



Die Kombination von Kathodolumineszenz und Kryotransfersystem im Feldemissions - REM - Neue Erkenntnisse in der Analytik von Baustoffen und Zementen -

J.Göske¹, W.Kachler¹, R.Wenda², N.Winkler³, H.Pöllmann³, H.Pankau⁴, R.Ries⁴

juergen.goeske@werkstoffanalytik.de, www.werkstoffanalytik.de

¹Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH, 91207 Lauf a.d. Pegnitz,
²Fachhochschule Nürnberg, FB Werkstofftechnik, 90489 Nürnberg
³Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Mineralogie, 06108 Halle (Saale)
⁴GATAN GmbH, 80807 München

Einleitung:

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) in Verbindung mit einem Kryotransfersystem (KS) und einer Kathodolumineszenz (KL) wird immer häufiger zur Untersuchung von Zementen und anderen Baustoffen eingesetzt /1,2/. Ein wesentliches Interesse besteht darin, Gefügeuntersuchungen bereits ab der ersten Minute der Hydratation *in situ* beobachten zu können /3/ und Ergebnisse bei der Gefügebetrachtungen durch quantitative Phasenanalyse an Klinkeranschliffen zu erzielen /4/.

In der vorliegenden Arbeit soll der Einsatz eines KS- und KL-Systems (Alto 2500 und MonoCl der Firma GATAN, Bild 1) in Verbindung mit einem hochauflösendem REM bei den Untersuchungen der folgenden Reaktionen und Werkstücken demonstriert werden:

- Untersuchung der hydratischen Verfestigung von α -Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), im Zeitraum der ersten 3 Minuten.
- Untersuchung der hydraulischen Verfestigung eines handelsüblichen Portlandzementes, im Zeitraum der ersten 10 Minuten
- Gefügebetrachtung und quantitative Phasenanalyse an Klinkeranschliffen

Unter Normalbedingungen geht das chemisch und physikalisch gebundene Wasser hydratisierter Proben schnell verloren, wenn diese in das Hochvakuum eines REMs eingebracht werden. Bei diesen Entwässerungsvorgängen werden in den meisten Fällen die Proben geschädigt /3/. Bei einer herkömmlichen Präparation wird i. a. die Probe vor der Untersuchung im REM durch Zugabe von Aceton entwässert und so die Hydratationsreaktion gestoppt; fast immer kommt es hierbei zu einer Artefaktbildung. REMs, die bei höheren Kammerdrücken arbeiten (VP, ESEM etc.), können zwar die hydratisierten Phasen stabilisieren aber sie können nur die Probenoberfläche abbilden. In den ersten Minuten der Hydratation ist jedoch noch sehr viel freies Wasser vorhanden, das den Blick auf die Probe verhindert. Wird dieses durch Sublimation entfernt, fallen die gelösten Bestandteile aus und bleiben als Artefakte auf der Probenoberfläche zurück.

Bei der Kryotransferpräparation dagegen werden durch Schockgefrierung, Gefrierbruch und anschließender Gefrierätzung die internen Strukturen der gefrorenen Proben sichtbar.

Bereits 1997 wurden erste Ergebnisse über den Einsatz der Kathodolumineszenz (KL) in Verbindung mit einem REM bei der Gefügebetrachtungen und auch der quantitativen Phasenanalyse an Klinkeranschliffen publiziert /4/.

Es können zum Beispiel die drei Hauptphasen des Portlandzementklinkers - Alit (C_3S), Belit (C_2S) und Zwischenphase (Aluminat+Ferrat: $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$) – anhand ihres unterschiedlichen Fluoreszenzverhaltens unterschieden werden. Durch die unterschiedlichen Helligkeitswerte lassen sich mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware die Flächenanteile der Gefügekomponenten quantitativ bestimmen. Die Vorzüge der Auflichtmikroskopie (Gefügebetrachtung, Aussagen über Korrosions- und Resorptionserscheinungen) lassen sich so mit der Möglichkeit einer automatisierbaren Phasenquantifizierung mittels Bildverarbeitungssoftware vereinen.

Untersuchungsobjekte:

Als Untersuchungsobjekte für den Einsatz des KS-Systems wurden ein genau definiertes α -Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) und ein handelsüblicher Portlandzement (CEM I 32,5) ausgewählt (Bilder 2-4). Die Abbindereaktion mit dest. Wasser (α -Halbhydrat W/F-Wert = 0,50, CEM I 32,5 W/F-Wert = 0,48) wurde jeweils nach bestimmter Reaktionszeit mittels KS-System gestoppt. Sämtliche Proben wurden im FE-REM unter Hochvakuum untersucht. Bei diesen Untersuchungsobjekten ist der Erstarrungsverlauf als wichtigste Eigenschaft anzusehen. Dieser kann mit Hilfe des Kryotransfersystems detailgetreu dargestellt werden. Bereits nach wenigen Minuten Reaktionszeit sind Phasenneubildungen zu erkennen (Bilder 2-4). Die Kryotransfer-Aufnahmen erlauben somit einen direkten Einblick in das „Gefüge“ des Gipsschlickers und der Zementpaste. Für die Untersuchungen mittels KL-System kam ein Portlandzementklinker eines namhaften Zementproduzenten zum Einsatz. Die drei Hauptphasen des Portlandzementklinkers - Alit (C_3S), Belit (C_2S) und Zwischenphase (Aluminat+Ferrat: $\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$) konnten anhand ihres unterschiedlichen Fluoreszenzverhaltens und mittels Bildverarbeitungssoftware quantitativ bestimmt werden (Bilder 4 bis 8).

Ergebnisse:

Nachfolgende Aufnahmen 1 bis 8 zeigen den Einsatz des KS- und KL-Systems, gekoppelt an ein FE-REM, an Hand von repräsentativen Beispielen.

Literatur:
/1/ J. Göske et. al.: ICAM ISBN 90-5809-163-5, (2000), 779-782
/2/ J. Göske et. al.: CAC ISBN 1-86125-142-4, (2001), 189-196
/3/ H. Pöllmann et. al.: ICMA, (2000), 310-331
/4/ H. Motzet et. al.: GDCh Bauchemie ISBN 3-924763-69-0, (1997), 246-248



Bild 1: FE-REM LEO 1530 VP mit SE-, InLens- und QBSD-Detektor in Verbindung mit Kathodolumineszenz und Kryotransferreinheit

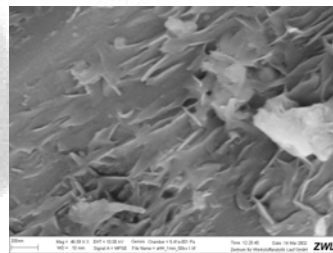


Bild 3: KS-FE-REM-Detail-Aufnahme aus Bild 2. Reaktionszeit 1 min, Neubildung von Hydraten an bestimmten Oberflächen detailliert erkennbar. (W/F-Wert = 0,50, RT)



Bild 5: IR-Aufnahme einer Klinkerprobe in der FE-REM-Probenkammer. Probe auf dem Kühltisch aufgebracht, darüber das Spiegelsystem der MonoCl3 und der Antikontaminator der Kryotransferreinheit.

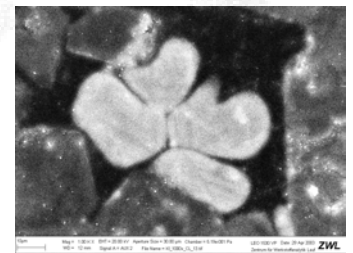


Bild 7: KL-FE-REM-Aufnahme eines Portlandzementklinkers. Das unterschiedliche Fluoreszenzverhalten der Klinkerphasen ist ebenfalls wie in Bild 6 deutlich erkennbar.

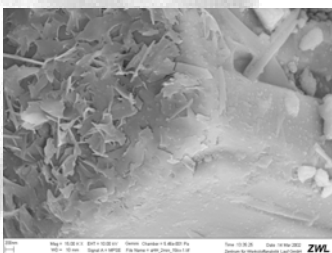


Bild 2: KS-FE-REM-Aufnahme eines definiertes α -Halbhydrats (97,5% α -HH, Kristallwasser 6,2 %). Reaktionszeit 1 min, Neubildung von Hydraten an bestimmten Oberflächen erkennbar. (W/F-Wert = 0,50, RT)

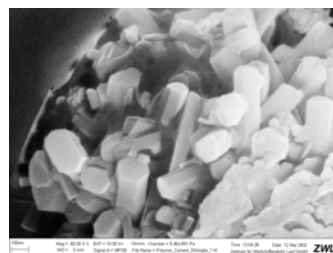


Bild 4: KS-FE-REM-Aufnahme eines Portlandzements (CEM I 32,5). Reaktionszeit 10 min, Neubildung von kurzprismatischen und hexagonalen Kristallen an Kornoberflächen erkennbar. (W/F-Wert = 0,48, RT)

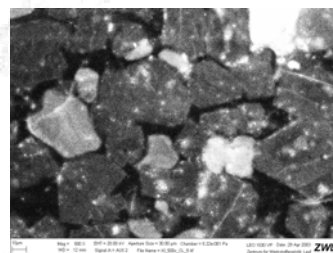


Bild 6: KL-FE-REM-Aufnahme eines Klinkerbereichs. Zu sehen sind: Schleifmittel (strahlend weiße Punkte), Einbettmittel (weiße Bereiche), Belit (hellgraue Bereiche), Alit (dunkelgraue Bereiche) und die Aluminat-Ferrat-Phase (schwarzer Bereich)

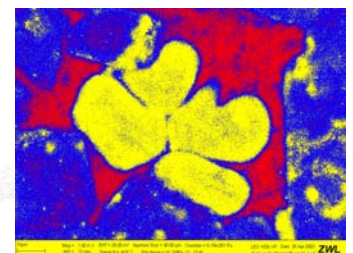


Bild 8: Mittels Bildverarbeitungssoftware quantitativ bestimmter Phasenanteile prozentual zum Bildausschnitt: