

TRANSPORT SOLI I WILGOCI W STANIE NIEIZOTERMICZNYM Z UWZGLĘDNIENIEM KINETYKI PRZEMIANY FAZOWEJ

Marcin KONIORCZYK*, Piotr KONCA**

* Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: Marcin.Koniorczyk@p.lodz.pl

** Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: Piotr.Konca@p.lodz.pl

Streszczenie: Krystalizacja soli rozpuszczonej w cieczy porowej wpływa niekorzystnie na trwałość materiałów budowlanych. W poniższej pracy przedstawiono analizę eksperymentalną i teoretyczną tego zagadnienia. Zaprezentowano wyniki badań doświadczalnych, w których zmierzono zmiany temperatury podczas procesów krystalizacji i rozpuszczania się soli. Opracowano również model matematyczny i program komputerowy służący do analizy transportu energii, soli i wilgoci. Podczas modelowania uwzględniono kinetykę przemiany fazowej soli. Wytracona sól wpływa na zmianę struktury wewnętrznej porów: porowatość, rozkład wielkości porów, przepuszczalność. Procesy krystalizacji i rozpuszczania wytraconej soli są procesami odpowiednio egzotermicznymi i endotermicznymi. Podczas rozwiązywania modelu teoretycznego wykorzystano standardowe procedury numeryczne - MES do obliczenia całek przestrzennych oraz MRS do wyznaczenia całek czasowych. Symulacje komputerowe krystalizacji soli wykonano dla trzech różnych równań opisujących kinetykę przemiany fazowej. Dysponując wynikami eksperymentalnymi dla siarczanu sodu wyznaczono, przez rozwiązanie zagadnienia odwrotnego, współczynniki materiałowe występujące w równaniu kinetyki przemiany fazowej.

Słowa kluczowe: sól, wilgoć, kinetyka, krystalizacja

1. WPROWADZENIE

Jednym z najbardziej niekorzystnych zjawisk związanych z obecnością soli i wilgoci w układzie porów materiałów budowlanych jest krystalizacja soli. Aktualnie prowadzone są badania poświęcone tej tematyce zarówno eksperymentalne jak również teoretyczne, np. Pel i in. [2004]. Równanie opisujące maksymalne naprężenia powstające wskutek wzrostu kryształów zostało po raz pierwszy podane przez Corrensa i Steinborna [Flatt i in. 2007]:

$$P = \frac{RT}{V_m} \ln S \quad (1)$$

gdzie: P - jest ciśnieniem krystalizacji, R - stałą gazową, T - temperaturą bezwzględną, V_m - objętością molową soli oraz S - jest przesyleniem roztworu. Przesylenie roztworu może być definiowane w zależności od: koncentracji roztworu, aktywności jonowej, itp. Od momentu pierwszej publikacji równanie (1), wielokrotnie zmieniano i rozbudowywano je tak, aby w pełni oddawało złożone procesy fizykochemiczne zachodzące podczas krystalizacji soli w materiałach porowatych [Scherer 1999; Flatt 2002; Coussy 2006]. Istnieją dwa rodzaje modeli, które mogą być wykorzystywane do opisu przemian fazowych: modele równowagowe i nierównowagowe, [Koniorczyk 2010]. Pierwszy z nich może znaleźć zastosowanie przy rozważaniu długotrwałych procesów związanych z dyfuzją i adsorpcją, natomiast nie może być stosowany do obliczenia współczynnika przesylenia roztworu. Aby prawidłowo przewidzieć szybkość krystalizacji soli stosowane musi być podejście kinetyczne, nierównowagowe.

W takim modelu nie znamy dokładnego związku pomiędzy stężeniem rozpuszczonej a ilością wytraconej soli. Do wyznaczenia parametrów równania kinetyki mogą być wykorzystywane dwa rodzaje doświadczeń: chłodzenia-ogrzewania, które można stosować tylko dla soli, których rozpuszczalność zależy od temperatury, [Espinosa i in. 2008], oraz eksperyment suszenia, który można zastosować do innych rodzajach soli. W pierwszej grupie eksperymentów mierzy się ciepło, które jest uwalniane podczas krystalizacji lub pochłaniane podczas rozpuszczania soli.

Poniższa praca składa się z dwóch części: eksperymentalnej i teoretycznej. W części doświadczalnej analizowane są

soli. Kryształy soli rozpoczynają rosnąć gwałtownie dopiero wówczas, gdy przesylenie roztworu przekracza wartości 1.7, co przejawia się pikiem temperatury. Następnie wraz ze wzrostem temperatury w komorze klimatycznej kryształy soli rozpuszczają się. Proces ten zużywa ciepło, czego skutkiem jest obniżenie temperatury w stosunku do temperatury, mierzonej w cegle nasyconej wodą destylowaną. Około siedemdziesiątej szóstej godziny wszystkie kryształy rozpuszczają się i temperatura mierzona w obu ceglach jest taka sama. Wtórna krystalizacja rozpoczyna się w wyższej temperaturze, gdy współczynnik przesylenia jest bliski 1.0.

3. MODEL MATEMATYCZNY

Przedstawiony model matematyczny jest rozszerzeniem modelu zaproponowanego przez Lewisa i Schreflera [1998] oraz zmodyfikowanym przez Gawina i Schreflera [1996]. Opisuje on transport ciepła i wilgoci w porowatych materiałach budowlanych oraz transport soli, a także jej wpływ na procesy higro-termiczne. Materiał porowaty składa się z faz: stałej, którą stanowi szkielet oraz wykrystalizowana sól, ciekłej - woda (roztwór soli), oraz gazowej - para wodna. Przyjęto założenie, że tylko jedna sól jest rozpuszczona w cieczy porowej. Puste przestrzenie w szkielecie są wypełnione częściowo fazą ciekłą składającą się z wody i rozpuszczonej soli, częściowo fazą gazową, składającą się z suchego powietrza i pary wodnej, a częściowo z wytrąconej soli. Faza ciekła składa się ze związanej wody, która jest obecna w całym zakresie zawartości wody oraz wody kapilarnej, która pojawia się, gdy zawartość wody przekracza górną granicę higroskopijności obszaru - S_{ssp} . Ciekły składnik opisany jest stopniem nasycenia wodą - S_w . Sól pojawia się w dwóch fazach: w formie soli rozpuszczonej w fazie ciekłej, opisanej przez stężenie masowe - ω , soli wytrąconej, która została opisana stopniem nasycenia porów solą wytrąconą - S_p . Model matematyczny zawiera również równanie ewolucji kryształów soli, zmienna S_p jest wewnętrzną zmienną modelu. Stopień nasycenia wszystkimi fazami materiału opisuje wzór $S_g + S_w + S_p = 1$. Jako zmienne stanu ośrodka wybrano następujące zmienne: $p^s(x, t)$, $p^c(x, t)$, $T(x, t)$, $\omega(x, t)$ i $S_p(x, t)$.

Model matematyczny składa się z czterech cząstkowych równań różniczkowych: równanie zachowania masy wilgoci, równanie zachowania masy suchego powietrza, równanie zachowania masy soli i równanie zachowania energii, jak również równania opisujące kinetykę wytrącania-rozpuszczania soli.

3.1. Równania

Równanie zachowania masy suchego powietrza uwzględnia zarówno dyfuzję (drugi składnik po lewej stronie równania) i adwekcję (trzeci składnik po lewej stronie równania) suchego powietrza:

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} (S_g \rho^a) + \text{div}(\mathbf{J}_g^a) + \text{div}(\phi S_g \rho^a \mathbf{v}^{gs}) = 0 \quad (2)$$

gdzie: t jest czasem, ϕ jest porowatością, ρ^π jest gęstością fazy π ($\pi = w, a, g, s, p$ - ciecz, suche powietrze, gaz, szkielet, wytrącona sól), \mathbf{v}^{gs} jest prędkością gazu w stosunku do stałego szkieletu.

Zachowanie masy wilgoci uzyskano przez zsumowanie bilansu masy wody ciekłej oraz równania zachowania masy pary wodnej. Parowanie wody determinuje ubytek ciekłej wody i z drugiej strony stanowi ono źródło pary wodnej w równaniu bilansu masy wody.

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} (S_w \rho^w + S_g \rho^v) + \text{div}(\mathbf{J}_g^v) + \text{div}(\phi S_w \rho^w \mathbf{v}^{ws}) + \text{div}(\phi S_g \rho^v \mathbf{v}^{gs}) = 0 \quad (3)$$

gdzie: \mathbf{J}_g^v jest dyfuzją strumienia pary wodnej, \mathbf{v}^{ws} jest prędkością cieczy w stosunku do stałego szkieletu.

Sól wpływa na gęstość, lepkość dynamiczną wody oraz charakterystykę retencji wody [Koniorczyk i Wojciechowski 2008]. Źródła lub ubytki rozpuszczonej soli wpływają na stopień nasycenia wody i gazu ze względu na ograniczenia fizyczne, $S_g + S_w + S_p = 1$. Równanie zachowania całkowitej masy soli (rozpuszczonej w fazie ciekłej oraz wytrąconej) ma postać:

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} (\rho^w \omega S_w) + \phi \rho^p \frac{\partial S_p}{\partial t} + \text{div}(\phi S_w \omega \rho^w \mathbf{v}^{ws}) + \text{div}(\mathbf{J}^{dysp}) = 0 \quad (4)$$

gdzie: \mathbf{J}^{dysp} jest strumieniem dyspersyjnym soli.

Równanie zachowania entalpii ośrodka wielofazowego, uzyskuje się przez zsumowanie odpowiednich równań zachowania tej wielkości dla poszczególnych składników. Zawiera ono odpowiednie człony źródłowe związane z przemianami fazowymi (parowanie-kondensacja wody, krystalizacja-rozpuszczanie soli) jak również konwekcji i przewodzenia ciepła:

$$\left(\rho C_p \right)_{ef} \frac{\partial T}{\partial t} + \left(\rho^w C_p^w \mathbf{v}^{ws} + \rho^g C_p^g \mathbf{v}^{gs} \right) \text{grad } T - \text{div}(\chi_{ef} \text{grad } T) = -\dot{m}_{vap} \Delta H_{vap} - \dot{m}_{prec} \Delta H_{prec} \quad (5)$$

gdzie: ΔH_{prec} jest entalpią krystalizacji na jednostkę masy,

χ_{ef} jest efektywną przewodnością cieplną.

Transport ciepła utajonego przyjęty jest w powyższym równaniu jako iloczyn ubytku/źródła w wyniku parowania/kondensacji \dot{m}_{vap} . Źródło masy wytrąconej soli,

$\dot{m}_{prec} = \dot{S}_p \phi \rho^p$, jest otrzymywane przez rozwinięcie równania (6) opisującego proces wytrącania - rozpuszczania.

3.2. Kinetyka krystalizacji – rozpuszczania soli

W prezentowanej pracy stosowany jest model kinetyczny przemiany fazowej soli. Zakłada on, że nie ma kryształów soli w porach do chwili przekroczenia nasycenia roztworu ω_{sat} (tzn. stężenia masy soli roztworu nasyconego w aktualnej temperaturze). Roztwór jest przesycony po przekroczeniu maksymalnego stężenia soli. Zmiana przesyconia S , (tzn. aktualne stężenie roztworu / nasycenie roztworu), jest siłą napędową krystalizacji soli, która zaczyna się, gdy wskaźnik przesyconia roztworu jest większa niż jeden. Pierwsze kryształy są tworzone na jądrach krystalizacji, którymi są zazwyczaj pył lub inne zanieczyszczenia. Nie istnieje równowaga między rozpuszczoną solą i solą krystaliczna, a zatem stosunek przyrostu masy kryształów soli i przesyconia roztworu jest często opisywany przy zastosowaniu izotermi nierównowagowej [Bear i Bachmat 1991]. Zwiększenie stałej masy soli jest obliczane na podstawie przesyconia roztworu, zgodnie z równaniem [Bear i Bachmat 1991]:

$$\frac{dS_p}{dt} = \begin{cases} S_w K (\omega - A' \omega_{sat})^p, & \omega \geq A' \omega_{sat} \wedge S_p < 1 \\ -S_w K |\omega - A' \omega_{sat}|^p, & \omega < A' \omega_{sat} \wedge 0 < S_p < 1 \end{cases} \quad (6)$$

Rząd procesu, p , i współczynnik K zależą od właściwości ciała porowatego i rodzaju soli [Espinosa i inni 2008]. Dla krystalizacji pierwotnej $A' \geq 1$, a kiedy pojawiają się pierwsze kryształy soli w porach dalsze przyrosty krystalizacji mamy przy $A'=1$. Równanie (6) znane jako równania kinetyki [Atkins and Paula 1999], obowiązuje również dla rozpuszczania kryształów soli. Rozpuszczanie soli ma miejsce, gdy $S_p > 1$ oraz $S < 1$. Dlatego, dla przypadku rozpuszczania, prawa strona równania (6) jest ujemna. Wzrost masy stałej soli jest zatem ujemny - co fizycznie oznacza rozpuszczanie kryształów soli. Zakładając kinetyczny (nierównowagowy) model przemiany fazowej soli, nie jest możliwe obliczenie bezpośrednio stopnia nasycenia porów wytrąconą solą, a jedynie jej przyrost. Nasycenie roztworu zależy od temperatury dla niektórych rodzajów soli, np. Na_2SO_4 . Dlatego też podczas chłodzenia można zaobserwować proces krystalizacji soli. Dodatkowe ciepło jest uwalniane lub pochłaniane podczas przemiany fazowej soli.

Zmierzono zmiany temperatury w dwóch roztworach porowych: w wodzie destylowanej (bez efektów cieplnych związanych z krystalizacją) oraz w roztworze siarczanu sodu (dodatkowe źródła ciepła spowodowane wzrostem kryształów). Na podstawie danych eksperymentalnych oraz rozwiązując taki sam problem przy pomocy opracowanego programu komputerowego, wyznaczono wszystkie parametry materiałowe. Entalpia krystalizacji roztworu siarczanu sodu zależy od temperatury [Marliacy i inni 2000]. Właściwości fizyczne

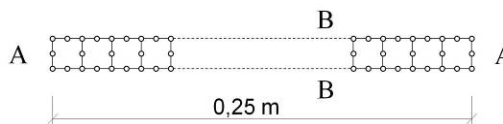
materiałów, które są niezbędne do rozwiązania równań modelu matematycznego (gęstość, lepkość dynamiczna, izoterm sorpcji itp.) zależą od zmiennych stanu ośrodka. Ze względu na brak wolnego miejsca nie zamieszczono ich w poniższej pracy, można je znaleźć w literaturze [Koniarczyk i Gawin 2008, Koniarczyk 2010]. Model matematyczny jest silnie nieliniowy. W celu rozwiązania układu równań różniczkowych muszą być stosowane właściwe metody numeryczne, np.: metoda elementów skończonych, metoda różnic skończonych, metoda Newtona.

3.3. Rozwiązania numeryczne

Model matematyczny stanowi układ parabolicznych cząstkowych równań różniczkowych. Do ich rozwiązania są potrzebne zarówno warunki początkowe jak i brzegowe. Warunki początkowe stanowią wartości zmiennych stanu ośrodka na początku analizowanego procesu $t = 0$ zdefiniowane we wszystkich punktach analizowanego obszaru. Warunki brzegowe mogą być trzech typów: Dirichleta (wartości zmiennych stanu ośrodka na brzegu), Neumanna (przepływy związane ze zmiennymi stanu ośrodka, Robina (liniowa kombinacja dwóch poprzednich typów). Muszą one być przypisane do brzegu obszaru w całym analizowanym przedziale czasowym, $t \in (0, t_{max}]$. Pochodne przestrzenne obliczane za pomocą metody elementów skończonych, a czasowe za pomocą metody różnic skończonych (niejawna metoda Eulera). Twierdzenie Greena zastosowano w celu obniżenia wymagań stawianym funkcjom kształtu. Schemat Newtona zastosowano do linearyzacji problemu. Opracowany program komputerowy umożliwia obliczenie problemów 2D. Wykorzystywany program został zweryfikowany danymi doświadczalnymi w stanie pełnego i częściowego nasycenia ośrodka w warunkach nieizotermicznych, przy założeniu równowagi pomiędzy solą rozpuszczoną i wytrąconą [Koniarczyk i Gawin 2008].

4. SYMULACJE NUMERYCZNE

Wykonano symulacje numeryczne eksperymentu opisanego w paragrafie 2. Cegły modelowano jako ośrodki 2D za pomocą 100 izoparametrycznych ośmiowęzłowych elementów skończonych jednakowej wielkości - Rys. 3. Warunki brzegowe jakie przyjęto do obliczeń wymienione są w tabeli 1.



Rys. 3. Geometria i warunki brzegowe w symulacji.
Fig. 3. Geometry and boundary conditions for numerical simulations.

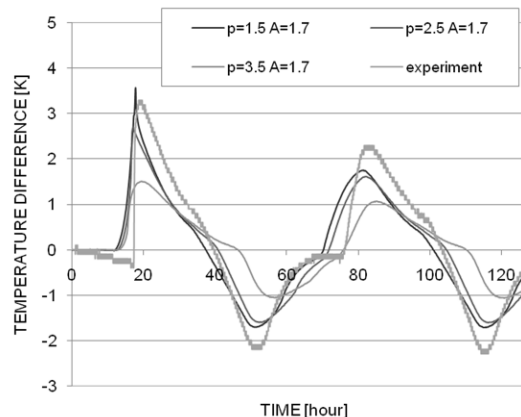
Tabela 1. Warunki brzegowe
Table 1. The boundary conditions

Strona	Zmienne	Chłodzenie - grzanie	
		Wartości i współczynniki	typ BC
A	p^c	$q^v = 0$ $q^w = 0$	II
	p^g	$p^g = 101325 \text{ Pa}$	I
	T	T zmienna $\alpha_c = 23 \text{ W/m}^2\text{K}$	III
	ω	$q^{\omega} = 0$	II
B	p^c	$q^v = 0$ $q^w = 0$	II
	p^g	$q^a = 0$	II
	T	$q^T = 0$	II
	ω	$q^{\omega} = 0$	II

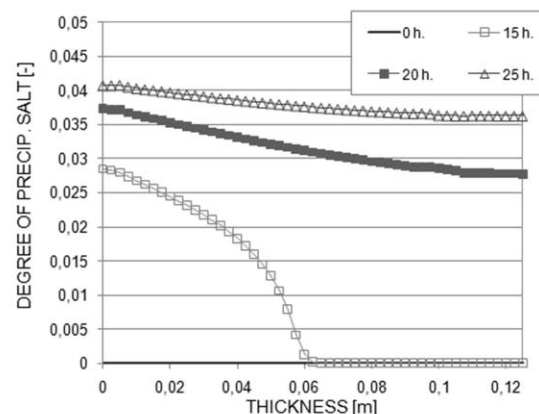
4.1. Wyniki numeryczne

Zastosowane cegły charakteryzują następujące wielkości: $\phi = 0.20$, przepuszczalność $k = 3.0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$, ciepło właściwe $C_p = 880 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, przewodność cieplna $\lambda = 0.77 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, gęstość $\rho = 1700 \text{ kg/m}^3$. Zamodelowano dwa rodzaje eksperymentu. W pierwszym cegłę nasycano wodą destylowaną, a w drugim wodnym roztworem siarczanu sodu. Przyjęto następujące warunki początkowe: $p_o^g = 101325 \text{ Pa}$, $S_{w,o} = 1.0$, $T_o = 303.15 \text{ K}$ (30°C), $\omega_o = 0.0 \text{ kg/kg}$ (pierwszy przypadek) $\omega_o = 0.28 \text{ kg/kg}$ (drugi przypadek). W drugim przypadku początkowe stężenie rozpuszczonej soli jest niższe od nasycenia roztworu i pory początkowo nie zawierają kryształów soli, $S_{p,0} = 0$. Temperatura otoczenia zmienia się zgodnie z algorytmem opisanym w rozdziale drugim. Parametry materiałowe występujące w równaniu 6 uzyskano w wyniku porównania różnic temperatur otrzymanych w eksperymencie z wynikami symulacji numerycznych. Podczas obliczeń komputerowych testowano trzy różne wartości potęgi równania kinetycznego: $p=1.5$, $p=2.5$, $p=3.5$. Parametr krystalizacji pierwotnej A wpływał na czas pojawienia się i wysokość pierwszego piku na wykresie różnicy temperatur – Rys. 4a. Najlepszą zgodność między danymi eksperymentalnymi i obliczeniami numerycznymi uzyskano dla, $p=1.5$ oraz $A=1.7$, dla czujnika 3 (patrz Rys. 4a). Pierwszy wzrost temperatury pojawiający się po ok. 20 h, wskazuje na rozpoczęcie się krystalizacji pierwotnej. Przesycenie roztworu solą wynosi wówczas 1.7. Drugi pik zaobserwowano około 80-tej godziny. Jest on znacznie mniejszy niż pierwszy, co wskazuje na fakt, że przesycenie roztworu wynosi ok 1.0. Wzrost kryształów rozpoczyna się od warstw przypowierzchniowych, gdzie szybciej obniża się temperatura i roztwór staje się przesycony (Rys. 4b). W czasie wzrostu temperatury można zaobserwować rozpuszczanie kryształów soli ze względu na zwiększanie rozpuszczalności roztworu (Rys. 2,

4a). Związane jest z tym zjawisko pochłaniania ciepła, co przejawia się spadkiem temperatury.



a)



b)

Rys. 4. a) Porównanie różnicy temperatur, w cegle zawierającej wodę oraz cegle zawierającej siarczan sodu, pomiędzy wynikami eksperymentalnymi i obliczeniami numerycznymi, zakładając różne parametry materiałowe, b) profil stopnia nasycenia wytrąconej soli.

Fig. 4. a) The comparison of temperature difference between problems without and with salt in sensor 3 obtained in the experiment and in the computer simulations assuming various material parameters, b) the profiles of the saturation degree with the precipitated salt.

5. WNIOSKI

Skonstruowano zestaw eksperymentalny, który może być wykorzystany do pomiaru kinetyki krystalizacji i rozpuszczalności soli. Jest on oparty na pomiarze różnicy temperatur, zatem analizowane mogą być tylko te sole, których rozpuszczalność zależna jest od temperatury.

Zaproponowano model matematyczny opisujący transportu energii, wilgoci i soli uwzględniający kinetykę przemiany fazowej soli. Podczas transportu energii rozpatrywane jest ciepło krystalizacji. W oparciu o model matematyczny został opracowany program komputerowy, który następnie

zweryfikowano danymi eksperymentalnymi. Przez rozwiązanie zadania odwrotnego można oszacować wszystkie dane materiałowe pojawiające się w równaniu 6.

PODZIĘKOWANIA

Badania naukowe przeprowadzono w ramach projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju” finansowane przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego na podstawie Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

SALT AND MOISTURE TRANSPORT IN NON-ISOTHERMAL CONDITION CONSIDERING THE KINETICS OF SALT PHASE CHANGE

Summary: Water and salt are widely recognized as major factors of porous materials damage, therefore a lot of experimental and theoretical studies are devoted to them. One of the most adverse phenomenon which is related to the salt and moisture presence in the pore system of building materials is salt crystallization. The experimental setup was constructed to measure the changes of temperature due to the crystallization/dissolution process. The mathematical model of salt, moisture and energy transport was derived and based on it the computer code was developed. The salt phase change kinetics is taken into account while modelling. The crystallization process itself changes the internal structure of porous medium e.g. porosity, permeability, which must be taken into account while modelling the transport phenomena. Additionally the heat is released or consumed during the crystallization/dissolution process. To solve the set of governing, differential equations the finite element and finite difference methods are used. Salt phase change was calculated using three different rate laws. The comparison of experimental data and numerical results is presented for cooling-warming of brick containing sodium sulphate.

Literatura

- [1] Atkins, P., de Paula, J., 1999, *Atkins' Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University Press, Oxford.
- [2] Bear, J., Bachmat, Y. 1991, *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- [3] Coussy, O. 2006, 'Deformation and brittle fracture from drying-induced crystallisation of salts', *J Mech Phys Solids*, 54, 1517-1547
- [4] Espinosa R.M., Franke L., Deckelmann G. 2008, 'Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence', *Construction and Building Materials*, 22, 1758-1773
- [5] Flatt, R.J. 2002, 'Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated' *J Crystal Growth*, 242, 435-454

- [6] Flatt, R.J., Steiger, M., Scherer, G.W. 2007, 'A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure', *Environ Geology*, 52, 187-203
- [6-7] Gawin, D., Schrefler, B.,A., 1996, 'Thermo-hydro-mechanical Analysis of Partially Saturated Porous Materials', *Engineering Computations*, 13, 113-143
- [8] Koniorczyk, M, Gawin, D. 2008, 'Heat and moisture transport in porous building materials containing salt', *J Build Phys.*, 31, 279-300
- [9] Koniorczyk, M., Wojciechowski, M. 2009, 'Influence of salt on desorption isotherm and hygral state of cement mortar – Modelling using neural networks', *Construction and Building Materials*, 23, 2988-2996
- [10] Koniorczyk M. 2010, 'Modelling the phase change of salt dissolved in pore water – Equilibrium and non-equilibrium approach', *Construction and Building Materials*, 24, 1119-1128
- [11] Lewis, R. W., Schrefler, B.A. 1998, *The finite element method in the static and dynamic deformation and consolidation of porous media*, John Wiley & Sons, Chichester
- [12] Marliacy P., Solimando R., Bouroukba M., Schuffenecker L. 2000, 'Thermodynamics of crystallization of sodium sulphate decahydrate in H₂O-NaCl-Na₂SO₄: application to Na₂SO₄ 10H₂O-based latent heat storage materials', *Thermodynamica Acta*, 344, 85-94
- [13] Pel L., Huinink H., Kopinga K., van Hees R.P.J., Adan O.C.G. 2004, 'Efflorescence pathway diagram: understanding salt weathering', *Construction and Building Materials*, 18, 309-313
- [14] Scherer, G.W. 1999, 'Crystallization in pores', *Cement and Concrete Research*, 29, 1347-1358