

Charakterisierung und Schadensanalyse von Baustoffen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie

Dr. Peter Pöit
Dr. Angelika Reichmann
Prof. Dr. Ferdinand Hofer
Zentrum für Elektronenmikroskopie, Graz
www.felmi-zfe.at

Einführung

Zement und Beton werden im Allgemeinen für den Bau eher großer Objekte wie Häuser, Brücken, Tunnels und Ähnliches verwendet. Kaum jemand verbindet damit also unmittelbar Mikroskopie und mikroskopisch kleine Strukturen. Dabei können schon die elementaren Bestandteile der Ausgangsstoffe, die einzelnen Körner eines Zuschlagstoffes etwa, durchaus wesentlich kleiner als 1 mm sein. Ganz wesentlich für die Eigenschaften eines Betons ist aber auch, wie seine einzelnen Komponenten aneinander oder an eine andere Grenzfläche, wie etwa Stahl, anbinden. Phasengrenzflächen spielen ganz generell eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften von Materialien. Hier können aber schon Längen von 1 millionstel Millimeter maßgeblich sein, also Dimensionen, die weit unterhalb der Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie liegen.

Aber auch die Schädigung von Bauwerken, etwa durch Umwelteinflüsse, beginnt meist im Bereich sehr kleiner Dimensionen. Der Angriff einer Oberfläche wird zunächst nur einige tausendstel Millimeter tief reichen und sich erst mit der Zeit immer tiefer in das Mauerwerk hineinfressen. Auch bei der Schadensanalyse ist daher häufig Mikroskopie nötig, will man den Ausgangsort der Schädigung und die eigentliche Ursache für die Schädigung bestimmen.

Neben der Lichtmikroskopie hat sich inzwischen auch die Rasterelektronenmikroskopie in der Charakterisierung von Baustoffen und in der Schadensanalyse etabliert. Ihr großer Vorteil ist, dass man die Oberflächen nicht nur mit hoher Vergrößerung abbilden, sondern auch chemisch analysieren kann.

Grundlagen zur Rasterelektronenmikroskopie

Ziel jeder Mikroskopie ist es, mithilfe geeigneter Instrumente Strukturen sichtbar zu machen, die mit dem Auge nicht wahrgenommen werden können. Die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops, also der kleinste Abstand, bei dem zwei nebeneinander liegende Objekte noch als getrennt wahrgenommen werden können, ist durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts bestimmt. Will man kleinere Objekte sichtbar machen, muss man dafür Strahlung mit einer sehr viel kleineren Wellenlänge als Licht benutzen. Gerade für mikroskopische Untersuchungen sind Elektronenstrahlen sehr gut geeignet, denn die entsprechende Wellenlänge ist um einen Faktor Hunderttausend kleiner als jene von sichtbarem Licht. Die Auflösung von Elektronenmikroskopen wird daher nicht durch die Wellenlänge der Elektronen, sondern nur durch die Linsenfehler der Mikroskope begrenzt.

Im Wesentlichen gibt es zwei Arten von Elektronenmikroskopen:

1. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM), mit dem nur sehr dünne, mit

Elektronen durchstrahlbare Proben abgebildet werden können.

2. Das Rasterelektronenmikroskop (REM, siehe Abb. 1), mit dem auch massive Proben untersucht werden können. Die Probengröße ist dabei nur durch die Größe der Probenkammer begrenzt. Durchmesser von mehreren Zentimetern sind aber in jedem Fall möglich.

In einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probenoberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl Zeile für Zeile abgerastert. Synchron dazu wird die Intensität der durch die Wechselwirkung zwischen den auftreffenden Elektronen und der Probe entstehenden Signale wie Sekundärelektronen oder Rückstreuелеktronen (siehe Abb. 2) auf einem Bildschirm aufgezeichnet. Unterschiedliche Signale ergeben dabei unterschiedliche Informationen. Mit Rückstreuелеktronen, das sind elastisch von der Probenoberfläche zurückgestreute Elektronen, erhält man im Wesentlichen Materialkontrast. Aus den Atomen der Probe herausgeschlagene Elektronen (Sekundärelektronen) dagegen ergeben bei der Abbildung Topografiekontrast.



Abb. 1: Rasterelektronenmikroskop (Quanta 600 FEG)

Die Vergrößerung ergibt sich aus dem Verhältnis der Größe des Bildes auf dem Ausgabemedium (Bildschirm, Druck) zur Rasterfläche auf der Probe, ist also eine rein geometrische Beziehung. Die Auflösungsgrenze eines REM liegt bei etwa einem millionstel Millimeter.

Ein weiteres wesentliches Abbildungskriterium neben der Auflösung stellt die Schärfentiefe dar. Unter Schärfentiefe versteht man den Entfernungsbereich, in dem ein Objekt oberhalb und unterhalb der Fokusebene scharf abgebildet wird. Sie beträgt beim REM bei einer 1.000-fachen Vergrößerung etwa ~ 0,1 mm, bei einem Lichtmikroskop ~0,0001 mm. Mit dem Licht-

mikroskop können daher nur glatte und exakt waagrecht orientierte Flächen zur Gänze scharf abgebildet werden, während das REM optimal zur Abbildung unebener, rauer Oberflächen, wie etwa von Brüchen, Nadeln (siehe Abb. 3), geeignet ist.

Bei der Wechselwirkung von Materie mit Elektronen entstehen als Wechselwirkungsprodukt auch Röntgenstrahlen. Diese können zur chemischen Analyse des betreffenden Materials herangezogen werden. Da die Elektronen etwas in die Probe eindringen (siehe Abb. 2), liegt das kleinste Analysenvolumen bei einem Durchmesser von 0,001 mm. Daher können also sehr kleine

Phasen analysiert oder zum Beispiel auch Diffusionsprofile mit sehr guter räumlicher Auflösung aufgenommen werden. Analysiert werden können alle Elemente ab Bor, die Nachweisempfindlichkeit hängt vom zur Verfügung stehenden Detektor ab und kann bei 0,1 Gewichtsprozent beziehungsweise zwischen 10–100 ppm liegen.

Mit dem REM ist sowohl eine topografische als auch chemische Charakterisierung von Materialien möglich. Über Stereobilder können auch Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche quantitativ erfasst werden.

Anwendungsbeispiele

Am Beispiel einer Betonprobe (freundlicherweise von Dr. J. Macht, Forschungsinstitut der Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie, zur Verfügung gestellt) kann man deutlich den Unterschied zwischen Topografiekontrast und Materialkontrast erkennen (siehe Abb. 4).

Im Sekundärelektronenbild sind die Rauigkeit der Oberfläche, die Poren und Risse gut sichtbar. Mit dieser Methode kann man Porengrößenverteilungen bestimmen, mit Porengrößen bis in den Bereich von 1/1000 mm. Das Rückstreuerelektronenbild dagegen zeigt deutlich die Verteilung der einzelnen Komponenten des Betons, etwa die Lage der Zuschlagstoffe und des Bindemittels und ob diese gleichmäßig verteilt sind. Zusätzlich erhält man auch Informationen darüber, ob die Anbindung der ein-

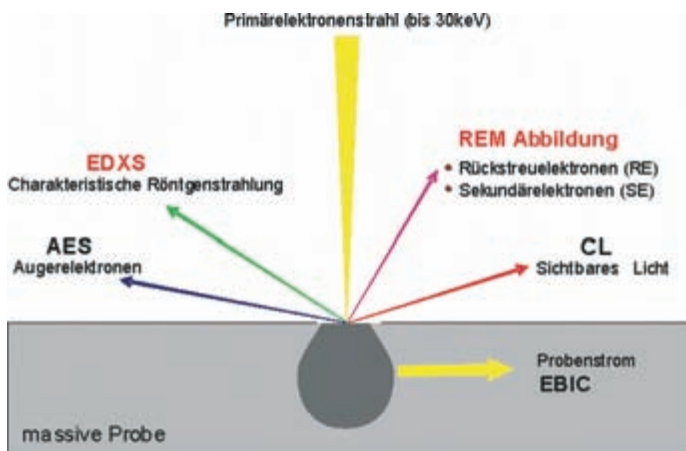


Abb. 2: Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe, emittierte Signale

Abb. 3: Sekundärelektronenbild von Ettringitnadeln

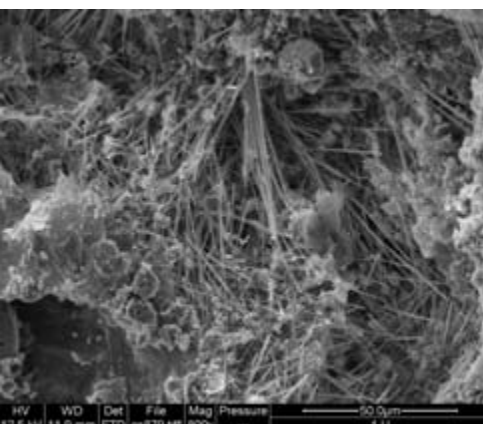
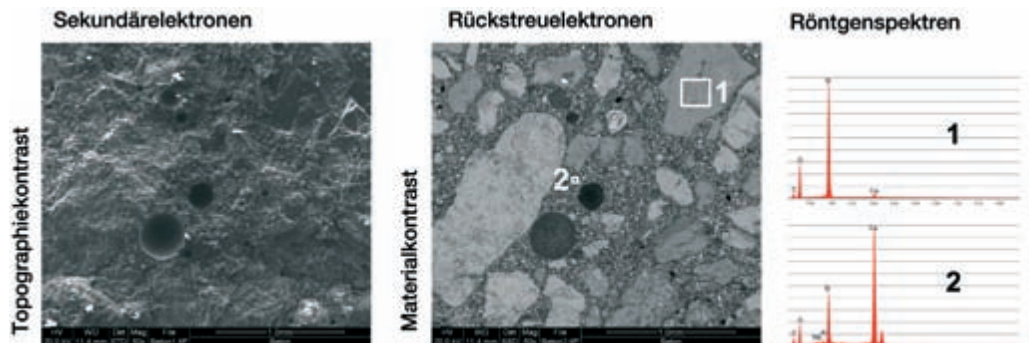


Abb. 4: Bruchfläche von Frischbeton



Alle Bilder: © Zentrum für Elektronenmikroskopie, Graz

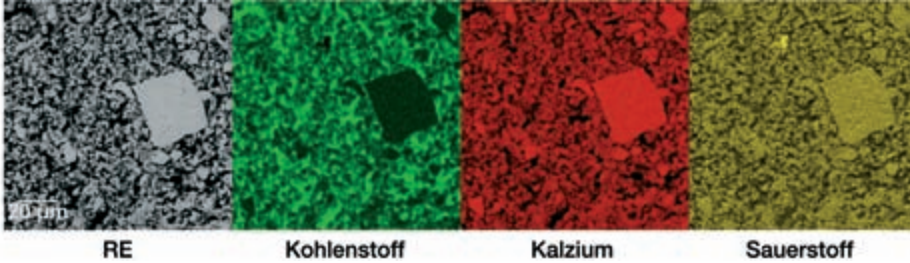


Abb. 5: Elementverteilungsbilder einer antiken Putzschicht aus Flavia Solva

zelen Komponenten aneinander kompakt ist oder ob zwischen bestimmten Komponenten etwa Spalten auftreten. Auf dieselbe Art und Weise können auch Übergänge zwischen verschiedenen Schichten, etwa Putz und Mörtel oder Beton, gezielt untersucht werden.

Mittels Röntgenspektrometrie im REM können in vorgewählten Probenbereichen chemische Analysen (siehe die Spektren von Abb. 4) durchgeführt werden. Dadurch lässt sich auch die Veränderung einzelner Komponenten, etwa infolge von Trocknungs- oder Verwitterungsprozessen, verfolgen. Eine weitere Anwendung wäre zum Beispiel die Untersuchung des Angriffes von Außenwänden von Gebäuden oder der Innenwände von Tunneln durch Wasser und chlorhaltige Substanzen, z. B. Streusalz. An Querschnitten kann auch die Eindring-

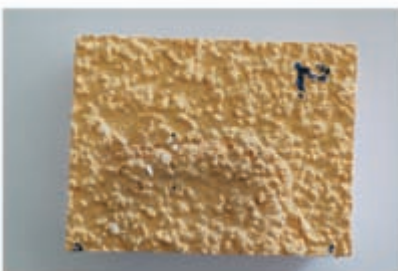
tiefe des Chlors sowie weiterer Elemente bestimmt werden. Ausmaß und Reichweite von Diffusionsprozessen sind also ebenfalls messbar.

Ein weiterer typischer Schadensfall, bei dem die Analyse mittels Röntgenspektrometrie sehr nützlich sein kann, ist etwa die Verfärbung von Außenmauern von Gebäuden durch Witterungseinflüsse. Damit kann festgestellt werden, ob als wesentliche Ursache die Diffusion bestimmter Elemente, etwa von Eisen, an die Oberfläche oder der Eintrag und die Einwirkung von Stoffen aus der Umwelt, zum Beispiel Pollen, primär für die Verfärbung verantwortlich ist.

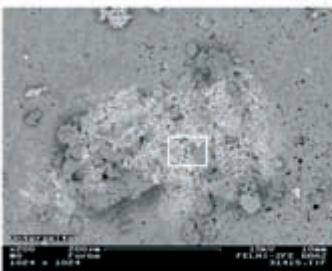
Häufig sind aber, gerade auch im Falle von Diffusionsprozessen, nicht Einzelanalysen, sondern ist die lokale Verteilung der chemischen Elemente über einen größeren Bereich besonders interessant. Bei diesen Element-

verteilungsbildern rastert der Elektronenstrahl ein Stück der Probenoberfläche in einem Punktraster ab. Die Zahl der emittierten Röntgenquanten des betreffenden Elementes, welche proportional zur Konzentration dieses Elementes ist, wird in Form eines Farbcodes auf einem Bildschirm aufgezeichnet. Zur Illustration soll hier eine Probe eines antiken Mörtels, der von einer römischen Ausgrabungsstätte in der Südsteiermark stammt, dienen (freundlicherweise von Frau Mag. B. Kosednar-Legenstein, TU Graz, Institut für angewandte Geowissenschaften, zur Verfügung gestellt). Die Bestimmung der Zusammensetzung von Mörtel und Putzen von historischen Bauwerken ist erstens wichtig für deren Restaurierung, zweitens ist die Kenntnis der Zuschlagstoffe hilfreich für weitere geochemische Untersuchungen wie zum Beispiel einer Isotopenuntersuchung des Kohlenstoffs. Für die Aufnahmen wurde aus der Probe ein Schliff angefertigt. Dazu wird die Probe in Harz eingebettet und anschließend poliert. Elementverteilungsbilder geben die Verteilung der Konzentration einzelner Elemente auf der Probenoberfläche wieder, im konkreten Beispiel die Verteilung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Kalzium vom Putz des Bauwerkes (siehe Abb. 5). Es konnte herausgefunden werden, dass sowohl der Zuschlagstoff als auch das Bindemittel des Putzes aus Kalziumcarbonat bestehen. Um eine Isotopenuntersuchung vom Kohlenstoff des Bindemittels durchführen zu können, musste der Zuschlagstoff entfernt werden.

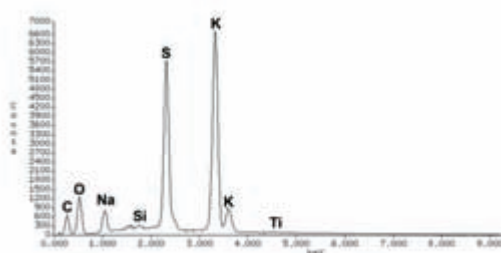
Abb. 6: Analyse von Wärmedämmverbundsystem



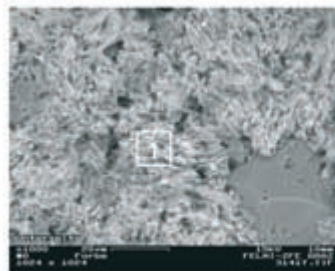
a: Foto



b: Rückstreuelektronen-Bild



d: Röntgenspektrum zu Zone 1 in Bild c



c: Detail von Bild b

Alle Bilder: © Zentrum für Elektronenmikroskopie, Graz

Das Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Bei herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopen herrscht in der Probenkammer Hochvakuum (10^{-5} Torr). Das stellt spezielle Anforderungen an die Probe. Sie muss elektrisch leitend sein bzw. mit einer sehr dünnen elektrisch leitenden Bedampfs- oder Sputterschicht versehen werden, und sie muss vakuumtauglich sein. Um poröse, nasse, ölige oder gasende Proben untersuchen zu können, wurde das ESEM entwickelt. In der Probenkammer befindet sich ein Gas (Wasserdampf, Luft, Stickstoff, ...) unter einem Druck, der zwischen 0,1 bis

30 Torr wählbar ist. Die durch die Ionisation der Gasmoleküle entstehenden positiven Ionen neutralisieren die durch Elektronen hervorgerufenen elektrischen Aufladungen. Daher können im ESEM auch elektrisch nicht leitende Proben ohne weitere Vorbehandlung untersucht werden. Dies ist insbesondere auch für Proben interessant, die aus juristischen (Beweisstück in einem Gerichtsverfahren) oder sonstigen Gründen nicht verändert werden dürfen.

Mit dem ESEM konnte ein Schadensfall (Proben freundlicherweise von Frau Ing. B. Trippl, Bautechnische Versuchs- und Forschungsanstalt Salzburg, zur Verfügung gestellt) einfach und schnell gelöst werden. Oberhalb der Verfließung seitlich eines Treppeabganges kam es bei einem Außenwand-Wärmedämmverbundsystem (WDVS) zu Blasenbildungen und Verfärbungen. Für

die Untersuchung im REM wurde eine Blase mit einem Skalpell herausgebrochen und die Unterseite dieser Blase ohne zusätzliche Beschichtung im ESEM mithilfe der Röntgenspektrometrie analysiert. In den Abbildungen 6a und 6b sind die Aufnahmen von der Unterseite der Blase zu sehen. Es konnten eindeutig Ausblühungen von Kaliumsulfat beobachtet und nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenspektrometrie können somit zahlreiche praktische Problemstellungen in der Baustoffkunde, beginnend bei Schadensanalysen bis zu Abbindevorgängen, untersucht werden. Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die umfassende

Charakterisierung vieler Festkörper in Bezug auf die Topografie, die chemische Zusammensetzung und die Kristallstruktur des betreffenden Materials.

Literatur

- P. F. Schmidt: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Expert Verlag, 1994.
- J. Goldstein et al: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Kluwer Academic, 2003.
- Environmental Scanning Electron Microscopy, Philips Electron Optics Eindhoven, 1996.
- J. Stark; B. Wicht: Dauerhaftigkeit von Beton, Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuserverlag 2001.

EINER FÜR ALLE.

Universeller Zement
Perfekt für Sichtbeton und Estrich
Problemlose Anwendung
Dauerhaft



DER SPEZIALIST.

Besonderer Zement
Für große Dauerhaftigkeit
Perfekt für Stallungen, Silos und Güllegruben
Gegen chemische Angriffe



EISKALT ERWISCHT.

Spezieller Zement
Rasche Erhärtung
Kurze Ausschulungsfristen
Für Temperaturen unter 10°C



GANZ SCHÖN HART.

Standardzement
Perfekt für massivere Bauteile
und für die warme Jahreszeit



ZART, ABER HART.

Höchstwertzement
Für feingliedrige Teile
Bei tiefen Temperaturen
Geringer Zeitaufwand



DIE NEUE HÄRTE.

Der neue Standardzement
mit der TOP-Performance.
Härter. Schneller. Sicherer.



www.lafarge.at

