



Delft University of Technology

Kalkmortel met een snufje chemie

Granneman, Sanne; Lubelli, Barbara; van Hees, Rob

Publication date

2018

Document Version

Final published version

Published in

Omgaan met Vocht en Zout

Citation (APA)

Granneman, S., Lubelli, B., & van Hees, R. (2018). Kalkmortel met een snufje chemie. In T. G. Nijland (Ed.), *Omgaan met Vocht en Zout: Syllabus symposium MonumentenKennis, Amersfoort, 28 november 2018* (pp. 36-44). MonumentenKennis.

Important note

To cite this publication, please use the final published version (if applicable).
Please check the document version above.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download, forward or distribute the text or part of it, without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license such as Creative Commons.

Takedown policy

Please contact us and provide details if you believe this document breaches copyrights.
We will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Symposium MonumentenKennis

Omgaan met Vocht en Zout

Amersfoort, 28 november 2018



Colofon: Nijland, T.G., red., 2018. Omgaan met Vocht en Zout. Syllabus symposium MonumentenKennis, Amersfoort, 28 november 2018. ISBN 978-90-5986-494-8.

In deze pdf versie zijn enige errata uit de gedrukte versie gecorrigeerd.

MonumentenKennis is een programmatische samenwerking tussen TNO, de TU Delft en de Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed. Voor info, zie www.monumentenkenis.nl

Coverfoto: Obernkirchener zandsteen met alveoli, een vorm van zoutschade.

© Artikelen en foto's: auteurs, tenzij anders vermeld.

Inhoud

Programma	2
Nijland, T.G. Voorwoord	3
Hof, J. van 't Van droom naar materiaal; erfgoedzorg tussen Ruskin en heden	4
Nijland, T.G. Lubelli, B. & Hees, R.P.J. van Een plaag van alle tijden: zout. Over oude en toekomstige schade, oud en toekomstig onderzoek	12
Granneman, S., Lubelli, B. & Hees, R.P.J. van Kalkmortel met een snufje chemie	36
Bouvier, E. des & Lubelli, B. In-situ onderzoek naar de zoutbestendigheid van (pleister)mortels met ingemengd kristallisatie-inhibitor	45
Quist, W., Dam, J. van & Hees, R. van Hydrofoberen: duurzaamheid in de praktijk	57
Hees, R.P.J. van, Lubelli, B. & Hacquebord, A. Injectie tegen optrekkend vocht...werkt het ?	60
Lubelli, B., Hees, R.P.J. van & Bolhuis, J. Optrekkend vocht: Hoe kiest u een geschikte interventie ?	74

Kalkmortel met een snufje chemie

*Sanne J.C. Granneman, Barbara Lubelli & Rob P. J. van Hees
TU Delft*

Inleiding

Zoutkristallisatieschade aan poreuze bouwmaterialen bedreigt ons gebouwd cultureel erfgoed. Vooral kalkgebonden mortels zijn vatbaar voor dit soort schade door hun lage mechanische sterkte. Bij restauratie- of renovatiewerkzaamheden vormen de kosten van het vervangen van stuc en pleisters vaak een groot deel van het totale projectbudget. Bestaande oplossingen, zoals het gebruiken van een sterker bindmiddel of het veranderen van de vochttransporteigenschappen van de mortel, kunnen niet altijd goed tegen zoutschade en hebben vaak een lage compatibiliteit met de bestaande materialen (Lubelli et al. 2006, Groot et al. 2009).

Als alternatief is het gebruik van kristallisatiemodificatoren voorgesteld (Selwitz & Doehne, 2002). Kristallisatiemodificatoren zijn er niet op gericht om de materiaaleigenschappen aan te passen, maar juist het schademechanisme zelf. Het gebruik van kristallisatiemodificatoren in poreuze bouwmaterialen heeft brede onderzoeksinteresse verworven in de laatste jaren (b.v. Selwitz & Doehne (2002), Lubelli & Van Hees (2007), Rodriguez-Navarro & Benning (2013)). Echter, het gebruik van de modificatoren in een verse mortel is nog relatief nieuw. Doordat de modificatoren al worden ingemengd in de mortel tijdens de productie, kunnen ze direct actief worden zodra de schadelijke zouten de poreuze materialen binnendringen. Veelbelovende resultaten zijn al verkregen in een proefonderzoek (Lubelli et al. 2010).

Om de mogelijkheden van het gebruik van kristallisatiemodificatoren om zoutschade te voorkomen verder te onderzoeken, werd er een promotieonderzoek gestart. Dit onderzoek had de volgende doelen: 1) het identificeren van geschikte modificatoren voor twee van de meest voorkomende en schadelijke zouten: natriumchloride en natriumsulfaat, 2) het onderzoeken van de modifier-zout interactie in bulkoplossing om het werkingsmechanisme te verduidelijken en een geschikte concentratie te definiëren, 3) het testen van het effect van het toevoegen van de modificatoren op morteleigenschappen (een negatieve verandering zou het gebruik van modificatoren in de weg kunnen staan), en 4) het testen van de duurzaamheid van de mortel met modifier door middel van een versnelde zoutkristallisatietest.

Aan de hand van literatuuronderzoek werden natriumferrocyanide en borax (natrium-tetraboraatdecahydraat) geïdentificeerd als mogelijke modificatoren voor respectievelijk natriumchloride en natriumsulfaat (Granneman et al. 2014). Ferrocyanide is een welbekende modifier voor natriumchloride; daarom focuste dit onderzoek alleen op de mogelijke effecten van ferrocyanide op de verse en verharde morteleigenschappen en op zijn mogelijkheden om zoutschade in mortel te verminderen. Borax daarentegen is minder bekend, en werd daarom eerst onderzocht in experimenten in bulkoplossing. In dit onderzoek is het effect van de toevoeging van borax op de vloeistofeigenschappen en kristallisatie van natriumsulfaat onderzocht. Zoals gemeld in Granneman et al. (2017), kunnen er, afhankelijk van de concentratie van de oplossing aan het begin, twee verschillende vormen van borax neerslaan, die elk een ander effect hebben op de kristallisatie van natriumsulfaat.

In deze bijdrage worden de belangrijkste bevindingen gerelateerd aan het effect van toevoeging van de modificatoren op morteleigenschappen en op de duurzaamheid van de mortels gerapporteerd. Allereerst wordt er een experiment beschreven waarin wordt getest of de effectiviteit van borax wordt beïnvloed door het carbonatatieproces. Vervolgens worden de effecten van de modificatoren op morteleigenschappen zoals verwerkbaarheid, waterabsorptie en droging, en buig- en druksterkte gerapporteerd. Als laatste wordt de weerstand van de mortels met modificatoren tegen zoutschade bediscussieerd aan de hand van resultaten van een versnelde zoutkristallisatietest.

Materialen en methoden

Mortelkarakterisering

Twee soorten monsters werden bereid: monsters met alleen kalk en mortel (kalk + zand) monsters. De eerste, gebruikt om het effect van borax op natriumsulfaatkristallisatie te bekijken, werden gemaakt door calciumhydroxidepoeder (Sigma-Aldrich, $\geq 96\%$ zuiverheid) te mengen met alleen gedistilleerd water of gedistilleerd water met daarin opgelost de modifier. Na carbonatatie, werd er een blanco monster behandeld met boraxoplossing. Daarna werden het blanco monster en de twee borax monsters gecontamineerd met natriumsulfaatoplossing. Na het drogen van de monsters werden ze gebroken en werd het breukvlak bekeken met een rasterelectronenmicroscop. Door de monsters waarin borax was toegevoegd vóór de carbonatatie te vergelijken met die waarin borax pas later was toegevoegd, kon het effect van de carbonatatie op de effectiviteit van borax als modifier van natriumsulfaatkristallisatie worden onderzocht. De volledige details van dit experiment staan in Granneman et al. (2018).

Mortelmonsters werden bereid (volgens EN 1015-2) om verse en verharde morteleigenschappen te testen en om de duurzaamheid tegen zoutschade van de mortels met toegevoegde modificatoren vast te stellen. In de handel te verkrijgen luchtkalk (Supercalco90) en standaardzand (cf. EN 196-1) werden hiervoor gebruikt. De modifier werd toegevoegd aan het water dat werd gebruikt om de mortels te maken: 0,94 gew.% natriumferrocyanide en 3,2 gew.% borax werden toegevoegd ten opzichte van het gewicht van de kalk. Verschillende verse en verharde morteleigenschappen werden getest aan de hand van standaardprocedures of -technieken: verwerkbaarheid (EN 1015-3), waterabsorptie en droging (EN 1015-18), porositeit en poriegrootteverdeling (kwikintrusieporosimetrie, MIP) en druk- en buigsterkte (EN 1015-11). De volledige details van het bereiden van de mortels en de testmethodes kunnen gevonden worden in Granneman et al. (2018).

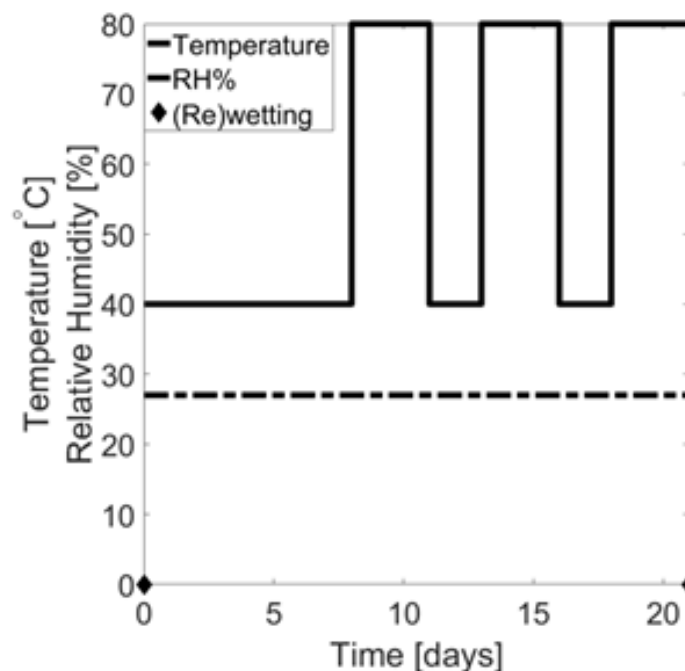


Fig. 1. Temperatuur- en luchtvochtigheidscycli gebruikt in de versnelde zoutkristallisatietest. Deze hele cyclus werd 5 keer herhaald.

Versnelde zoutkristallisatietest

De weerstand van de referentie en mortel met modificatoren tegen zoutschade werd getest met een speciaal ontworpen zoutschadetest (Fig. 1), die praktijkomstandigheden simuleert. 80 RV% zit boven de evenwichts relatieve luchtvochtigheid van natriumchloride ($RV_{eq} = 75\%$) maar onder die van de natriumsulfaatvormen. Als gevolg daarvan zullen de natriumchloridekristallen oplossen als de luchtvochtigheid omhoog gaat en herkristalliseren als de luchtvochtigheid weer omlaag gaat. Dit garandeert meerdere kristallisatiecycli voor natriumchloride, een vereiste voor dit specifieke zout om schade te ontwikkelen. Herkristallisatie van natriumsulfaat werd alleen veroorzaakt door het natmaken met vloeibaar water aan het einde van een cyclus.

Aan het begin van de test werden alle monsters gecontamineerd met zoutoplossing via capillaire absorptie. Een specifieke hoeveelheid oplossing werd gebruikt om ervoor te zorgen dat de monsters werden gecontamineerd met 1 gew.% natriumsulfaat of 2 gew.% natriumchloride ten opzichte van het gewicht van de mortel. In totaal werd er 3,46 (referentie NaCl), 3,91 (ferrocyanide), 1,77 (referentie Na_2SO_4) of 1,91 (borax) gram zout toegevoegd aan de monsters tijdens de volledige test. Voor ieder mortel type werden er 3 replica's getest.

Na iedere volledige cyclus werden alle monsters opnieuw natgemaakt met een hoeveelheid water die gelijk was aan de hoeveelheid die was gebruikt tijdens de eerste contaminatie met zoutoplossing. Na 3 cycli werden er opnieuw zoutoplossingen gebruikt voor het natmaken (genoeg om opnieuw 1 gew.% natriumsulfaat of 2 gew.% natriumchloride in de monsters te krijgen), om het afgeborstelde zout weer aan te vullen. Na het natmaken werd eventueel los materiaal afgeborsteld en vervolgens startten de monsters een nieuwe cyclus. Het afgeborstelde materiaal werd gewassen en daarna gedroogd om zo de hoeveelheid zout uitbloei te kunnen onderscheiden van de hoeveelheid afgeborsteld vast materiaal. Het vaste materiaal werd gewogen en de hoeveelheid zout werd berekend aan

de hand van het verschil in gewicht. De monsters werden in totaal met 5 cycli getest. De volledige details van het experiment kunnen worden gevonden in Granneman et al. (2019).

Resultaten

Morteleigenschappen

Het effect van borax op natriumsulfaat kristallisatie kan worden gezien in de rasterelectronenmicroscopfoto's in figuur 2. Als figuur 2a wordt vergeleken met figuur 2bc is het duidelijk dat de kristallen van natriumsulfaat zonder borax anders zijn dan de kristallen gegroeid met borax. Als vervolgens echter figuren 2b en 2c worden vergeleken, worden er dezelfde soort kristallen gezien in beide figuren. Dit betekent dat het carbonatatieproces geen effect heeft op de effectiviteit van borax als modifier van natriumsulfaat.

Een selectie van de gemeten verse en verharde morteleigenschappen is samengevat in tabel 1 (aanvullende karakteriseringsresultaten kunnen gevonden worden in Granneman et al. (2018)). Als de waarden voor de mortels met modificatoren en de referentiemonsters worden vergeleken, worden er geen opvallende verschillen gezien. Er kan daarom worden geconcludeerd dat er geen negatieve bijwerkingen zitten aan het mixen van deze hoeveelheden modificatoren in de mortel tijdens de productie, aangezien het toevoegen van deze modificatoren geen van de morteleigenschappen negatief beïnvloedt.

Tabel 1. Verse en verharde mortel eigenschappen van de verschillende 1:3 kalk:zand mortelmengsels. Resultaten werden eerder gerapporteerd in Granneman et al. (2018).

Eigenschap		Methode	Modifier		
			Geen	Ferrocyanide	Borax
Verwerkbaarheid	mm	Schudtafel	170	161	161
Watergehalte	gew. %		15,95	15,14	14,59
Waterabsorptie-coëfficiënt	kg m ⁻² h ^{-0,5}	Capillaire wateropname	8,05	7,62	7,84
Dichtheid	kg m ⁻³	Verzadiging bij atm. druk	1943	1964	1933
Open porositeit	vol. %		26,7 ± 0,19	25,9 ± 0,24	27,1 ± 0,06
Bulk dichtheid	kg m ⁻³	MIP	1977	1971	1961
Open porositeit	vol. %		25,1 ± 0,11	25,4 ± 0,36	25,1 ± 0,55
Buigsterkte	N mm ⁻²		0,79 ± 0,11	0,85 ± 0,03	0,92 ± 0,11
Druksterkte	N mm ⁻²		2,01 ± 0,33	2,08 ± 0,18	2,61 ± 0,22

Zoutbestendigheid

Tijdens de versnelde zoutkristallisatietest werden de monsters zowel visueel als gravimetrisch gemonitord (Granneman et al. 2019). Het materiaalverlies (ten opzichte van de mortel) is geplot in figuur 3, en het zoutverlies in figuur 4. Het is duidelijk dat de referentiemonsters aanzienlijk materiaalverlies vertonen door toedoen van beide zouten. De mortels met modificatoren daarentegen vertonen niet of nauwelijks materiaalverlies. De ferrocyanide stimuleert zout uitbloei, dat wil zeggen kristallisatie buiten het materiaal. Borax doet hetzelfde maar in mindere mate. Figuur 5 vergelijkt monsters gecontamineerd met natriumchloride aan het begin en einde van de test. De referentiemonsters vertonen significant materiaalverlies van het oppervlak aan het einde van de test. De monsters met ferrocyanide als modifier daarentegen laten geen materiaalverlies zien, maar wel veel

uitbloei. Deze ontwikkelde zich heel snel, direct na het natmaken en afborstelen van de monsters. In figuur 6 worden de monsters gecontamineerd met natriumsulfaat vergeleken. Aan het einde van de test hebben beide monsters enige schade aan het oppervlakte, maar bij de monsters met borax als modifier is dit behoorlijk minder dan bij de referentiemonsters. Zowel het materiaalverlies en als de visuele observaties laten zien dat zowel natriumchloride en natriumsulfaat de potentie hebben om behoorlijke schade aan de referentiemonsters te veroorzaken. Echter, als aan de mortels modificatoren worden toegevoegd ontstaat er geen, of behoorlijk minder, schade.

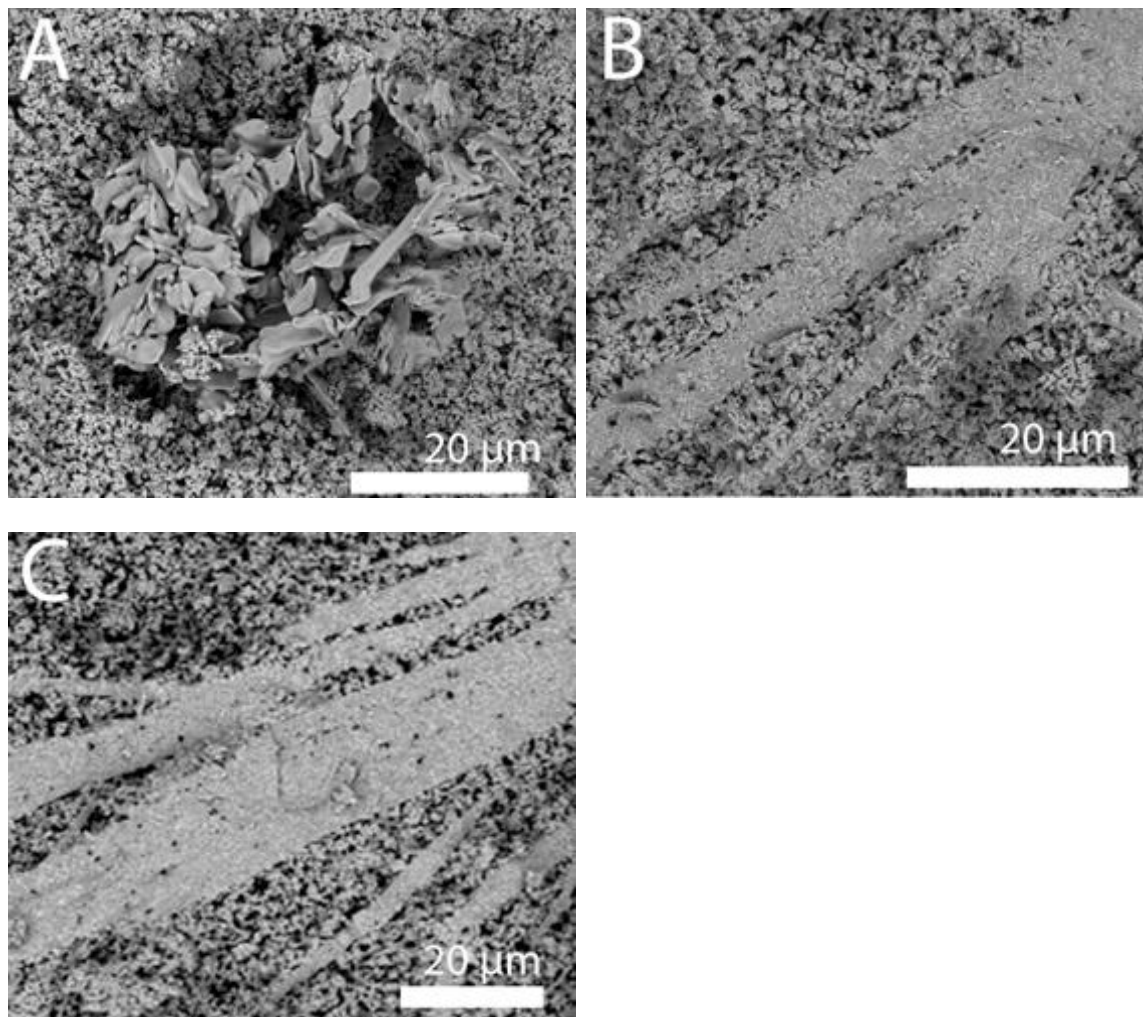


Fig. 2. Rasterelektronenmicroscopfoto's van kalk monsters gecontamineerd met natriumsulfaat. A: referentie monster; B: monster met 3,2 gew. % borax ingemengd tijdens bereiding (dus voor carbonatatie); C: Monsters met borax toegevoegd na volledige carbonatatie van het monster. Een duidelijk verschil kan worden gezien tussen de kristallen in het referentiemonster en beide monsters met borax. Daarentegen is er geen verschil te zien tussen B en C, wat betekent dat het carbonatatieproces geen effect heeft op de effectiviteit van borax als modifier van natriumsulfaatkristallisatie.

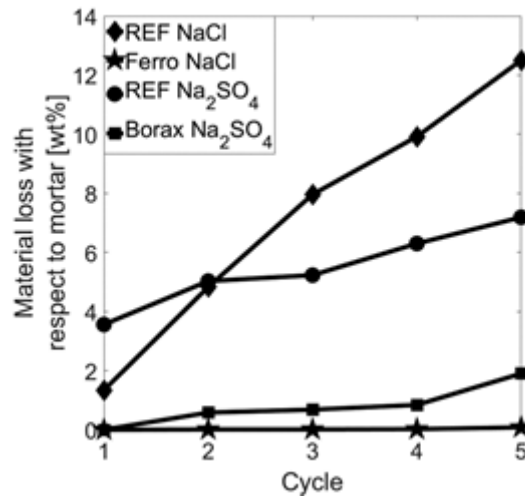


Fig. 3. Cumulatief materiaalverlies, vergelijking tussen referentie en monsters met modificatoren.

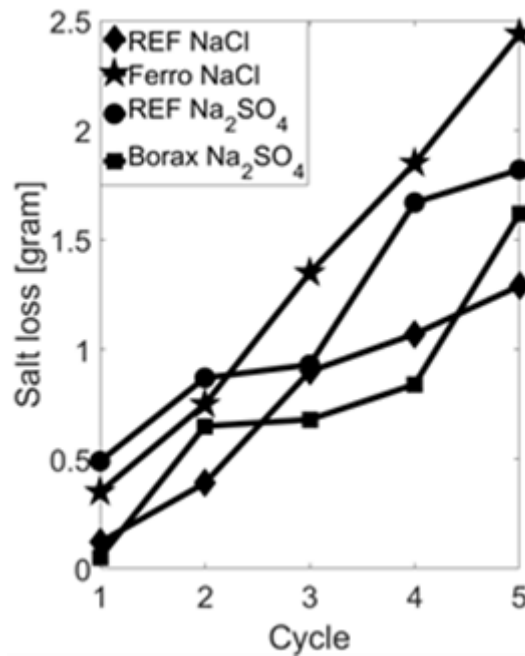


Fig. 4. Cumulatief zoutverlies, vergelijking tussen referentie en monsters met modificatoren.

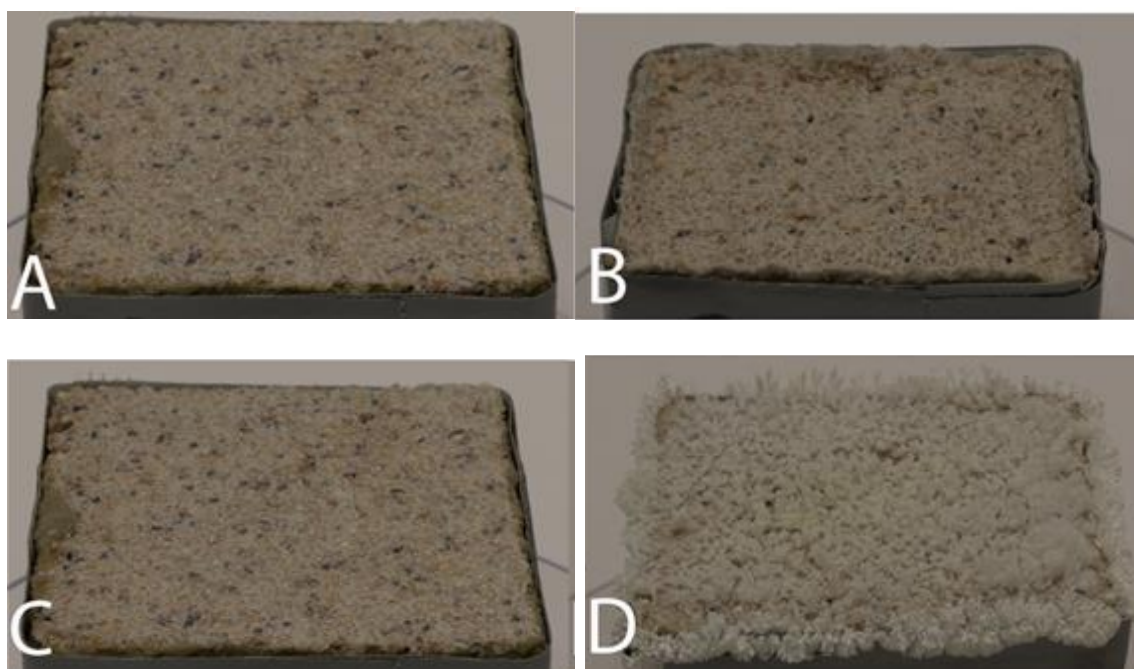


Fig. 5. Vergelijking tussen referentie (a, b) en monsters met ingemengde ferrocyanide (c, d), beide gecontamineerd met natriumchloride. Fig. 5a en c laten de monsters zien aan het begin van de test, fig. 5b, d laten de monsters zien ca. 15 minuten na afborstelen na de 5^e cyclus. Het referentiemonster (b) vertoont verzanding van het oppervlak. Het monster met ferrocyanide vertoont geen oppervlakteschade, alleen een grote hoeveelheid uitbloei.

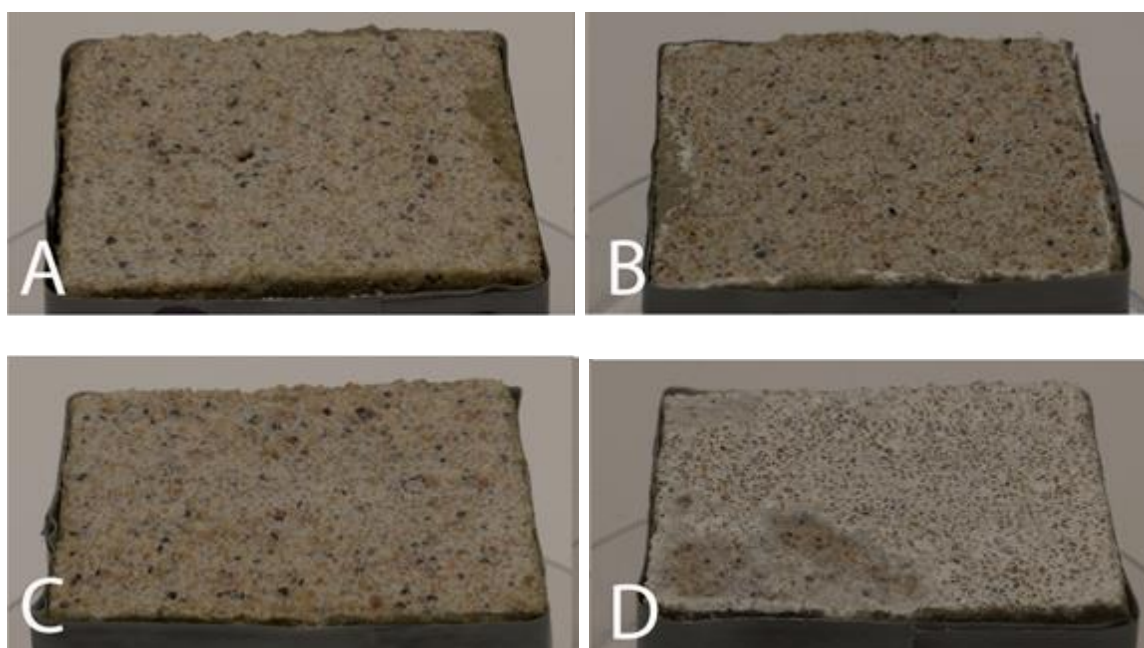


Fig. 6. Vergelijking tussen referentie (a, b) en monsters met ingemengde borax (c, d), beide gecontamineerd met natriumsulfaat. Fig. 6a, c laten de monsters zien aan het begin van de test, fig. 6b, d laten de monsters zien na afborstelen na de 5^e cyclus. Het referentiemonsters (b) vertoont duidelijke schade aan het oppervlak. Het monster met borax vertoont alleen lichte oppervlakteschade linksonder (d).

Conclusies

Het al tijdens de productie toevoegen van kristallisatiemodificatoren aan mortels is hier voorgesteld om zoutschade in poreuze bouwmaterialen te verminderen. Als geschikte kristallisatiemodificatoren zijn respectievelijk natriumferrocyanide voor natriumchloride en borax voor natriumsulfaat geïdentificeerd. In dit onderzoek werd eerst de effectiviteit van borax als modifier voor natriumsulfaatkristallisatie onderzocht en bevestigd. In een volgende stap werden de mortels met toegevoegde modificatoren gekarakteriseerd en vergeleken met referentiemortels om zo eventuele (negatieve) effecten op verse en verharde morteleigenschappen te identificeren. Geen van de geteste eigenschappen werd beïnvloed door de toevoeging van de modificatoren. Dit betekent dat er geen bezwaren zijn tegen het innemen van de gebruikte concentraties modificatoren tijdens de productie van de mortel.

Tenslotte is de zoutkristallisatieweerstand van de mortels met daarin de modificatoren beproefd met een speciaal ontworpen versnelde zoutkristallisatietest. De mortels met daarin de modificatoren lieten een aanzienlijke verbetering van de zoutkristallisatieweerstand zien ten opzichte van de referentiemortels. Het combineren van al deze resultaten leidt tot de conclusie dat de toevoeging van kristallisatiemodificatoren aan mortels tijdens de mortelproductie een geschikte methode is om zoutkristallisatieschade in poreuze bouwmaterialen te verminderen.

Vooruitblik

Het promotieonderzoek beschreven in deze bijdrage laat de uitvoerbaarheid zien van het gebruik van kristallisatiemodificatoren om zoutschade in poreuze bouwmaterialen te verminderen. Hoewel het concept bewezen is in het laboratorium, is er meer onderzoek nodig om het materiaal in een commercieel product te ontwikkelen, geschikt voor renovatie- of restauratiewerken. Interessante onderzoekspaden om de in dit onderzoek ontworpen mortel verder te ontwikkelen zijn:

- Het onderzoeken van het effect van de modifier in mortels met een andere samenstelling (bijvoorbeeld cementgebonden).
- Het onderzoeken van de snelheid van uitloging van de modifier en indien noodzakelijk het ontwikkelen van mogelijke oplossingen zoals inkapseling.
- Het beoordelen van het effect van de geïdentificeerde modificatoren op andere zouten en zoutmengsels en de mogelijkheden van het combineren van verschillende modificatoren.
- Het beoordelen van de verwerkbaarheid en effectiviteit van de ontwikkelde mortel (op test vlakken) in de praktijk.

Dankwoord

Dit onderzoek is gefinancierd via het IOP Programma Self-Healing Materials, subsidienummer SHM012018.

Noten

¹ Dit artikel is gebaseerd op: Granneman, S.J.C., Lubelli, B. & Hees, R.P.J. van, 2017. Mitigating salt damage in lime-based mortars with mixed-in crystallization modifiers. In: Proceedings 4th International PhD symposium.

Referenties

- Granneman, S.J.C., Lubelli, B. & Hees, R.P.J. van, 2018. Characterization of lime mortar additivated with crystallization modifiers. *International Journal of Architectural Heritage* 12:849-858.
- Granneman, S.J.C., Lubelli, B. & Hees, R.P.J. van, 2019. Effect of mixed in crystallization modifiers on the resistance of lime mortar against NaCl and Na₂SO₄ crystallization. *Construction & Building Materials* 194:62-70.
- Granneman, S.J.C., Ruiz-Agudo, E., Lubelli, B., Hees, R.P.J. van & Rodriguez-Navarro, C., 2014. Study on effective modifiers for damaging salts in mortar. In: *Proceedings of the 1st International Conference on Ageing of Materials and Structures*.
- Granneman, S.J.C., Shahidzadeh, N., Lubelli, B. & Hees, R.P.J., 2017. Effect of borax on the wetting properties and crystallization behavior of sodium sulfate. *CrystEngComm*. 19:1106–1114.
- Groot, C., Hees, R. van & Wijffels, T., 2009. Selection of plasters and renders for salt laden masonry substrates. *Construction & Building Materials* 23:1743-1750.
- Lubelli, B. & Hees, R.P.J. van, 2007. Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials. *Journal of Cultural Heritage* 8:223-234.
- Lubelli, B., Hees, R.P.J. van & Groot, C.J.W.P., 2006. Sodium chloride crystallization in a 'salt transporting' restoration plaster. *Cement & Concrete Research* 36:1467-1474.
- Lubelli, B., Nijland, T.G., Hees, R.P.J. van & Hacquebord, A., 2010. Effect of mixed in crystallization inhibitor on resistance of lime-cement mortar against NaCl crystallization. *Construction & Building Materials* 24:2466-2472.
- Rodriguez-Navarro, C. & Benning, L.G., 2013. Control of crystal nucleation and growth by additives. *Elements* 9:203-209.
- Selwitz, C. & Doehne, E., 2002. The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone. *Journal of Cultural Heritage* 3:205-216.