

Amtliche Materialprüfungsanstalt (MPA Bremen) Analytische Baustoffmikroskopie

Paul-Feller-Straße 1 D-28199 Bremen Dipl.-Krist. Frank Schlütter Durchwahl: -43

 ☎:
 0421 / 53 70 8-0

 ⊡:
 0421 / 53 70 8-10

 e-mail:
 mpa@uni-bremen.de

 internet:
 http://www.mpa-bremen.de

DBU - Projekt Raseneisenstein

Untersuchungsergebnisse der MPA Bremen

Berichtszeitraum 1998-99

(Bearbeiter: Dipl.-Krist. F. Schlütter)

Inhalt:

1.	Charakterisierung des Raseneisensteins	3
1.1.	Probenmaterial	3
1.2.	Durchgeführte Untersuchungen	3
1.3.	Untersuchungsergebnisse	3
1.3.1.	Kennwertbestimmungen	3
1.3.2.	Geochemische Untersuchungen	4
1.3.2.1.	Chemismus nach RFA	4
1.3.2.2.	Mineralgehalt (berechnet nach RFA)	4
1.3.2.3.	Abschätzung des Tonmineralgehaltes	4
1.3.2.4.	Röntgenographische Phasenanalyse	4
1.3.2.5.	Bestimmung des Fe ^{ll} -Gehaltes	4
1.3.3.	Zusammenfassung der geochemischen Untersuchungen	5
2.	Mikroskopische Untersuchungen zu Ultraschall-Laufzeiten	5
2.1.	Ursachen der Unterschiede in den Ultraschall-Laufzeiten	6
3.	Mikroskopische Untersuchungen an Laborproben (Ausgangszustand) und an Bauwerksproben (Dorfkirche Lindena)	6
3.1.	Probenmaterial	6
3.2.	Ziele der mikroskopischen Untersuchungen	7
3.3.	Untersuchungsergebnisse	7
3.3.1.	Laborproben (Ausgangszustand)	7
3.3.2.	Bauwerksproben (Dorfkirche Lindena)	8
3.3.2.1.	Schadensformen (Gefügeänderungen und ferritisches Bindemittel)	8
3.3.2.2.	Korrelation Gefüge ↔ Bohrwiderstandsmessungen	8
3.3.2.3.	REM/EDX-Untersuchungen metallisch-glänzender Oberflächen	9
4.	Zusammenfassung	9
5.	Ausblick	11
6.	Abbildungen	12

1. Charakterisierung des Raseneisensteins

In der ersten Phase des Projektes wurde eine materialkundliche Charakterisierung des Raseneisensteins vorgenommen.

Hierzu wurden ausgewählte physikalisch-mechanische Kennwerte bestimmt und geochemische Analysen durchgeführt (Gliederungspunkte 1.2. und 1.3.)

1.1. Probenmaterial

Die materialkundlichen Untersuchungen wurden an zwei augenscheinlich unterschiedlichen Varietäten bestimmt (Abb. 1 und 2).

Es handelt sich um Fundstücke mit den Bezeichnungen <u>Grube 1</u> und <u>Grube 2</u>.

Grube 1 repräsentiert eine vergleichsweise feste, dunkle und grobe Erscheinungsform des Raseneisensteins, die häufig an Bauwerken anzutreffen ist, während Grube 2 eine helle, feinkörnige, sandende Varietät vertritt.

In die Kennwertermittlungen wurden auch die Proben <u>Grube-S</u> und <u>Lin-S</u> einbezogen. Hierbei handelt es sich jeweils um Teilstücke größerer Raseneisensteine, an denen von den Projektpartnern weitere Untersuchungen durchgeführt wurden (Ultraschall-Laufzeiten, Porenradienverteilung, Quellen und Schwinden etc.).

1.2. Durchgeführte Untersuchungen

- Kennwertbestimmungen (Rohdichte, Offene Porosität, Freie kapillare Wasseraufnahme)
- Leitfähigkeitsmessungen am Eluat
- Gesamtanalyse, Mineralbestand, Tonmineralgehalt, semiquantitative Tonmineraldifferenzierung <u>Methoden:</u> Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgendiffraktometrie, Infrarotspektroskopie
- Quantitative Tonmineralbestimmung
 <u>Methode:</u> Röntgendiffraktometrie (Texturpräparat)
- Trennung $Fe^{II} \Leftrightarrow Fe^{III}$ (naßchemisch)
- Mikroskopische Untersuchungen (PolMi, REM/EDX)

1.3. Untersuchungsergebnisse

1.3.1. Kennwertbestimmungen

Proben-	Gewicht	Rohdichte	Freie kapillare	Offene	Leitfähigkeit 1)
Bezeichnung	(gerundet)	[kg/dm ³]	Wasseraufnahme	Porosität	[µS/cm]
	[g]		[Gew.%]]	[Vol.%]	
Grube 1 (dkl.)	215	2,07	15,5	32,2	-
Grube 2 (hell)	350	2,02	14,4	29,1	-
Grube-S (I)	300	2,01	16,7	33,6	508
(II)	1.000	2,03	16,9	34,3	
Lin-S	3.700	1,96	15,1	29,6	129

¹⁾ Leitfähigkeit bestimmt bei ca. 21°C

1.3.2. Geochemische Untersuchungen

Probe		Elementbestand als Oxid [%]							
	SiO ₂	AI_2O_3	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	P_2O_5	MnO
Grube 1	30,0	1,27	48,95	1,23	0,47	0,00	0,08	1,43	0,83
Grube 2	60,45	1,52	25,39	0,75	0,51	0,00	0,10	1,28	0,12

1.3.2.1. Chemismus nach RFA

Na ₂ O	K ₂ O	S	G.V.
0,17	0,30	0,01	14,85
0,30	0,62	0,00	8,68

Spurenelemente wurden ebenfalls bestimmt

1.3.2.2. Mineralgehalt (berechnet aus RFA)

Probe		Mineralphasen [%]								
	Quarz	Hämatit/	Kali-	Plagio-	Glimmer/	Chlorit	Kaolinit	Smectit	Rutil	Apatit
		Goethit	Feldspat	klas	Illit					-
Grube 1	27,5	50,4	0,3	1,4	2,7	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9
Grube 2	56,3	26,3	2,7	2,5	1,5	0,0	0,0	0,0	0,1	1,8

1.3.2.3. Abschätzung des Tonmineralgehaltes

Annahmen: 1) Glimmer überwiegend Muscovit (Mikroskopie) in beiden Proben ≈1%
2) Rest zu 2/3 Tonfraktion (< 2 μm) und zu 1/3 Siltfraktion (2-63 μm)

Ergebnis: Grube 1: \approx 1,2 Gew.% Grube 2: \approx 0,4 Gew.%

1.3.2.4. Röntgenographische Phasenanalyse

	Quarz [%]	Hämatit [%]	Goethit [%]	röntgenamorph [Diff. zu RFA _{rechn.}]
Grube 1	27,5	7,5	6,5	36,4
Grube 2	56,5	9,5	2,5	14,3
	= RFA _{rechn.}		$\Sigma =$	RFA _{rechn.}

1.3.2.5. Bestimmung des Fe^{II}-Gehaltes

Hierzu wurde im Aufschluß zunächst der Fe³⁺-Gehalt bestimmt. Nach Oxidation des Probenmaterials erfolgte eine zweite Bestimmung des Fe³⁺. Aus der Differenz beider Messungen wurde der Fe^{II}-Gehalt, bezogen auf das Gesamteisen, abgeschätzt:

Grube 1: 1,23 % Grube 2: 0,75 %

1.3.3. Zusammenfassung der geochemischen Untersuchungen

Kennwerte (5 Proben)

- Rohdichte	1,96 - 2,07 kg/dm³
- Freie kapillare WA	14,4 - 16,9 Gew.%
- Offene Porosität:	29,1 - 34,3 Vol.%
 Leitfähigkeit (Eluat) 	129 - 508 µS/cm (2 Proben)

Mineralbestand (2 Proben)

- Quarz
 - arz 27,5 bzw. 56,3 %
- Hämatit/Goethit 50,4 bzw. 26,3 % (davon röntgenamorph: 36,4 bzw. 14,3 %)
- Feldspäte 1,7 bzw. 5,2 %
- Glimmer 2,7 bzw. 1,5 %
- Tonminerale 1,2 bzw. 0,4 % (Illit)
- Gehalt an Fe^{II} 1,23 bzw. 0,75 % (bezogen auf Gesamt-Fe)

Mikroskopie (4 Proben, 7 Dünnschliffe)

- Bindemittelfunktion der ferritischen Matrix

- ferritische Matrix nicht durchstrahlbar

- Mineralkörner durchweg gut gerundet (Qz, Fsp, Gli)

- Korngrößen meist < 0,4 mm, vereinzelt bis 0,7 mm
- Gefüge häufig sehr inhomogen (bzgl. Porosität, Mineralkorn-/Matrixgehalt)
- häufig hoher Anteil an Grobporen (mehrere mm)
- häufig Risse in der ferritischen Matrix (v.a. in der Bauwerksprobe aus Lindena)
- keine Salze

Schlußfolgerungen für das Verwitterungsverhalten

- \rightarrow "Bindemittel" und Mineralbestand chemisch weitgehend beständig
- → wahrscheinlich geringer Einfluß der Tonminerale auf die Dauerhaftigkeit
- → Offene Fragen: Ursache der Risse im ferritischen "Bindemittel" ?
 - Sind die Risse ein Kriterium für die Frostbeständigkeit ?

2. Mikroskopische Untersuchungen (zu Ultraschall-Laufzeiten)

Die Untersuchungen wurden an Teilstücken eines Ausbausteines der Dorfkirche Lindena und eines Lesesteines aus Grube (Landkreis Prignitz) durchgeführt (Abb. 10 und 11). Die MPA-Proben tragen die Bezeichnungen **Lin-S** und **Grube-S**.

An den MPA-Teilproben wurden Ultraschall-Laufzeiten in verschiedenen Richtungen gemessen und dabei Unterschiede bis zum Faktor 3 ermittelt.

Ziel der hierzu durchgeführten lichtmikroskopischen Untersuchungen war es, etwaige, gefügebedingte Ursachen für die unterschiedlichen US-Meßergebnisse nachzuweisen.

Die Abbildungen 12 und 13 zeigen schematische Darstellungen der MPA-Proben mit Blick auf die Sägeflächen (vgl. Abb. 10 und 11). Die US-Meßstrecken sind eingetragen. Weiterhin sind die Lage und Bezeichnung der Dünnschliffpräparate und die für diese Bereiche ermittelten US-Geschwindigkeiten eingetragen.

Aus der Probe **Grube-S** wurden folglich 2 Dünschliffe entlang der Meßstrecke 2 (US-Geschwindigkeit 3,284 km/s) und zwei Dünnschliffe aus dem Bereich der Meßstrecke 6 (US-Geschwindigkeit 1,399 km/s) für vergleichende mikroskopische Untersuchungen herauspräpariert.

Abb. 3 bis 9

Als Beispiel für eine sehr geringe US-Geschwindigkeit (1,018 km/s) wurde aus dem Bereich der Meßstrecke 4 an der Probe **Lin-S** ein Dünnschliff angefertigt.

2.1. Ursachen der Unterschiede in den Ultraschall-Laufzeiten

Aus den durchgeführten Untersuchungen lassen sich aufgrund der geringen Probenanzahl und der Inhomogenität des Materials lediglich Tendenzen ableiten.

Die Gefüge der Proben mit hohen US-Geschwindigkeiten zeigen gegenüber denen mit niedrigen Werten bezüglich Mineralkorngehalt, Matrixanteil sowie Grob- und Feinporosität keine signifikanten Unterschiede. Die Schwankungsbreite des Materials ist an allen Präparaten in etwa gleichem Maße vertreten.

Eine mögliche Einflußgröße ist die Rißhäufigkeit in der Matrix. Das ferritische Bindemittel der Probe Lin-S (US: 1,018 km/s) weist gegenüber den Proben Grube-S1 und Grube-S2 deutlich mehr Risse auf. Die Rißweiten liegen überwiegend im Bereich <10 bis 20 μ m, teilweise 30-50 μ m.

Zwischen den letztgenannten Proben Grube-S1 (US: 3,284 km/s) und Grube-S2 (US: 1,399 km/s) liegen keine deutlich erkennbaren Unterschiede im Rißgehalt vor. Gegenüber Lin-S sind die Risse jedoch schmaler (überwiegend <10 μ m, teilweise bis 15 μ m).

3. Mikroskopische Untersuchungen an Laborproben (Ausgangszustand) und an Bauwerksproben (Dorfkirche Lindena)

Laborproben:	Beu 99/1	14-28 <u>Bauw</u>	erksproben: Lin 4/1 Lin 4/	4	
	Beu 99/8	3	Lin 4/2 Lin 4/	5	
	Li 99/1		Lin 4/3 Lin 4/	6	
Probe		Beschreibung	Fragestellung	Präpa	ration
		_		REM	Polmi
Beu 99/14-28	ohne FTW	Teile eines (zerbrochenen) Prismas	- Gefügebeshreibung		x
Beu 99/14-27	nach FTW		- Gefügeveränd. durch FTW		
Beu 99/8 v	ohne FTW	Randstücke	- Gefügebeshreibung		х
Beu 99/8 n	nach FTW		- Gefügeveränd. durch FTW		
Li 99/1 v	ohne FTW	Randstücke	- Gefügebeshreibung		х
Li 99/1 n	nach FTW		- Gefügeveränd. durch FTW		
Lin 4/1		Bröckelzerfall	- Gefügebeschreibung	Х	х
		(<u>zu BW 5</u> : gleichmäßige	- Korrelation zu BW ?		
		Entfestigung bis 20 mm Tiefe)	- REM-Untersuch. ferrit. BM		
Lin 4/2 a		optisch intakt	- Gefügebeschreibung		х
Lin 4/2 b		(<u>zu BW 6</u> : bis 15 mm Tiefe	- Korrelation zu BW ?		х
		Sprünge zw. 2 und 6)	- REM-Untersuch. ferrit. BM		
Lin 4/3 a		Brockelzerfall, sehr murbe	- Gefugebeschreibung	Х	Х
Lin 4/3 b		(ZU BVV 13: DIS 30 mm Tiefe	- REM-Untersuch. ferrit. BM	Х	Х
Lip 4/4		Sprunge Zw. Z und 7-8)	Cofügobooobroibung		
LIN 4/4		optisch intakter, fester Quader	- Geiugebeschreibung	X	X
		(<u>20 BW 7</u> . DIS 20 Mini Tiele gleichbleibendes Niveau: 6.8)	- REM-Ontersuch. Territ. Bivi		
L in 4/5		flächige Rückwitterung	- Gefügebeschreibung		v
LIII 4 /5		(zu B 20/21: bis 25 mm Tiefe	- Korrelation zu BW 2		^
		Sprünge zwischen 2 und 8)			
Lin 4/6		metallisch-glänzende Oberfläche	- Ursache (EDX-Analyse)	х	
Grube Babber	า	metallisch glänzendes Band	- Ursache (EDX-Analyse)	х	

3.1. Probenmaterial

3.2. Ziele der mikroskopischen Untersuchungen

- Gefügebeschreibungen vor und nach FTW (Laborproben)
- Gefügeuntersuchungen an Bauwerksproben
 - visuell intakte und unterschiedlich stark geschädigte Werksteine
 - verschiedene Schadensbilder
 - Korrelation Gefüge ↔ Bohrwiderstandsmessungen
- REM- Untersuchungen am ferritischen BM
 Ursachen des hygrischen Quellens
- REM/EDX-Untersuchung metallisch-glänzender Oberflächen
 - Werkstein Lindena
 - "Erzader" Grube Babben

3.3. Untersuchungsergebnisse

3.3.1. Laborproben (Ausgangszustand)

Proben: Beu 99/14-28 / Beu 99/8 v / Li 99/1 v

Abb. 17-20

In Übereinstimmung mit den bisherigen Aussagen zu den Gefügen der untersuchten Raseneisensteine ist auch für die Proben, die die Ausgangszustände vor den FTW-Versuchen charakterisieren, eine hohe lokale Schwankungsbreite im cm-Bereich festzustellen.

Es treten Inhomogenitäten bzgl.	 Bindemittelgehalt / Mineralkorngehalt u. Korngröße Rißhäufigkeit
	 Luftporengröße / -gehalt Färbung des BM: orangerot -> rothraun -> Schwarz
auf.	

An der Probe **Li 99/1 v** ist festzustellen, daß einzelne Risse bzw. Rißnester innerhalb der BM-Matrix vorhanden sind. Diese treten fast ausschließlich in der Umgebung von kapillaren Wegsamkeiten auf. Die Rißweiten betragen überwiegend <10 bis 20 μ m, teilweise bis 30 μ m. Ein einzelner Riß weist eine Breite von 150 μ m auf.

Die Gefüge der Proben **Beu 99/14-28** und **Beu 99/8 v** sind untereinander vergleichbar. Der Anteil an Rissen ist gegenüber Li 99/1 noch geringer.

Neben den "breiten" Rissen (<10 bis 20 µm) treten in allen Proben Mikrorisse in der BM-Matrix auf, die aufgrund ihrer morphologischen Ähnlichkeit zu Glasurrissen bei der weiteren Beschreibung als <u>Craquelé</u> bezeichnet werden. Wahrscheinlich handelt es sich um Spannungsrisse, die unter bestimmten Bedingungen bei der Verfestigung des Bindemittels entstanden sind.

Es ist jedoch weder eine Häufung in bindemittelreichen Zonen noch eine Korrelation zwischen BM-Färbung (orangerot, rotbraun, schwarz) und Craquelé-Bildung nachweisbar. Eine ausführliche Beschreibung und bildliche Darstellung erfolgt im Gliederungspunkt 3.3.2.

3.3.2. Bauwerksproben (Dorfkirche Lindena)

3.3.2.1. Schadensformen (Gefügeänderungen und ferritisches Bindemitte	el)
 <u>visuell intaktes und ungeschädigtes Material (Li 4/4)</u>: <i>Polmi:</i> ohne breite Risse einzelne, lokal begrenzte Rißnester stellenweise Craquelé im BM Gefüge vergleichbar dem Ausgangszustand der Laborproben Beu 99/8 v und Beu 99/14-28 <i>REM/EDX:</i> überwiegend dichtes Bindemittel mit feinen Rissen 	Abb. 21-23
- EDX: Fe (dominiert), untergeordnet Si, Al, O	
 <u>visuell intaktes, aber vorgeschadigtes Material (Li 4/2)</u>: <i>Polmi:</i> weitgehend gleicher Gefügezustand wie Li 4/1 (s.u.): Risse, Craquelé 	Abb. 24-26
2. Bröckelzerfall (Li 4/1 und 4/3):	
<i>Polmi:</i> - zahlreiche, breitere Risse (Rißweiten 50-150 μm) - mm-große Bereiche werden von diesen Rissen umschlossen - zusätzlich "Nester" feiner Risse (5-20 μm) - stellenweise Craquelé	Abb. 27-29; 37-38
<i>REM/EDX:</i> - Bindemittel überwiegend dicht, stellenweise mikroporös - Mikroporosität im nm-Bereich - einzelne BaSO₄-Nester im Porenraum - stellenweise Mikrobiologie im Porenraum	Abb. 30-36; 39-40
3. <u>Flächige Rückwitterung (Li 4/5)</u> :	
 Polmi: mikroskopisch ähnlich Bröckelzerfall: mm-große Bereiche werden von breiten Rissen (Rißweiten 50-10μm) umschlossen zusätzlich "Nester" feiner Risse (5-20 μm) sehr bindemittelreich, geringer Mineralkorngehalt stellenweise Craquelé stellenweise Gips in den Rissen 	Abb. 41-42
3.3.2.2 Korrelation Gefüge \leftrightarrow Bohrwiderstandsmessungen	
 Li 4/1 zu BW 5: gleichmäßige Entfestigung bis 20 mm Tiefe äußerlich: Bröckelzerfall abschnittsweise über gesamte präparierte Breite ausgeprägtes 	

- abschnittsweise über gesamte präparierte Breite ausgeprägte Rißsystem (Risse meist 5 bis20 µm, vereinzelt 50-100 µm)
- Risse hervorgegangen aus Craquelé
 BW-Profil nachvollziehbar

2. Li 4/2 zu BW 6: bis 15 mm Tiefe Sprünge zwischen 2 und 6

- äußerlich: intakt
- Gefügeschäden ähnlich Li 4/1: gleiche Rißweiten
- Bereiche mit zahlreichen Rissen neben intakten Abschnitten
- BW-Profil bedingt nachvollziehbar
- 3. Li 4/3 zu BW 13: bis 30 mm Tiefe Sprünge zwischen 2 und 7-8
 - äußerlich: Bröckelzerfall
 - mm-große Bereiche werden von breiteren Rissen (Rißweiten 50-150 μm) umschlossen
 - in Oberflächennähe zahlreiche feine Risse (Rißweiten 5-20 µm)
 - Nebeneinander guter und schlechter Erhaltungszustände
 - BW-Profil bedingt nachvollziehbar
- 4. Li 4/4 zu BW 7: bis 20 mm Tiefe gleichbleibend hohes Niveau: 6-8
 - äußerlich: intakt
 - lediglich einzelne, feine Risse (Rißweiten < 10 μ m)
 - BW-Profil nachvollziehbar
- 5. Li 4/5 zu BW 20/21: bis 20 mm Tiefe Sprünge zwischen 2 und 8
 - äußerlich: flächige Rückwitterung
 - mikroskopisch analog Bröckelzerfall
 - mm-große Bereiche werden von breiteren Rissen (Rißweiten 50-100 $\mu\text{m})$ umschlossen
 - bereichsweise auch Häufungen feiner Risse (Rißweiten 20-50 µm)
 - im BM nur einzelne, kurze Risse <10 μm
 - BW-Profil bedingt nachvollziehbar

3.3.2.3. REM/EDX-Untersuchungen metallisch-glänzender Oberflächen

Proben: Li 4/6 und "Grube Babben"

Abb. 43-47

Der metallische Glanz der Erzader im Raseneisensteinhorizont in der Sandgrube Babben als auch an einer Quaderoberfläche an der Dorfkirche Lindena (Li 4/6) werden durch Mn-Anreicherungen im ferritischen Bindemittel hervorgerufen.

4. Zusammenfassung

Kennwerte:

Trotz äußerlich großer Unterschiede (grob- oder feinkörnig) liegen die an 5 Proben ermittelten Kennwerte relativ eng beieinander:

- Rohdichte	1,96 - 2,07 kg/dm ³
- Freie kapillare WA	14,4 - 16,9 Gew.%
 Offene Porosität: 	29,1 - 34,3 Vol.%
- Leitfähigkeit (Eluat)	129 - 508 µS/cm (2 Proben)

Die freie kapillare Wasseaufnahme und die Porosität liegen damit im Bereich mäßig saugfähiger Ziegel.

Die ermittelten Leitfähigkeiten sind als gering zu bewerten.

Geochemische Untersuchungen

27,5 bzw. 56,3 %
50,4 bzw. 26,3 % (davon röntgenamorph: 36,4 bzw. 14,3 %)
1,7 bzw. 5,2 %
2,7 bzw. 1,5 %
1,2 bzw. 0,4 % (Illit)
1,23 bzw. 0,75 % (bezogen auf Gesamt-Fe)

Es wurden eine feinkörnig-sandende und eine gröbere Varietät untersucht. Es hat sich gezeigt, daß der Bindemittelgehalt der Proben bzw. das Bindemittel / Mineralkorn-Verhältnis sehr unterschiedlich sein können, bei etwa gleicher Zusammensetzung des Bindemittels.

Der Tonmineralgehalt ist gering.

Der überwiegende Teil des Eisens liegt als Fe^{III} vor.

Bindemittel und Mineralkornbestand (Sand- teilweise Kiesfraktion lokaler Zusammensetzung) sind unter Bauwerksbedingungen als chemisch weitgehend beständig einzustufen. Ein nennenswerter Einfluß der geringen Tonminaralgehalte auf die Beständigkeit sowie als Ursache des hygrischen Quellens ist unwahrscheinlich.

Mikroskopische Untersuchungen

Unterschiedliche Ultraschallgeschwindigkeiten:

Im Ergebnis der vergleichenden Gefügeuntersuchungen hat die Rißhäufigkeit in der Bindemittelmatrix einen meßbaren Einfluß auf die Ausbreitung des Ultraschallsignals. Geringe Ultraschall-Laufzeiten sind charakteristisch für geschädigte bzw. vorgeschädigte Proben mit zahlreichen Rissen (Rißweiten <10 bis 20 µm, teilweise 30-50 µm).

Korrelation der Profile der Bohrwiderstandsmessungen mit dem Gefüge

Die Fälle "Entfestigung = gleichmäßig niedriger Bohrwiderstand" und "intakt = gleichmäßig hoher Bohrwiderstand" sind im Mikroskop über den Rißgehalt im Bindemittel qualitativ gut nachvollziehbar.

Sind Sprünge im Bohrwiderstand vorhanden, liegt im mikroskopischen Build der betreffenden Proben immer ein Nebeneinander guter und schlechter Erhaltungszustände vor. Die Dimensionen dieser unterschiedlichen Gefügezustände liegen im mm-Bereich und damit in einer Größenordnung, die den Verläufen der Bohrprofile entspricht.

Ferritisches Bindemittel / Schadensbild

Das ferritische Bindemittel ist überwiegend dicht. Es sind jedoch Bereiche vorhanden, die eine Mikroporosität im nm-Bereich aufweisen.

Kennzeichnend für die geschädigten Proben ist eine Rißbildung innerhalb des Bindemittels . Das Hauptschadensbild "Bröckelzerfall" und die vereinzelt auftretende flächige Rückwitterung stellt sich im Mikroskop in gleicher Form dar: Es werden mm-große Bereiche von breiteren Rissen (Rißweiten 50-150 μ m) umschlossen. Zusätzlich treten Nester feiner Risse auf (5-20 μ m).

Im Polarisationsmikroskop ist deutlich erkennbar, daß die Existenz eines Mikrorißsystems (Craquelé) als das Ausgangsstadium späterer Schäden anzusehen ist. Morphologisch ähneln diese feinen Risse den an Glasuren auftretenden Haarrissen. Die Entstehungsursachen sind noch zu klären. Wahrscheinlich handelt es sich um Spannungsrisse, die unter bestimmten Erhärtungsbedingungen im Bindemittel entstehen. Ein verstärktes Auftreten der Craquelérisse in bindemittelreichen Zonen liegt nicht vor. Ebenso sind Korrelationen mit der Färbung der Matrix nicht vorhanden.

Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Mikrorissen (Craquelé) und dem starken hygrischen Quellen des Raseneisensteins wird vermutet.

4. Ausblick

Abschließend müssen noch die Auswirkungen der FTW-Versuche auf das Gefüge am Beispiel der Probe Beu 99/14-27 mikroskopisch untersucht werden.

Aus unserer Sicht ist eine Fortführung des Projektes aus verschiedenen Gründen sinnvoll und wünschenswert:

- 1. Zu den hygrischen Quellvorgängen des ferritischen Bindemittels sollten Kryo-REM-Untersuchungen in verschiedenen Feuchtezuständen durchgeführt werden. Hieraus werden Aussagen über den Einfluß des Craquelés und der Mikroporosität auf die Quellprozesse erwartet.
- 2. Bisher wurden weder Festigungsversuche an Laborproben noch an Bauwerksproben mikroskopisch untersucht. Hier besteht noch Handlungsbedarf hinsichtlich der Umsetzung der Laborergebnisse in die konservatorische Praxis.

Bremen, 10.12.99

F. Schlütter (Dipl.-Krist.)

5. Bildteil



Abb. 1:

Probe Grube 1



Abb. 2:

Probe Grube 2



Abb. 3: Gefüge der Probe Grube 1 als Dünnschliffprojektion. [Bildhöhe 3,8 cm]



Grube 1

Abb. 4:

Gefüge in einer dichten, bindemittelreichen Zone.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2

Grube 1

Abb. 5:

Gefüge in einer bindemittelarmen Zone ("Sand")





Abb. 6: Gefüge der Probe Grube 2 als Dünnschliffprojektion. [Bildhöhe 3,8 cm]



Grube 2

Abb. 7:

Ferritisches Binde-mittel mit Schwindrissen um eine Pore.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Grube 2

Abb. 8:

Poröser Gefügebereich mit hohem Mineralkorngehalt.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Grube 2

Abb. 9:

Dichterer Gefügebereich mit hohem Mineralkorngehalt.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm



Abb. 10:

Ausbaustein aus der Dorfkirche Lindena. Der Pfeil kennzeich-net das MPA-Teil-stück Lin-S.



Abb. 11:

Lesestein aus Grube (Ldkrs. Prignitz). Der Pfeil kennzeichnet das MPA-Teilstück Grube-S.

Grube - S



Abb. 12: Schematische Darstellung der MPA-Probe mit Blick auf die Sägefläche (vgl. Abb. 10 und 11). Die Zahlen bezeichnen die US-Meßstrecken. Weiterhin sind die Lage und Bezeichnung der Dünnschliffpräparate und die für diese Bereiche ermittelten US-Geschwindigkeiten eingetragen.





Grube-S 2a

Abb. 14:

Dichtes, rißfreies Gefüge.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Grube-S 1b

Abb. 15:

Gefüge mit einzelnen Rissen.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Lin-S

Abb. 16:

Risse in der ferritischen Matrix.

[PolMi-Aufnahme, // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]



Abb. 17:

Poröses, rißfreies Gefüge.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Beu 99/8

Abb. 18:

Dichtes Gefüge mit größeren Mineralkomponenten.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]



Beu 99/14-28

Abb. 19:

Dichtes Gefüge mit einzelnem Riß.

[PolMi-Aufnahme, // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]



Beu 99/14-28

Abb. 20:

Gefüge mit Mikrorissen (Craquelé)

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]



17-NOV

RATE

FS

99

8

SiKe

20:

Bi

37CNT

:10

PRST

Feko

demittel

Lin 4/4

Abb. 21:

Bruchfläche: Ferritisches Bindemittel (hell) mit Mikrorissen.

Lin 4/4

Abb. 22:

EDAX READY TIME=3493LSEC

OFF

EDX-Spektrum des Bindemittels: Neben Fe als Hauptbestandteil ist Si, Al und O vorhanden.



Lin 4/4

Abb. 23: Dichtes Bindemittel bei höherer Ver-größerung (Detail aus Abb. 21): keine Mikroporosität.

[REM-SE-Aufnahme]



Lin 4/2 b

Abb. 24:

Gefüge mit Rissen (Oberfläche links im Bild) und Schalen-bildung (breiter Riß im rechten Bildteil).

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Lin 4/2 a

Abb. 25: Risse im Inneren der Probe einige cm unter der Oberfläche.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Lin 4/2 a

Abb. 26:

Risse im ferritischen Bindemittel bei höherer Vergrößerung.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]



Abb. 27:

Gefüge mit starker Rißbildung.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]

Lin 4/1

Abb. 28:

Die Risse im ferritischen Bindemittel sind aus dem Craquelé entstanden.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]

Lin 4/1

Abb. 29:

Risse im ferritischen Bindemittel.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]



100CNT PRST= Bindemittel in 4/1: FeK∝ 10 Kee SiKe 00 6.00 0.00KEV 10eV/ch B EDAX ØCNT



Lin 4/1

Abb. 30:

Risse im Bindemittel in der REM-Abbildung.

[REM-RE-Aufnahme]

Lin 4/1

Abb. 31:

OFF

EDX-Spektrum des Bindemittels in Abb. 30: Neben Fe sind Si, Al und O enthalten.

Lin 4/1

Abb. 32:

Dichter Bindemittelbereich (keine erkennbare Mikroporosität).

[REM-SE-Abbildung]



Abb. 33:

Bindemittelbereich mit Mikroporosität.

[REM-SE-Aufnahme]



Lin 4/1

Abb. 34:

Detail aus Abb. 33: Im Vergleich mit Abb. 32 (gleiche Vergrö-ßerung) ist die Mikro-porosität deutlich zu erkennen.

[REM-SE-Aufnahme]



Lin 4/1

Abb. 35:

Bariumsulfat (hell) im Porenraum.

[REM-RE-Aufnahme]

Lin 4/1



Abb. 36:

EDX-Spektrum der hellen Kristalle in Abb. 33: Ba und S stammen vom Bariumsulfat, Fe, Si und Al aus dem Untergrund (ferrit. Bindemittel).



Abb. 37:

Stark geschädigtes Gefüge im Inneren der Probe (Risse).

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]

Lin 4/3

Abb. 38:

Stark geschädigtes Gefüge mit Oberfläche. Der erkennbare Riß umschließt ein Bruckstück.

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 5,2 mm]



Abb. 39:

Gefüge mit Mikroporosität. Hierdurch werden offensichtlich Bedingungen geschaffen, die für mikrobiologische Besiedlung günstig sind.

[REM-SE-Aufnahme]



Lin 4/3

Abb. 40:

Detail aus Abb. 39: Mikroorganismen.

[REM-SE-Abbildung]



Abb. 41:

Risse im ferritischen Bindemittel. Die Probe weist einen hohen Bindemittel-gehalt auf. Der Craqueléanteil in den BM-Bereichen ist aber nicht höher als an bindemittelärmeren Proben.



Lin 4/5

Abb. 42:

Bindemittel mit einzelnen Mikrorissen (Craquelé).

[PolMi-Aufn., // Pol., Bildbreite ca. 1,3 mm]



Abb. 43:

Bindemittel an der Oberfläche eines metallisch glänzenden Werksteins.

[REM-RE-Aufnahme]

Lin 4/1

Abb. 44:

EDX-Spektrum des Bindemittels in Abb. 43: Neben den für das BM charakteristischen Elementen ist zusätz-lich Mn nachweisbar.

Lin 4/1

Abb. 45:

EDX-Spektrum des Bindemittels in Abb. 43 an anderer Stelle: andere Peakverhält-nisse als in Abb. 44 (v.a. deutlich mehr O)







Grube Babben: "Erzader"

Abb. 46:

Oberfläche des metallisch glänzenden Bandes im Raseneisensteinhorizont.

[REM-RE-Aufnahme]

Grube Babben: "Erzader"

Abb. 47:

EDX-Spektrum der Strukturen in Abb. 46: Die Elementzusammensetzung ist praktisch identisch mit der Bauwerksprobe (vgl. Abb. 45).