N., Sánchez De Rojas, M. I., Frias, M. (1995): The important role of colour measurement in restoration works. Use of consolidants and water repellents in sandstone. *Proceedings of the First International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft University of Technology. Faculty of Architecture, Delft 1995, 1351–1361
- Gerdes, A., Wittmann, F. H. (2003): Hydrophobieren von Stahlbeton Teil 1: Transport und chemische Reaktionen siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone. *Restoration of Buildings and Monuments* 9 (1), 41–64
- Giesche, H. (2006): Mercury porosimetry: A general (practical) overview. *Particle & Particle Systems Characterization* 23 (1), 9–19, <http://dx.doi.org/10.1002/ppsc.200601009>
- Gorbushina, A. A. (2007): Life on the rocks. *Environmental microbiology* 9 (7), 1613–1631, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.01301.x>
- Goretzki, L. (1989): Natursteinverwitterung und Natursteinkonservierung. *Bautenschutz und Bausanierung* 12 (2), 15–18
- Goretzki, L. (2004): Veränderungen an der Natursteinoberfläche durch Umwelteinflüsse - eine Orientierung für Praktiker. *WTA-Journal* 2/04, 175-199
- Grassegger-Schön, G., Dettmann, U., Hommrichhausen, N. (2017): *Evaluierung und modellhafte Anwendung von harten UV-Strahlern zum Abbau von Alhydrophobierungen auf Silikonbasis. Teil 1: Abschlussbericht (Version 2)*, Stuttgart
- Grimm, W. D. (1990): *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*. Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Arbeitsheft 50. Lipp Verlag, München
- Grimm, W. D. (2018): *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland. Teil II - Bildband. 2. Aufl.* Ebner Verlag, Ulm
- Grobe, J., Stoppek-Langner, K., Müller-Warmuth, W., Thomas, S., Benninghoven, A., Hagenhoff, B. (1993): Grundlagenforschung im Dienst des Bautenschutzes. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 41 (11), 1233–1240
- Grobe, J., Zeine, C. (1999): Alkyl (dimethyl) ethoxysilanes-valuable agents for the hydrophobization of natural stones. *Structural Studies, Repairs and Maintenance of Historical Buildings*. WIT Transactions on The Built Environment 39, 221–230
- Grossi, C. M., Brimblecombe, P., Esbert, R. M., Alonso, F. J. (2007): Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning. *Color Research & Application* 32 (4), 320–331, <http://dx.doi.org/10.1002/col.20322>
- Grotzinger, J. P., Jordan, T. H., Press, F., Siever, R. (2008): *Press/Siever Allgemeine Geologie*. Spektrum, Akad. Verlag
- Grüner, F. (2013): *Untersuchungen zu den Auswirkungen einer Nachhydrophobierung am Kapellenturm in Rottweil. Natursteinsanierung Stuttgart 2013, Neue Natursteinsanierungsergebnisse und messtechnische Erfassungen, Tagung am 15. März Stuttgart, 33–42*
- Hafner, W. (1988): *Baumberger Kalk-Sandstein*. *Steinmetz und Bildhauer* 7, 21–24
- Herm, C., Pfefferkorn, S., Snelhage, R. (Hrsg.) (1998): *Historische Verfahren und Handelsmarken in der Steinkonservierung 1840 bis 1940. Denkmalpflege und Naturwissenschaft - Natursteinkonservierung II*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 9-26
- Hofbauer, W. K., Breuer, K., Sedlbauer, K.: *Algen, Flechten, Moose und Farne auf Fassaden*. Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH & co. KG, 383–396
- Holm, A., Krus M. (1998): Bestimmung des Transportkoeffizienten für die Weiterverteilung aus einfachen Trocknungsversuchen und rechnerischer Anpassung. *Restoration of Buildings and Monuments* 4 (1), 33–52
- Ibach, H. W. (1980): Die Dreifaltigkeitssäule in Lengfurt. *Bautenschutz und Bausanierung* 3 (3), 119–120

- Johansson, A., Janz, M., Silfwerbrand, J., Trägårdh, J. (2008): Long term performance of water repellent treatment: Water absorption tests of field objects in Stockholm. *Restoration of Buildings and Monuments* 14 (1), 39–47
- Jonas, E. C., McBride, E. F. (1977): Diagenesis of sandstone and shale: application to exploration for hydrocarbons. Dept. of Geol. Sciences, Univ. Texas at Austin Continuing Education Pub, (1). Continuing Education Program Number 1
- Keine, S., Schulte Holthausen, R., Raupach, M. (2019): Single-sided NMR as a non-destructive method for quality evaluation of hydrophobic treatments on natural stones. *Journal of Cultural Heritage* 36, 128–134, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2018.07.012>
- Kessler, D. W., Anderson, R. E. (1951): Stone exposure test wall. *Building Materials and Structures Report* 125; United States Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington 1951
- Kettelhack, C. (1993): Der Baumberger Sandstein am Dom zu Münster. *Der Dom zu Münster, 793 - 1945 - 1993. Denkmalpflege und Forschung in Westfalen, Band 26*, 323–333
- Kiesewetter, A., Materna, H. (1994): Natursteinkonservierung: Methoden und Gefahren. *Denkmalpflege in Sachsen-Anhalt* 2 (1), 19–27
- Klopfer, H. (1974): Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen, insbesondere in Baustoffen, Kunststoffen, Beschichtungen. Bau-Verlag, Wiesbaden und Berlin
- Klopfer, H. (1985): Lehrbuch der Bauphysik: Schall, Wärme, Feuchte, Licht, Brand. Teil 1 einer Baukonstruktionslehre. B. G. Teubner, Stuttgart
- Klopfer, H. (1994): Lehrbuch der Bauphysik: Schall, Wärme, Feuchte, Licht, Brand. 3. Aufl. Teubner, Stuttgart
- Knöfel, D. (1980): Ursachen der Natursteinverwitterung-Natursteinschäden an Bauwerken. *Bautenschutz und Bausanierung* 3 (2), 96–103
- Koch, R., Sobott, R. (2008): Sandsteine: Entstehung, Eigenschaften, Verwitterung, Konservierung, Restaurierung. *Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 59, 145–174
- Kraus, K. (1988): Verwitterung von Naturwerksteinen. *Bautenschutz und Bausanierung* 11 (5), 143–149
- Kraus, K., Auras, M. (1997): Ausgewählte Ergebnisse des BMFT-Forschungsprogrammes. *Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege 1997*, 717–740
- Krumbein, W. E., Gorbushina, A. A. (1995): On the interaction of water repellent treatments of building surfaces with organic pollution, micro-organisms and microbial communities. *Surface treatment of building materials with water repellent agents. Proceedings of the First International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft University of Technology. Faculty of Architecture, Delft 1995, 29-1-29-10
- Krus M. (1988): NMR-Messung des Eindringverhaltens von Hydrophobierungsmitteln in Naturstein und deren Einflüsse auf den kapillaren Feuchttransport. *Arbeitshefte des Sonderforschungsbereiches 315 „Erhalten historisch bedeutsamer Bauwerke“ – Baugefüge, Konstruktionen, Werkstoffe, Sonderheft, Universität Karlsruhe*, 1. Expertentreffen im Rahmen des WTZ-Abkommens, 12.-15. September 1988, Feuchteschutz bei historischen Mauerwerksbauten 1988, 37–40
- Krus M. (1995): Feuchttransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. *Theoretische Grundlagen und neue Messtechniken. Dissertation, Universität Stuttgart*
- Krus M., Kießl, K. (1992): NMR-Messung des kapillaren Eindringverhaltens von Wasser und Hydrophobierungsmitteln in porösen Gesteinen und Ableitung neuer Kapillartransport-Kenngrößen. *Wissenschaftliche Zeitschrift, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar* 38, 265–269
- Krus M., Holm, A., Schmidt, T. (1997): Ermittlung der Kapillartransportkoeffizienten mineralischer Baustoffe aus dem w-Wert. *Restoration of Buildings and Monuments* 3 (3), 219–234
- Künzel, H. M. (1994): Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten. *Dissertation, Universität Stuttgart*
- Luckat, S. (1977): Die Einwirkungen von Luftverunreinigung auf die Bausubstanz des Kölner Doms IV. *Kölner Domblatt, Köln*, 1977, 151–188
- Malaga, K., Müller, U. (2010): Validation of improvement of procedures for performance testing of anti-graffiti agents on concrete surfaces. *Proceedings of the Sixth International Conference on Concrete under Severe Conditions, Environment and Loading, Mérida, Mexico 2010*, 7–9
- Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2008): Superhydrophobic composite films produced on various substrates. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 24 (19), 11225–11232, <http://dx.doi.org/10.1021/la801817e>
- Manoudis, P. N., Tsakalof, A., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2009): Fabrication of superhydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface and Coatings Technology* 203 (10-11), 1322–1328, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.041>

- Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I. (2014): Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* 77 (2), 331–338, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.007>
- Marschner, H. (1984): Die Hydrophobierung von Bausteinen. *Natursteinkonservierung, Arbeitsheft 31. Internationales Kolloquium, München, 21./22. Mai 1984*, 119–141
- Mayer, H. (1998): Masonry protection with silanes, siloxanes and silicone resins. *Surface coatings international* 81 (2), 89–93
- McBride, E. F. (1963): A classification of common sandstones. *Journal of Sedimentary Research* 33 (3), 664–669
- Meng, B. (1996): Determination and interpretation of fractal properties of the sandstone pore system. *Materials and Structures* 29 (4), 195–205
- Meschede, D. (2004): *Gerthsen Physik. Vol. 22.* Springer, Berlin, Heidelberg
- Mirwald, P. W. (1986): Umweltbedingte Gesteinszerstörung untersucht mittels Freiland-Verwitterungsexperimenten. *Bautenschutz und Bausanierung* 1986, 24–27
- Mirwald, P. W., Zallmanzig, J. (1989): The influence of air-pollution on stone: a dose-response study on limestone (Baumberger Kalksandstein and Krensheimer Muschelkalk). *WFEO Techn. Congr. Conservation of Historical Monuments and the Role in Modern Society, Prag Proc.*, 1989, 128–152
- Mirwald, P. W., Brüggerhoff, S. (1995): Verwitterungsvorgänge an Kalksteinen unter mitteleuropäischen Klima- und Immissionsbedingungen – Ergebnisse aus Freilandexpositionsversuchen. *Geol. Paläontolog. Mitt. Innsbruck Band 20*, 207–220
- Moncrieff, A. (1976): The treatment of deteriorating stone with silicone resins: Interim report. *Studies in Conservation* 21 (4), 179–191
- Moreau, C., Vergès-Belmin, V., Leroux, L., Oriol, G., Fronteau, G., Barbin, V. (2008): Water-repellent and biocide treatments: assessment of the potential combinations. *Journal of Cultural Heritage* 9 (4), 394–400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2008.02.002>
- Mottershead, D., Lucas, G. (2000): The role of lichens in inhibiting erosion of a soluble rock. *The Lichenologist* 32 (6), 601–609, <http://dx.doi.org/10.1006/lich.2000.0300>
- Müller, G. (1964): *Methoden der Sediment-Untersuchung. Sediment-Petrologie, Teil 1.* E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, (Nägele u. Obermiller) Stuttgart
- Müller, T., Gerdes, A., Wittmann, F. H. (1993): Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung von Beton. F.H: Wittmann (Hrsg.), *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung Teil 1, Materials Science and Restoration Vol. 1 (Band 420)*, 476–492
- Munsell (1995): *Rock color chart. with genuine Munsell color chips. 8. print.* The Geological Society of America, Boulder, Colorado
- Nägele, E. (1985): Hydrophobierung von Baustoffen. *Theorie und Praxis. Bautenschutz und Bausanierung* 8 (4), 163–172
- Neisel, J., Riecken B. (1998): Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Steinschutzstoffen. *Jahresberichte Steinerfall-Steinkonservierung 1994-1996* 1998, 83–88
- Nichols, G. (2009): *Sedimentology and stratigraphy. 2. Aufl.* John Wiley & Sons Ltd, Chichester
- Nijland, T. G., Dubelaar, C. W., van Hees, R. P., van der Linden, T. J. M. (2003): Black weathering of Bentheim and Obernkirchen sandstone. *Heron* 48 (3), 179-195
- Ohta, N., Robertson, A. (2006): *Colorimetry: fundamentals and applications.* John Wiley & Sons
- Orlowsky, J., Braun, F., Groh, M. (2020): The influence of 30 years outdoor weathering on the durability of hydrophobic agents applied on Obernkirchener Sandstones. *Buildings* 10 (1), 1–18, <http://dx.doi.org/10.3390/buildings10010018>
- Perlo, J., Casanova, F., Blümich, B. (2005): Profiles with microscopic resolution by single-sided NMR. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif.: 1997)* 176 (1), 64–70, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2005.05.017>
- Pettijohn, F. J., Potter, P. E., Siever, R. (1972): *Sand and sandstone.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Pien, A., Vanhellemont, Y. (2003): A comparison of European test procedures for water-repellent products. *Restoration of Buildings and Monuments* 9 (1), 79–96
- Pinna, D., Salvadori, B., Galeotti, M. (2012): Monitoring the performance of innovative and traditional biocides mixed with consolidants and water-repellents for the prevention of biological growth on stone. *The Science of the total environment* 423, 132–141, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.012>
- Plehwé-Leisen, E. von (2005): Bewitterungsexperimente am Kölner Dom und ihre Bedeutung für die praktische Denkmalpflege. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 156 (1), 159–166

- Plehwé-Leisen, E. von, Warscheid, T., Leisen, H. (1996): Studies of long-term behaviour of conservation agents and microbiological contamination on twenty years exposed treated sandstone cubes. 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 Sept.-4 Oct. 1996: proceedings 1996, 1029–1037
- Plueddemann, E. P. (1982): Silane coupling agents. Plenum Press, New York
- Proietti, N., Capitani, D., Cozzolino, S., Valentini, M., Pedemonte, E., Princi, E., Vicini, S., Segre, A. L. (2006): In situ and frontal polymerization for the consolidation of porous stones: a unilateral NMR and magnetic resonance imaging study. *The journal of physical chemistry. B* 110 (47), 23719–23728, <http://dx.doi.org/10.1021/jp063219u>
- Proietti, N., Capitani, D., Di Tullio, V. (2014): Applications of nuclear magnetic resonance sensors to cultural heritage. *Sensors (Basel, Switzerland)* 14 (4), 6977–6997, <http://dx.doi.org/10.3390/s140406977>
- Proietti, N., Capitani, D., Di Tullio, V. (2018): Nuclear magnetic resonance, a powerful tool in cultural heritage. *Magnetochemistry* 4 (1), 1–22, <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry4010011>
- Quervain, F. de (1967): Technische Gesteinskunde. Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissenschaften, Mineralogisch-geotechnische Reihe, Band 1. 2. Aufl. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart
- Rau, H. (2015): Grundlagen der Elektronenspektroskopie: Theorie der Anregung und Deaktivierung von Molekülen. John Wiley & Sons
- Rehorn, C., Blümich, B. (2018): Cultural heritage studies with mobile NMR. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 57 (25), 7304–7312, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201713009>
- Rochow, E. G. (1948): The chemistry of silicones. *Scientific American* 179 (4), 50–53
- Rödder, K. M. (1987): Flüchtigkeit von Alkylsilan-Hydrophobiermitteln. *Bautenschutz und Bausanierung* 10 (4), 143–148
- Rossi Manaresi, R., Rattazzi, A., Toniolo, L. (1995): Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments: preprints of the international colloquium, 19-21 June in Rome, 225-244
- Roth, M. (1984): Siliconate, Siliconharze, Silane, Siloxane: Silicon-Bautenschutzmittel für die Oberflächenimprägnierung von mineralischen Baustoffen. *Kunststoffe im Bau* 19 (2), 71–74
- Roth, M. (1987): Möglichkeiten zur Erhöhung der Eindringtiefe von Imprägniermitteln. *Bautenschutz und Bausanierung* 10 (1), 9–13
- Roth, M. (1988): Das Wasseraugprofil einer Siliconimprägnierung. *Bautenschutz und Bausanierung* 11, 43–45
- Ruedrich, J., Bartelsen, T., Dohrmann, R., Siegesmund, S. (2011): Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environmental Earth Sciences* 63 (7-8), 1545–1564, <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-010-0767-0>
- Sassoni, E., Franzoni, E., Pigino, B., Scherer, G. W., Naidu, S. (2013): Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant. *Journal of Cultural Heritage* 14 (3), e103-e108, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.029>
- Sassoni, E., Naidu, S., Scherer, G. W. (2011): The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *Journal of Cultural Heritage* 12 (4), 346–355, <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.005>
- Schanda, J. (2007): Colorimetry: understanding the CIE system. John Wiley & Sons
- Schober, G., Kort, H., van Balen, K., van Bronswijk, J. (1995): Biological attack on masonry. *Restoration of Buildings and Monuments* 1 (3), 193–210
- Scholten, D., Kraus, K., Knöfel, D. (1991): Die Verwitterung des Baumberger Sandsteins am Xantener Dom. *Bautenschutz und Bausanierung* 14 (3), 40–44
- Sharma, S., Casanova, F., Wache, W., Segre, A., Blümich, B. (2003): Analysis of historical porous building materials by the NMR-MOUSE®. *Magnetic Resonance Imaging* 21 (3-4), 249–255, [http://dx.doi.org/10.1016/S0730-725X\(03\)00132-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0730-725X(03)00132-2)
- Siedel, H., Siegesmund, S. (2014): Characterization of stone deterioration on buildings. In: Siegesmund, S., Snethlage R. (Hrsg.): *Stone in architecture. Properties, Durability*. Springer, 349–414
- Siegesmund, S., Snethlage R. (Hrsg.) (2014): *Stone in architecture. Properties, Durability*. Springer
- Snethlage, R. (1984): Zum Kenntnisstand von Verwitterungsvorgängen in Natursteinen. *Natursteinkonservierung, Arbeitsheft 31. Internationales Kolloquium, München, 21./22. Mai 1984*, 20–27
- Snethlage, R. (2014): Stone conservation. In: Siegesmund, S., Snethlage R. (Hrsg.): *Stone in Architecture. Properties, Durability*. Springer, 415–550, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-45155-3>

- Snethlage, R., Wendler, E. (1986): Messungen zur Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen an Sandsteingebäuden. *Bautenschutz und Bausanierung Sonderausgabe* (1), 16–19
- Snethlage, R., Wendler, E. (2010): Chemical conservation of stone structures. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley, Chichester, 223–248, [http://dx.doi.org/10.1002/14356007.d06\\_d01](http://dx.doi.org/10.1002/14356007.d06_d01)
- Stadlbauer, E., Lotzmann, S., Meng, B., Rösch, H., Wendler, E. (1996): On the effectiveness of stone conservation after 20 years of exposure - case study at Clemenswerth Castle / NW Germany. 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 Sept.-4 Oct. 1996: proceedings 1996, 1285–1296
- Statistisches Bundesamt (2018): Spartenbericht Baukultur, Denkmalschutz und Denkmalpflege. *Bildung und Kultur* 2018, 1–70
- Steiger, M., Dannecker, W. (1994): Determination of wet and dry deposition of atmospheric pollutants on building stones by field exposure experiments. III International Symposium on the conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Venice, 22-25 guigno 1994, 171–177
- Stoppek-Langner, K., Grobe, J. (1998): Spektroskopische Analyseverfahren -Vermittler zwischen Entwicklung und Anwendung von siliciumorganischen Steinschutzstoffen. *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung* 1994-1996, 11–22
- Stück, H., Koch, R., Siegesmund, S. (2013): Petrographical and petrophysical properties of sandstones: statistical analysis as an approach to predict material behaviour and construction suitability. *Environmental Earth Sciences* 69 (4), 1299–1332, <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-012-2008-1>
- Tucker, M. E. (1985): Einführung in die Sedimentpetrologie. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Tucker, M. E. (2003): *Sedimentary rocks in the field*. 3. Aufl. John Wiley & Sons Ltd, Chichester
- Vandevoorde, D., Cnudde, V., Dewanckele, J., Brabant, L., Bouw, M. de, Meynen, V., Verhaeven, E. (2013): Validation of in situ applicable measuring techniques for analysis of the water adsorption by stone. *Procedia Chemistry* 8, 317–327, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.039>
- Visser, H., Mirwald, P. W. (1998): Baumberger Kalksandstein - Materialeigenschaften und Schadenspotential in Die Steinskulpturen am Zentralbau des Jagdschlusses Clemenswerth/Emsland - Ihre Gefährdung durch Umwelteinflüsse und die Entwicklung einer langfristigen Erhaltungsstrategie, *Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen* 15, 26-45
- Washburn, E. W. (1921): The Dynamics of capillary flow. *Washburn. The Physical Review* 17 (3), 273–283
- Weber, H. (1985): *Steinkonservierung, Leitfaden zur Konservierung und Restaurierung von Natursteinen*. Bd. 59. 3. Aufl. expert verlag, Sindelfingen
- Weber, H. (1986): *Steinzerfall und Steinkonservierung in Deutschland, Teil 1: Ursachen der Natursteinzerstörung*. *Bausubstanz* 5/86, 84–88
- Weber, H. (1987): *Steinkonservierung in Deutschland. Historische Aspekte und Stand der Technik unter besonderer Berücksichtigung des BMFT-Forschungsprojektes über den Steinzerfall in Deutschland*. *Bautenschutz und Bausanierung* 10 (1), 6–8
- Wendler, E. (1995): Treatment of porous building material with water repellent agents-risk or protection? Case studies on efficiency and durability. *Proceedings of the First International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft University of Technology. Faculty of Architecture, Delft 1995, 25-1-25-11
- Wendler, E., Snethlage, R. (1988): Durability of hydrophobing treatments on natural stone buildings. The engineering geology of ancient works, monuments and historical sites: preservation and protection, proceedings of an international symposium organized by the Greek National Group of IAEG, Athens, 19-23 September 1988, Vol. 2, 945-951
- Wendler, E., Sattler, L. (1989): Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Steinkonservierungen mit siliziumorganischen Stoffen. *Bautenschutz und Bausanierung* 12 (5), 70–75
- Wendler, E., Hilbert, G. (2006): Schalenbildung bei Naturstein: Mechanismen ihrer Entstehung sowie Möglichkeiten und Grenzen der Konsolidierung. *Praxisorientierte Forschung in der Denkmalpflege: 10 Jahre IDK; Beiträge der Fachtagung am 19. September 2006 in Halle (Saale) anlässlich des 10-jährigen Jubiläums vom Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmalen in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.*, 75-82
- Wendler, E., Grassegger-Schön, G. (2014): Chemie der Steinfestigung mit Kieselsäureestern, Reaktionen bei Erhärtung, Anwendung und Modifizierung. In: Patitz, G., Grassegger-Schön, G., Wölbart, O. (Hrsg.): *Natursteinbauwerke: Untersuchen - Bewerten – Instandsetzen*. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 209–218
- Wheeler, G. (2005): Alkoxysilanes and the consolidation of stone. *The Getty Conservation Institute*. Getty Publications, Los Angeles
- Winkler, E. M. (1987): Weathering and weathering rates of natural stone. *Environmental Geology and Water Sciences* 9 (2), 85–92

- 
- Witte, E. de, Clercq, H. de, Bruyn, R. de, Pien, A. (1996): Systematic testing of water repellent agents. *Restoration of Buildings and Monuments* 2/1996, 5-1-5-10
- Wittmann, F. H., Prim, P. (1983): Mesures de l'effet consolidant d'un produit de traitement. *Matériaux et Construction* 16 (4), 235–242
- Wittmann, F. H., Müller, T. (1996): Beständigkeit einer Hydrophobierung, Ergebnisse einer Bestandsaufnahme. Forschungsauftrag 85/90 und 85/92; Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, Institut für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion. Schriftenreihe des Eidgenössischen Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement, Bundesamt für Strassenbau 1996, 523
- Wittmann, F. H., Meier, S. J. (2004): Empfehlungen für die Praxis. *Restoration of Buildings and Monuments* 10 (4), 387–416
- Wolter, H. (1989): Eigenschaften und Anwendungsgebiete von siliciumorganischen Verbindungen bei der Hydrophobierung und Verfestigung von mineralischen Baustoffen. *Bautenschutz und Bausanierung* 12, 9–14
- WTA (2010): Hydrophobierende Imprägnierung von mineralischen Baustoffen. Merkblatt 3-17/D:2010-06. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart
- WTA (2020): Sanierputzsysteme. Merkblatt 2-9/D:2020-03. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart
- Zappia, G., Sabbioni, C., Riontino, C., Gobbi, G., Favoni, O. (1998): Exposure tests of building materials in urban atmosphere. *Science of the Total Environment* 224 (1-3), 235–244
-

## 9 Anhang

Tab. 9-1: Ausführliche Tabelle zu den verwendeten Hydrophobierungsmitteln, deren Zusammensetzung und Wirkstoffkonzentration.

Kennnummer	Konservierungs- mittelgruppe	Wirkstoffgehalt [%]	Bestandteile
01	Silan	40	34 M-% Propyltrimethoxysilan, 5 M-% Octyltrimethoxysilan, 1 M-% Tetrabutylorthotitanat, 60 M-% Ethanol
02	Silan	40	35 M-% Iso-Butyltrimethoxysilan, 5 M-% Tetrabutylorthotitanat, 60 M-% Ethanol
03	Silan + KSE	40	20 M-% Iso-Butyltrimethoxysilan, 20 M-% Tetraethoxysilanhydrolysat, 60 M-% Ethanol
04	Silan + KSE	40	20 M-% Iso-Butyltrimethoxysilan, 20 M-% Tetraethoxysilan, 1 M-% Tetrabutylorthotitanat, 60 M-% Ethanol
05	Siloxan + KSE	75	75 M-% Tetraethoxysilan und niedermolekulares Methylethoxysiloxan, Ethanol und Benzin (aromatenfrei)
06	Siloxan	7.5	7.5 M-% niedermolekulares Methylethoxysiloxan, Benzin (aromatenfrei)
07	Siloxan	6.7	6.7 M-% oligomeres Methylethoxysiloxan, White Spirit, geringere Mengen Sn-Katalysator
08	Silikonharz	5	5 M-% Methyl- bzw. Isooctyl-Siliconharz, Solvent Naphtha, Diacetonalcohol
09	Siloxan	6.7	6.7 M-% oligomeres Methyl- bzw. Isooctylmethoxysiloxan, White Spirit, geringere Mengen Sn-Katalysator
10	Siloxan + KSE	8.3	8.3 M-% Gemisch oligomeres Methyl- bzw. Isooctylmethoxysiloxan mit Kieselsäureester (Festiger), White Spirit, geringere Mengen Sn-Katalysator
11	Silikonharz	8	8 M-% polymeres methoxyfunktionelles Methylsiloxan, Testbenzin (Siedebereich 140-160°C)

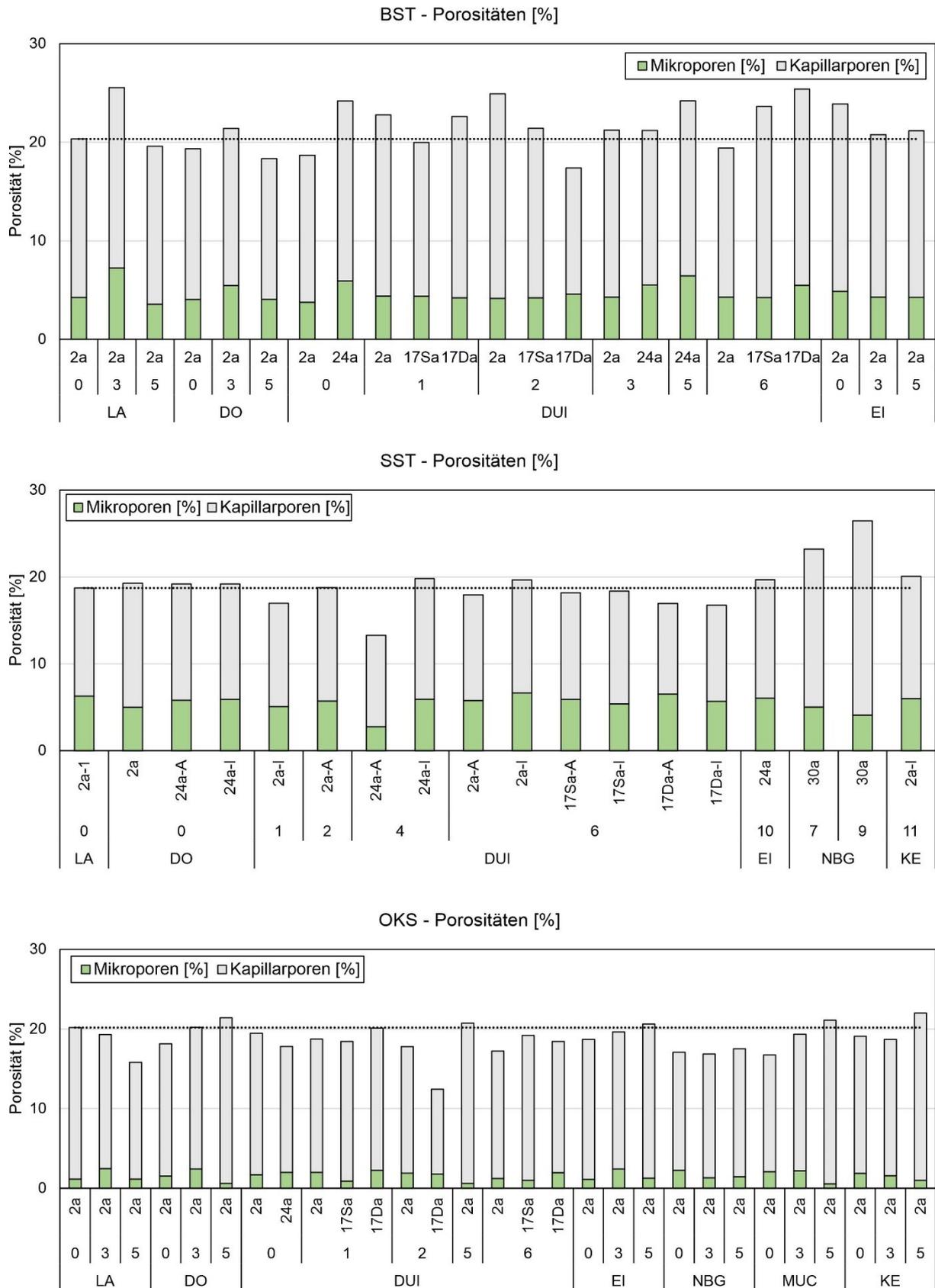


Abb. 9-1: Darstellung der sich aus Mikroporen und Kapillarporen ergebenden Gesamtporosität für unbehandelte und behandelte BST, SST und OKS Proben, exponiert an den unterschiedlichen Standorten in NRW und BAY.

Tab. 9-2: Zusammenfassung der aus den Quecksilberdruck-Messungen erhaltenen Resultate für ausgewählte BST, SST und OKS Proben.

Steinart	Mittel	Ort	Jahr	Gesamtporosität [%]	Mikroporen [%]	Kapillarporen [%]	Totales kumulatives Volumen [mm <sup>3</sup> /g]	Totale spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Durchschnitt. Porenradius [µm]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]
BST	0	Lager	2a	20.3	4.3	16.1	93.54	3.60	0.5	2.17	2.73
	3		2a	25.5	7.3	18.3	128.38	5.01	0.5	1.99	2.67
	5		2a	19.6	3.6	16.0	89.14	2.53	0.5	2.20	2.73
	0	Dortmund	2a	19.3	4.0	15.3	96.26	4.03	0.5	2.01	2.49
	3		2a	21.4	5.5	15.9	107.56	4.80	0.4	1.99	2.53
	5		2a	18.3	4.1	14.3	92.52	3.53	0.4	1.98	2.43
	0	Duisburg	2a	18.7	3.8	14.9	93.55	4.33	0.5	2.00	2.46
	1		24a	24.2	5.9	18.3	123.80	4.12	0.5	1.95	2.58
			2a	22.8	4.4	18.4	109.32	3.37	0.5	2.08	2.70
			17Sa	20.0	4.4	15.6	99.78	3.79	0.3	2.00	2.50
	2		17Da	22.6	4.2	18.4	114.45	3.16	0.3	1.98	2.55
			2a	24.9	4.2	20.8	118.03	3.89	0.6	2.11	2.81
		17Sa	21.4	4.2	17.2	108.22	4.52	0.5	1.98	2.52	
	3	17Da	17.4	4.6	12.8	83.90	3.33	0.4	2.07	2.51	
		2a	21.2	4.3	16.9	99.72	3.42	0.4	2.13	2.70	
		24a	21.2	5.5	15.7	110.26	3.90	0.4	1.92	2.44	
	5	24a	24.2	6.4	17.8	116.83	3.80	0.5	2.07	2.73	
		2a	19.4	4.3	15.1	94.58	3.82	0.4	2.05	2.55	
17Sa		23.6	4.2	19.4	113.46	3.67	0.4	2.08	2.73		
6	17Da	25.4	5.5	19.9	138.78	4.21	0.6	1.83	2.45		
	2a	23.9	4.9	19.0	112.98	4.22	0.5	2.12	2.78		
	2a	20.8	4.3	16.5	102.62	3.56	0.5	2.02	2.55		
15	Eifel	2a	21.2	4.3	16.9	104.49	4.53	0.4	2.03	2.57	
SST	0	Lager	2a-1	18.72	6.3	12.4	87.13	3.80	4.1	2.15	2.64
			2a-2	16.70	5.4	11.3	78.91	3.63	4.2	2.12	2.54
			2a-3	19.03	5.4	13.6	91.07	3.86	4.9	2.09	2.58
	0	Dortmund	2a	19.28	5.0	14.3	92.67	3.19	5.0	2.08	2.58
			24a-A	19.19	5.8	13.4	99.63	3.70	3.4	1.93	2.38
			24a-I	19.19	5.9	13.3	91.51	3.55	5.0	2.10	2.60
	1	Duisburg	2a-I	16.96	5.1	11.9	82.43	3.35	4.1	2.06	2.48
	2		2a-A	18.77	5.7	13.0	83.47	3.27	4.0	2.25	2.77
			24a-A	13.29	2.8	10.5	62.40	1.85	4.0	2.13	2.46
	4		24a-I	19.81	5.9	13.9	92.75	3.79	1.9	2.14	2.66
			2a-A	17.95	5.8	12.2	81.27	3.48	3.9	2.21	2.69
	6		2a-I	19.67	6.6	13.0	91.52	3.76	4.1	2.15	2.68
		17Sa-A	18.17	5.9	12.3	83.66	3.71	4.1	2.17	2.65	
		17Sa-I	18.36	5.4	13.0	88.12	3.47	4.0	2.08	2.55	
		17Da-A	16.95	6.5	10.4	78.74	4.17	3.5	2.15	2.59	
	10	Eifel	17Da-I	16.75	5.7	11.1	83.39	4.02	4.1	2.01	2.41
			24a-A	19.68	6.0	13.6	93.03	3.51	4.1	2.12	2.63
			30a	23.20	5.0	18.2	114.78	3.42	4.8	2.02	2.63
7	Nürnberg	30a	26.47	4.1	22.4	141.58	3.02	7.3	1.87	2.54	
9	Kempten	2a-I	20.08	6.0	14.1	90.53	3.45	4.9	2.22	2.77	
11		2a-1	20.18	1.2	19.0	93.24	0.85	3.4	2.16	2.71	
OKS	0	Lager	2a-2	20.48	2.2	18.3	98.09	1.96	4.1	2.09	2.63
			2a	19.30	2.5	16.8	90.60	1.70	2.3	2.10	2.60
			2a	15.83	1.2	14.7	75.35	0.96	2.3	2.10	2.50
	0	Dortmund	2a	18.14	1.6	16.6	85.96	1.87	2.8	2.11	2.58
	3		2a	20.20	2.4	17.8	92.70	1.60	2.7	2.20	2.70
			2a	21.41	0.6	20.8	96.68	1.06	4.1	2.21	2.82
	0		2a	19.45	1.7	17.8	91.89	1.63	3.4	2.12	2.63
			24a	17.83	2.0	15.8	83.44	1.68	2.6	2.14	2.60
			2a	18.73	2.0	16.7	84.17	1.78	3.2	2.23	2.74
	1	Duisburg	17Sa	18.45	0.9	17.5	87.20	1.15	3.4	2.12	2.59
			17Da-A	20.10	2.3	17.8	92.40	1.60	2.3	2.20	2.70
			2a	17.80	1.9	15.9	84.10	1.30	2.5	2.10	2.60
	2	Duisburg	17Da-A	12.44	1.8	10.7	61.80	1.49	1.3	2.01	2.30
			2a	20.73	0.6	20.1	100.75	1.17	8.7	2.06	2.60
			2a-1	17.23	1.2	16.0	80.46	1.26	1.9	2.14	2.59
	6	Duisburg	2a-2	14.50	1.9	12.6	67.72	1.30	2.3	2.14	2.50
			17Sa	19.19	1.0	18.2	86.82	1.10	2.3	2.21	2.73
			17Da-A	18.44	2.0	16.5	87.20	1.72	2.3	2.11	2.59
0	Eifel	2a	18.69	1.1	17.6	86.67	1.38	2.8	2.16	2.65	
3		2a	19.64	2.4	17.2	92.67	1.65	2.3	2.12	2.64	
5		2a	20.61	1.3	19.3	98.34	1.26	2.8	2.10	2.64	
0	Nürnberg	2a	17.07	2.2	14.8	81.13	1.83	2.8	2.10	2.54	
3		2a	16.87	1.3	15.5	78.40	1.50	2.7	2.15	2.59	
5		2a	17.51	1.5	16.1	86.39	1.59	2.8	2.03	2.46	
0	München	2a	16.75	2.1	14.7	81.91	1.81	3.1	2.05	2.46	
3		2a	19.34	2.2	17.1	91.29	1.47	2.7	2.12	2.63	
5		2a	21.11	0.6	20.5	97.23	1.62	4.1	2.17	2.75	
0	Kempten	2a	19.09	1.9	17.2	88.76	1.80	3.8	2.15	2.66	
3		2a	18.68	1.6	17.1	82.76	1.13	2.7	2.26	2.78	
5		2a	22.00	1.0	21.0	100.65	1.08	2.8	2.19	2.80	

Tab. 9-3: Ergebnisse aus photometrischer Salzanalyse und XRD-Analyse für ausgewählte BST Proben.

Mittel	Ort	Jahr	Photometrie			XRD- Analyse
			Sulfate MW [%]	Chloride MW [%]	Nitrate MW [%]	
0	Lager	2a	0.0	0.0	0.0	-
		30a	0.0	0.0	0.0	-
3		2a	0.0	0.0	0.0	-
30a		0.0	0.0	0.0	-	
5		2a	0.0	0.0	0.0	-
30a		0.0	0.0	0.0	-	
0	Dortmund	2a	0.2	0.0	0.0	-
24a		3.0	0.0	0.0	Gips (CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	
3		2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		2.6	0.0	0.0	Gips	
5		2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		1.0	0.0	0.0	Gips	
0	Duisburg	2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		2.4	0.0	0.0	Gips	
1		2a	0.2	0.0	0.0	-
17Sa		0.1	0.0	0.0	-	
17Da		3.0	0.0	0.0	Gips	
2		2a	0.0	0.0	0.0	-
17Sa		0.0	0.0	0.0	-	
17Da		1.4	0.0	0.0	Gips	
3		2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		2.3	0.0	0.0	Gips	
5		24a	0.9	0.0	0.0	Gips
6		2a	0.0	0.0	0.0	-
17Sa		0.1	0.0	0.0	-	
17Da		1.9	0.0	0.0	Gips	
15		24a	-	-	-	Gips, Bloedit (Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) 2·4H <sub>2</sub> O)
0	Eifel	2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		1.1	0.0	0.0	Gips	
3		2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		0.1	0.0	0.0	-	
5		2a	0.0	0.0	0.0	-
24a		0.0	0.0	0.0	-	

Klassifikation	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>
gering	<0,2 %	<0,5%	<0,1%
mittel	0,2-0,5 %	0,5-1,5%	0,1-0,3 %
hoch	>0,5 %	>1,5%	>0,3%

\* nach WTA-Merkblatt 2-9/D:2020-03

Tab. 9-4: Ergebnisse aus photometrischer Salzanalyse und XRD-Analyse für ausgewählte SST Proben.

Mittel	Ort	Jahr	Photometrie			XRD- Analyse
			Sulfate MW [%]	Chloride MW [%]	Nitrate MW [%]	
0	Lager	2a-A	0.0	0.0	0.0	Kaliumsulfat, Burkeit(Na <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(CO <sub>3</sub> ,SO <sub>4</sub> ))
0	Dortmund	2a	-	-	-	Burkeit, Bloedit (Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) 2·4H <sub>2</sub> O), Syngenit (K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) 2·H <sub>2</sub> O)
		24a-A	-	-	-	Arcanit (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), Nesquehonit (MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O)
		24a-l	-	-	-	Kaliumsulfat, Kaliumnitrat
1	Dortmund	24a	-	-	-	Natriumnitrat, Gwihabait ((NH <sub>4</sub> ,K)[NO <sub>3</sub> ]), Kaliumsulfat
10		24a	-	-	-	Natriumnitrat, Gips, Nesquehonit
0	Duisburg	24a	-	-	-	Gips
1		2a	-	-	-	Polyhalit, Bloedit, Arcanit, Nesquehonit
2		2a	-	-	-	Burkeit, Nesquehonit, Bloedit
3		24a	-	-	-	Gips, Arcanit, Nesquehonit
4		24a-A	0.6	0.0	0.0	Bloedit, Nesquehonit, Burkeit, Gwihabait
6		24a-l	-	-	-	Gwihabait, Bloedit
		2a	-	-	-	Nesquehonit , Arcanit, Urea
		17Sa-A	-	-	-	Polyhalit, Burkeit, Bloedit
		17Sa-l	-	-	-	Burkeit, Nesquehonit, Bloedit
		17Da-A	-	-	-	Urea, Gwihabait, Bloedit
9		Duisburg	17Da-l	-	-	-
24a	0.4		0.0	0.0	Gips, Natriumnitrat, Burkeit	
10	Duisburg	24a	-	-	-	Natriumnitrat, Gips, Bassanit (CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O), Bloedit
15		24a	-	-	-	Bloedit, Burkeit, Gwihabait
3	Eifel	24a	-	-	-	Gips, Gwihabait
6		24a	-	-	-	Gips, Ammoniumdihydrogenphosphat (NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )
9		24a	-	-	-	Gips, Bloedit, (Scheibe: NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )
10		24a	-	-	-	Bassanit, Bloedit
7	Nürnberg	30a	0.2	0.0	0.0	Bloedit
8		30a	-	-	-	Nesquehonit, Bloedit, Gwihabait, Kalicinit (KHCO <sub>3</sub> )
9		30a	0.6	0.0	0.1	Gips, Bloedit, Arcanit
15		30a	-	-	-	Gips, Gwihabait
7	Kempen	30a	-	-	-	Natriumnitrat, Nequehonit, Gwihabait, Bassanit
8		30a	-	-	-	Natriumnitrat, Gwihabait, Gips
9		30a	-	-	-	Gips, Bloedit
11		2a	-	-	-	Gwihabait

Tab. 9-5: Ergebnisse aus photometrischer Salzanalyse und XRD-Analyse für ausgewählte OKS Proben.

Mittel	Ort	Jahr	Photometrie			XRD- Analyse
			Sulfate MW [%]	Chloride MW [%]	Nitrate MW [%]	
0	Lager	2a	0.0	0.0	0.0	-
6	Duisburg	2a	0.0	0.0	0.0	-
		17Da-A	0.0	0.0	0.0	-
		17Da-I	0.0	0.0	0.0	-

Tab. 9-6: Ergebnisse der Amplitudenzonierung für BST, für eine Messtiefe von 200 µm und 600 µm.

NMR <sub>AZ</sub> - Baumberger Sandstein							
Ort	Mittel	Jahr	Messtiefe µm	Amplitude [a.u.]	Wasser [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad [%]	Amplitude > 0.1 [min]
Lager	0	2a	<b>600</b>	0.33	2.63	0	1.5
	3	2a	200	0.07	0.07	97	unter GW
	5	2a	<b>600</b>	0.04	0.04	98	unter GW
		30a	<b>600</b>	0.04	0.07	98	unter GW
	6	2a	<b>600</b>	0.04	0.06	98	unter GW
	11	2a	200	0.04	0.06	98	unter GW
Dortmund	0	2a	200	0.34	1.97	25	1.1
		24a	<b>600</b>	0.34	1.61	39	1.8
	3	2a	200	0.08	0.20	92	unter GW
		24a	<b>600</b>	0.05	0.23	91	unter GW
	5	2a	200	0.08	0.11	96	unter GW
		24a	<b>600</b>	0.03	0.16	94	unter GW
	6	2a	<b>600</b>	0.19	0.45	83	17.7
		24a	<b>600</b>	0.18	0.28	89	2.9
	11	2a	200	0.06	0.10	96	unter GW
15	2a	200	0.34	1.98	25	1.1	
Duisburg	0	2a	200	0.33	1.73	34	1.3
		2a	200	0.06	0.09	97	unter GW
	1	17Sa	<b>600</b>	0.06	0.16	94	unter GW
		2a	200	0.08	0.09	97	unter GW
	2	17Sa	<b>600</b>	0.12	0.21	92	35.6
		2a	200	0.06	0.14	95	unter GW
	6	2a	<b>600</b>	0.21	0.36	86	13.9
		17Sa	<b>600</b>	0.39	0.66	75	1.5
	11	2a	200	0.06	0.09	97	unter GW
15	2a	200	0.35	2.66	-1	1.6	
Eifel	1	24a	<b>600</b>	0.04	0.12	95	unter GW
	3	2a	200	0.16	0.15	94	13.6
	5	2a	200	0.08	0.11	96	unter GW
	6	2a	200	0.09	0.18	93	unter GW
	8	24a	<b>600</b>	0.07	0.39	85	unter GW
	11	2a	200	0.08	0.12	95	unter GW
	15	2a	200	0.27	1.47	44	3.5

Tab. 9-7: Ergebnisse der Amplituden zonierung für SST, für eine Messtiefe von 600 µm.

NMR <sub>AZ</sub> - Schleier ether Sandstein						
Ort	Mittel	Jahr	Amplitude [a.u.]	Wasser [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad [%]	Amplitude > 0.05 [min]
Lager	0	2a	0.21	2.37	0	0.7
	1	2a	0.04	0.08	97	unter GW
	2	2a	0.03	0.07	97	unter GW
	3	2a	0.03	0.06	97	unter GW
	5	2a	0.02	0.05	98	unter GW
	6	2a	0.09	0.20	92	10.4
	7	2a	0.05	0.06	97	unter GW
	11	2a	0.03	0.07	97	unter GW
Dortmund	0	2a	0.19	1.14	52	1.8
	1	2a	0.02	0.12	95	unter GW
	3	2a	0.03	0.08	97	unter GW
		24a	0.04	0.15	94	unter GW
	5	2a	0.03	0.08	97	unter GW
		24a	0.03	0.14	94	unter GW
	6	2a	0.04	0.10	96	unter GW
	7	2a	0.11	0.25	89	6.5
	8	2a	0.13	0.21	91	11.6
	9	2a	0.13	0.30	87	8.6
11	2a	0.03	0.10	96	unter GW	
Duisburg	0	2a	0.20	1.48	38	2.3
		24a	0.13	0.30	87	12.7
	1	2a	0.03	0.09	96	unter GW
		17Sa	0.09	0.18	92	16.8
	2	2a	0.04	0.09	96	unter GW
		17Sa	0.12	0.22	91	7.5
	3	2a	0.02	0.08	97	unter GW
	5	2a	0.03	0.09	96	unter GW
	6	2a	0.10	0.22	91	18.2
		17Sa	0.14	0.20	92	2.7
		17Da	0.10	0.18	93	19.3
11	2a	0.02	0.11	95	unter GW	
Eifel	3	2a	0.10	0.19	92	14.4
	7	2a	0.08	0.13	95	26.1
	8	24a	0.10	0.20	92	11.4
	9	2a	0.10	0.17	93	32.9
Nürnberg	2	2a	0.05	0.10	96	unter GW
	6	30a	0.22	0.56	76	3.1
Kempten	2	2a	0.03	0.08	97	unter GW
	6	2a	0.09	0.23	90	16.1
	7	2a	0.04	0.08	97	unter GW
	10	2a	0.09	0.15	94	17.7

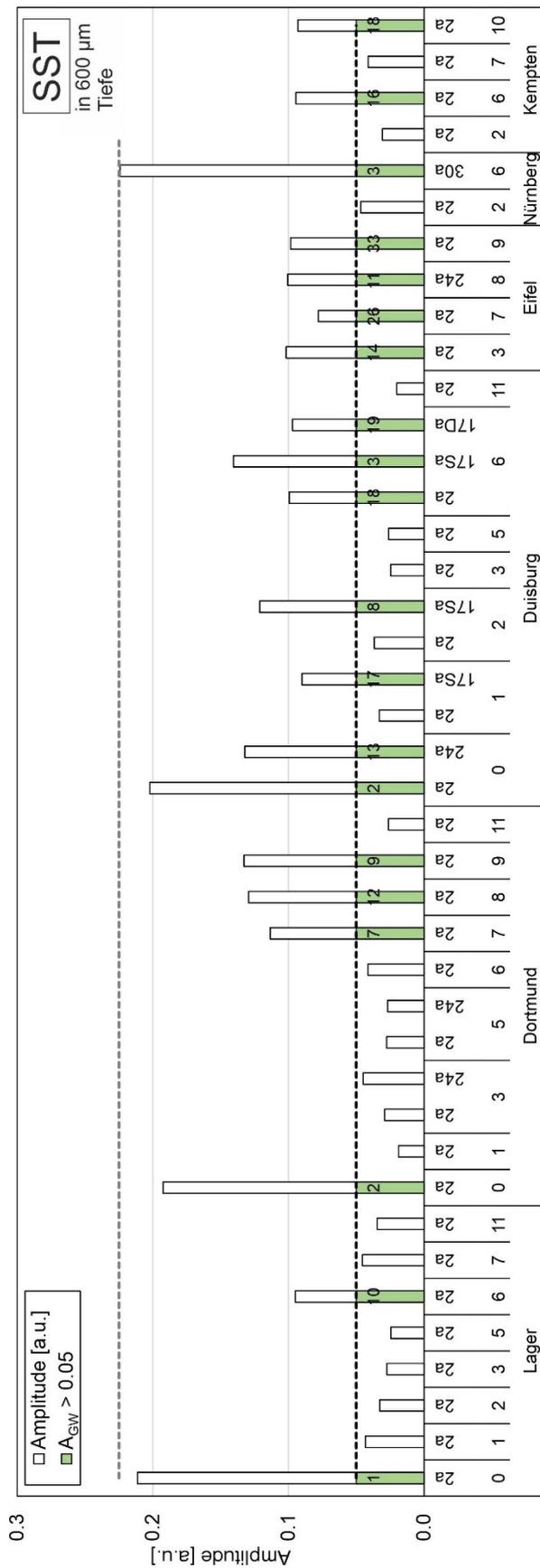


Abb. 9-2: Zunahme der Wasserintensität für unbehandelte und behandelte SST Proben, gemessen in einer Gesteinstiefe von 600 µm. Angezeigt werden der Amplitudenwert nach 90 min Messzeit sowie der Zeitpunkt, ab dem der Amplitudengrenzwert  $A_{GW} = 0.05$  überschritten wird (grüne Markierung mit Zeitangabe in [min]). Gestrichelte Linie bei  $A = 0.3$ : MIN-Grenzwert wassergesättigter SST Proben.

Tab. 9-8: Ergebnisse der Amplitudenzonierung für OKS, für eine Messtiefe von 600 µm.

NMR <sub>AZ</sub> - Oberrkirchener Sandstein						
Ort	Mittel	Jahr	Amplitude [a.u.]	Wasser [kg/m <sup>2</sup> ]	Schutzgrad [%]	Amplitude > 0.05 [min]
Lager	0	2a	0.16	1.89	0	2.9
	1	2a	0.02	0.03	98	unter GW
	3	2a	0.02	0.03	98	unter GW
	5	2a	0.01	0.02	99	unter GW
	6	2a	0.01	0.02	99	unter GW
	11	2a	0.01	0.03	98	unter GW
Dortmund	0	2a	0.16	1.32	30	3.2
		24a	0.15	0.54	71	3.8
	3	2a	0.02	0.11	94	unter GW
		24a	0.09	0.17	91	3.9
	5	2a	0.02	0.08	96	unter GW
		24a	0.04	0.18	91	unter GW
	6	2a	0.01	0.05	97	unter GW
		24a	0.01	0.10	95	unter GW
	11	2a	0.01	0.07	96	unter GW
		24a	0.01	0.20	89	unter GW
15	2a	0.15	1.24	34	5.3	
Duisburg	0	2a	0.13	0.97	49	8.9
		24a	0.06	0.66	65	73.7
	1	2a	0.02	0.05	97	unter GW
		17Sa	0.03	0.08	96	unter GW
		17Da	0.01	0.12	93	unter GW
	2	2a	0.09	0.23	88	5.1
		17Sa	0.06	0.10	95	27.8
		17Da	0.07	0.19	90	14.4
	3	24a	0.19	0.17	91	2.0
	5	2a	0.02	0.09	95	unter GW
		24a	0.06	0.13	93	29.4
	6	2a	0.02	0.04	98	unter GW
		17Sa	0.02	0.07	96	unter GW
		17Da	0.02	0.17	91	unter GW
	9	24a	0.19	0.28	85	3.0
	11	2a	0.01	0.05	97	unter GW
15	2a	0.17	1.43	24	4.3	
Eifel	0	2a	0.15	0.90	52	2.7
		2a	0.02	0.07	96	unter GW
	1	17Sa	0.08	0.10	95	5.2
		17Da	0.06	0.20	90	35.7
		2a	0.19	1.14	40	1.2
	2	17Da	0.23	0.18	90	1.7
		17Sa	0.13	0.31	83	6.0
		2a	0.11	0.54	71	5.8
	3	24a	0.02	0.12	94	unter GW
		2a	0.02	0.09	95	unter GW
	5	24a	0.12	0.16	92	7.6
	6	2a	0.01	0.05	97	unter GW
	11	2a	0.01	0.07	96	unter GW
	15	2a	0.13	0.65	66	3.8
Nürnberg	0	2a	0.18	1.59	16	1.3
	3	2a	0.08	0.28	85	21.8
	5	2a	0.01	0.09	95	unter GW
	6	2a	0.01	0.03	98	unter GW
	11	2a	0.01	0.04	98	unter GW
	15	2a	0.18	1.47	22	2.5
München	0	2a	0.19	1.49	21	1.3
	3	2a	0.18	1.46	23	2.1
	5	2a	0.02	0.06	97	unter GW
	6	2a	0.01	0.03	98	unter GW
	11	2a	0.01	0.03	98	unter GW
15	2a	0.18	1.31	31	1.5	
Kempten	0	2a	0.16	0.81	57	2.3
	3	2a	0.02	0.07	96	unter GW
	5	2a	0.01	0.07	96	unter GW
	6	2a	0.01	0.03	98	unter GW
	11	2a	0.01	0.06	97	unter GW
15	2a	0.17	0.86	54	3.5	

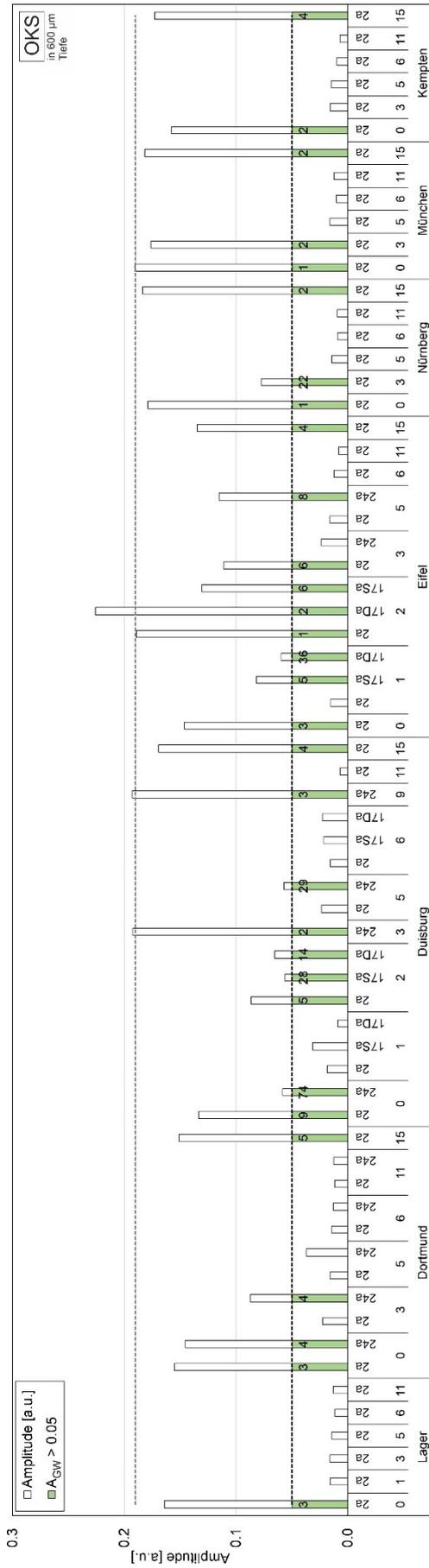


Abb. 9-3: Zunahme der Wasserintensität (Amplitude) für unbehandelte und behandelte OKS Proben, gemessen in einer Gesteinstiefe von 600 µm ( $A_{GW}$ : 0.05).

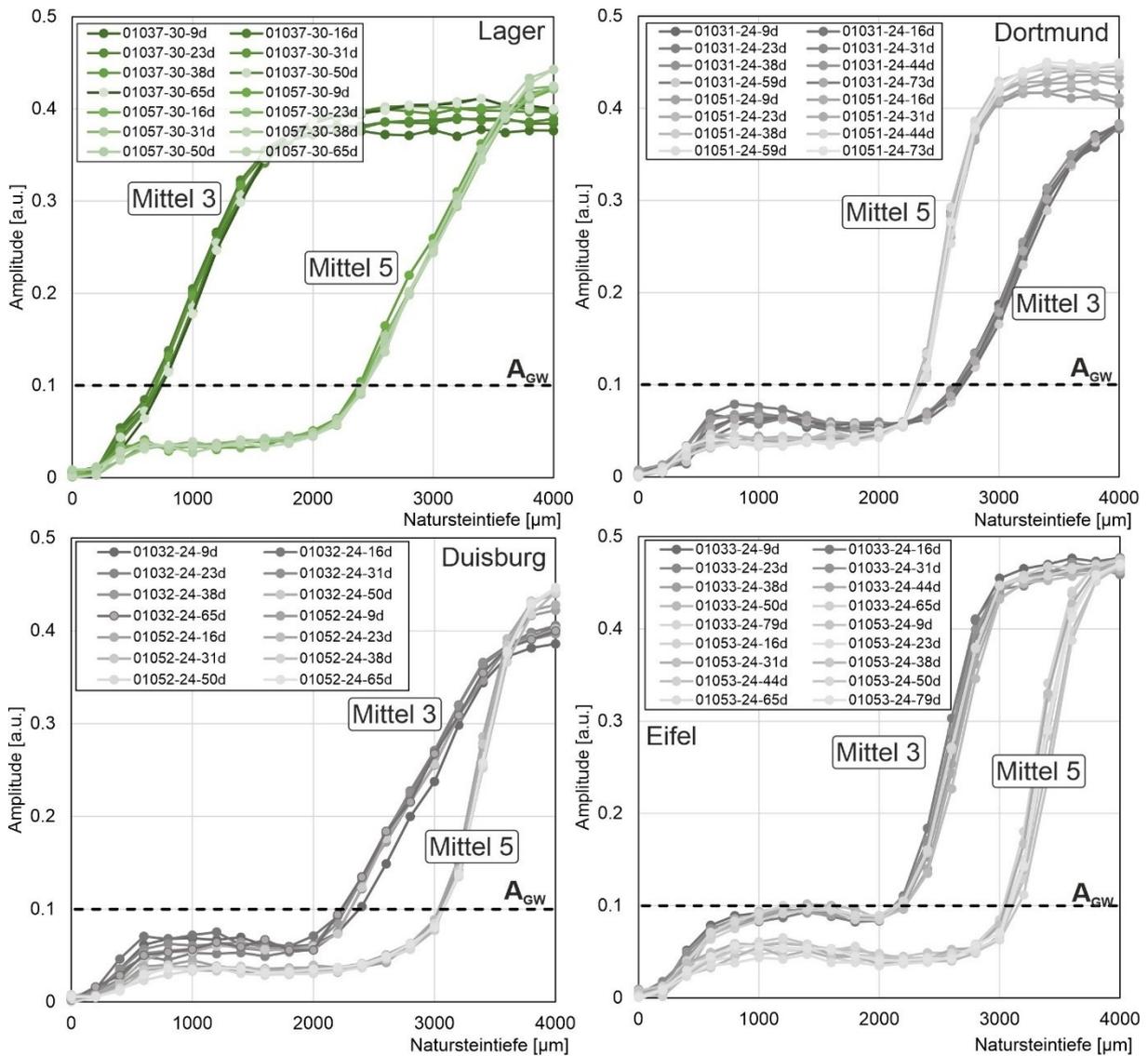


Abb. 9-4: Ergebnisse des Einflusses von rückseitig anstehendem Wasser sowie einer 24-jährigen Freibewitterung (Dortmund, Duisburg und Eifel) auf die Leistungsfähigkeit von mit Mittel 3 und 5 hydrophobierten BST Proben. Als Referenz dienen die im Lager archivierten Proben. Das hydrophobierte Material lag 65 bzw. maximal bis zu 79 Tage im Wasser.

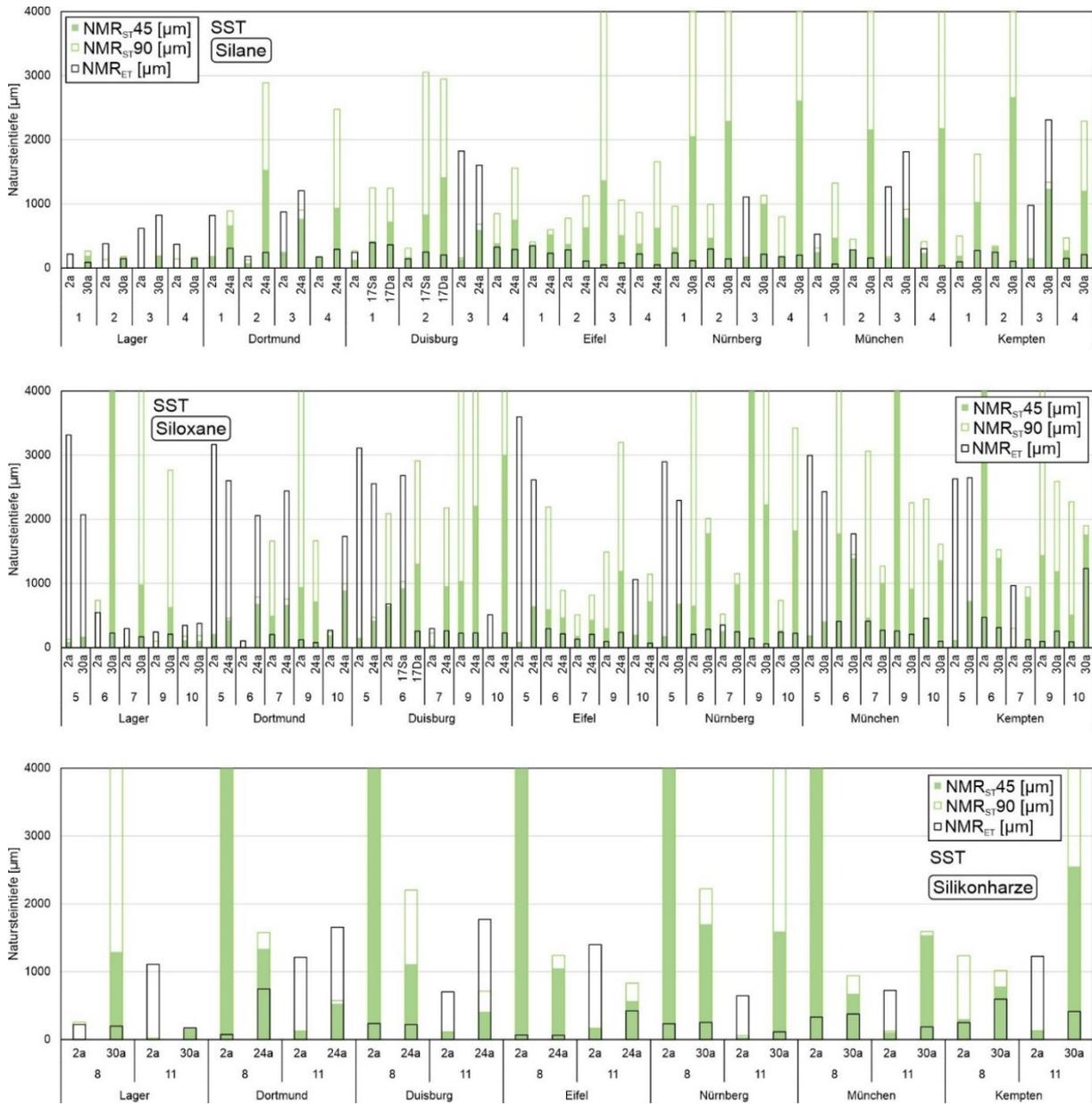


Abb. 9-5: Gegenüberstellung der  $NMR_{ST}$  nach 45 Minuten zur  $NMR_{ST}$  nach 90 Minuten im Vergleich zur  $NMR_{ET}$  (schwarzer Rahmen) von Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharze (unten) imprägnierten SST Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Freilandexposition.

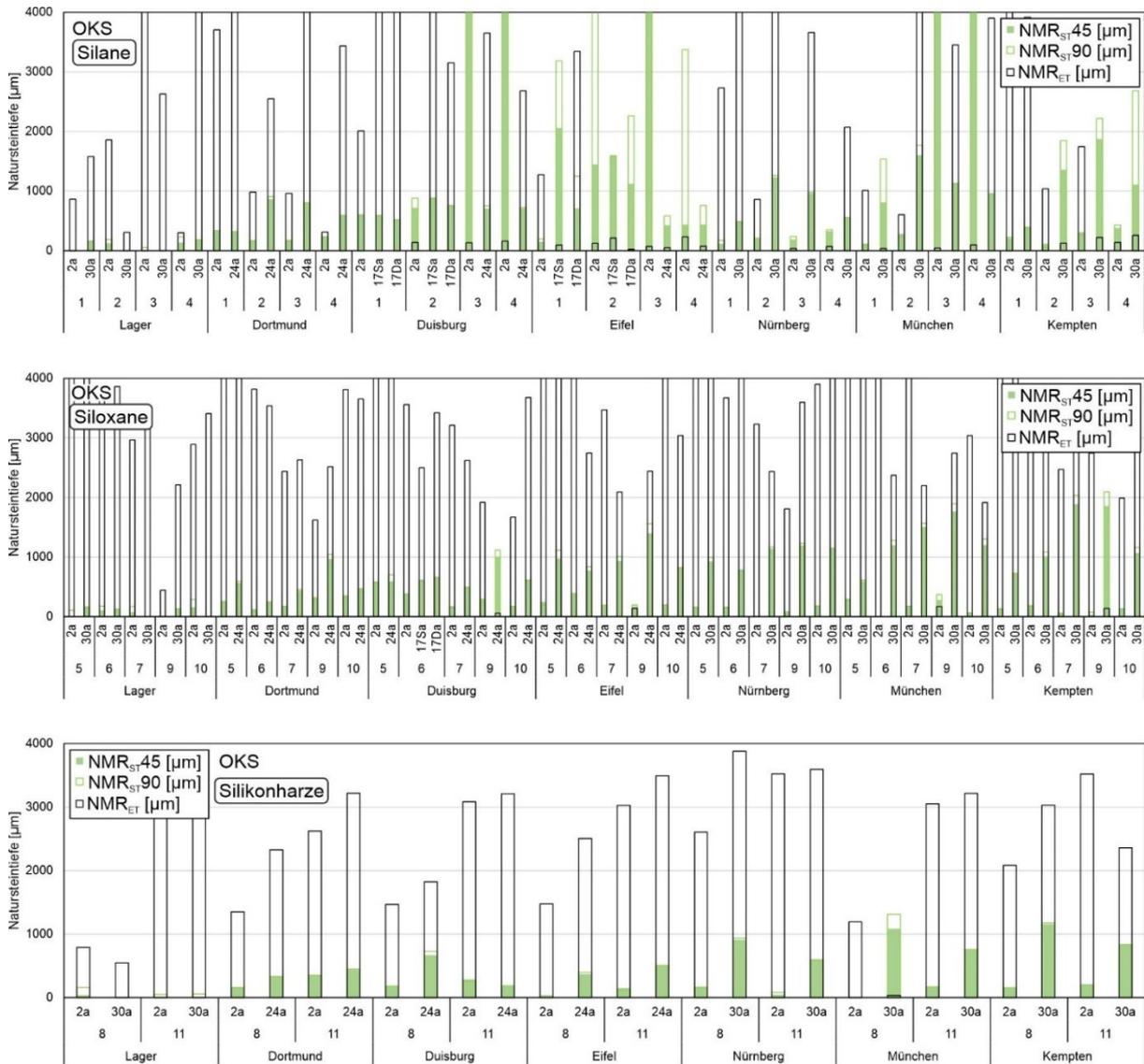


Abb. 9-6: Gegenüberstellung der NMR<sub>ST</sub> nach 45 Minuten zur NMR<sub>ST</sub> nach 90 Minuten im Vergleich zur NMR<sub>ET</sub> (schwarzer Rahmen) von Silan (oben), Siloxan (Mitte) und Silikonharze (unten) imprägnierten OKS Proben aus 0, 2, 17, 24 und 30 Jahren Freilandexposition.

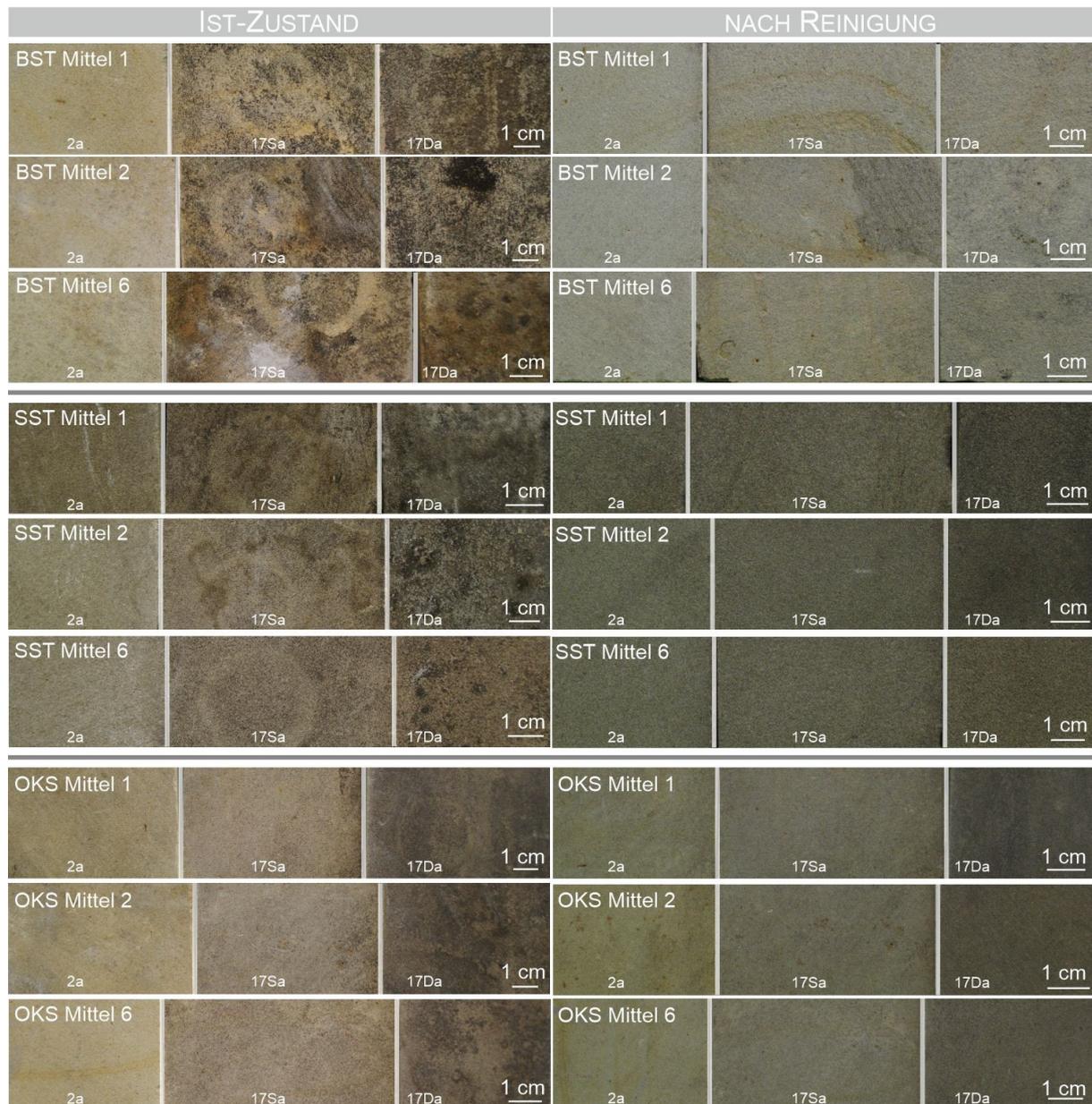


Abb. 9-7: Vergleich von ungereinigten und mittels Hochdruckreiniger (200 bar) gesäuberten Oberflächen hydrophobierter (Mittel 1, 2 und 6) und 2 bzw. 17 Jahre bewitterter BST, SST und OKS (17Sa: Seitenfläche aus 17 Jahren Freibewitterung; 17Da: Dachfläche aus 17 Jahren Freibewitterung).