

AUSZUG AUS DEM
ANALYSEBERICHT / PRÜFZEUGNIS

DER KORO MEGA PROTECTION®
PRODUKTE



Fraunhofer Institut
Schicht- und
Oberflächentechnik

Auftraggeber: Frau Dittmer, Koro Mega Protection
Probeneingang: 15.12.99
Analysemethode: REM, EDX
Zeitaufwand: 38 Stunden
Bearbeiter: Dipl.-Phys. Dr. K. Schiffmann

Ergebnisse

1. Chemische Zusammensetzung des Imprägniermittels

Das Imprägniermittel **Koro H-MA 12** besteht neben den flüchtigen Bestandteilen (Wasser u.ä.) zum größten Teil aus einer organischen Basis aus Kohlenstoff C und Sauerstoff O. Daneben findet man Spuren von Natrium (Na), Phosphor (P), Schwefel (S), Kalium (K) und Zink (Zn), deren Anteile zwischen 0,5 und 1,4 Gewichtsprozenten des Feststoffanteils liegen. Es ist zu vermuten, daß Na, K und Zn in Form von Sulfiden, Sulfaten, Phosphaten oder Carbonaten vorliegen, d.h. jeweils an Schwefel, Phosphor oder Kohlenstoff gebunden sind (z.B. Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , ZnS , ZnSO_4 , Na_2CO_3 , etc.). Diese spezifische Art der Bindung der Elemente läßt sich jedoch mit der hier verwendeten Analysemethode nicht überprüfen. Die vollständigen, quantitativen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

2. Chemische Zusammensetzung des Sandsteins

Unbehandelter Sandstein – Innen (gemessen am Bruchquerschnitt):

Der unbehandelte Sandstein besteht in seinem Inneren zum größten Teil aus Siliziumoxid (ca. 97wt% SiO_2). Daneben gibt es noch kleinere Mengen Aluminium (2-3wt%) und Spuren von Eisen (weniger als 0,5wt%), siehe Tabelle 2.

Unbehandelter Sandstein – Oberfläche

Auf der Oberfläche des *unbehandelten* Sandsteins findet man neben den intrinsischen Elementen des Sandsteininneren (Si, O, Al, Fe) eine große Zahl weiterer Spurenelemente: Mg, Na, Cl, Ca, S, K und Cu (alle kleiner 1wt%), siehe auch Tabelle 1 und Abb. 1 und 2.

Vermutlich liegen die Metalle Al, Mg, Fe und Cu als Oxide vor. Für die Elemente Na, K, Ca, S und Cl ergeben sich aus lateralen Elementverteilungsbildern Hinweise darauf, daß sie in Form von Sulfiden, Sulphaten oder Chloriden, d.h. in Form von Salzen vorliegen. Der auf dem nicht-imprägniertem Sandstein gemessene Kohlenstoff (1-2 wt%) stammt von der Bedampfung des Steins, die notwendig ist, um ihn für die REM-Untersuchung elektrisch leitfähig zu machen.

Da es sich hier um die *nicht-imprägnierte* Probe handelt kann der Ursprung dieser Oberflächenverunreinigungen nicht auf das Imprägniermittel zurückzuführen sein. Als Ursache kommen Umweltverunreinigungen während der Lagerung des Steins im Freien in Frage oder Rückstände (z.B. Korrosionsschutzmittel) auf der Trennscheibe mit denen der Steinblock zersägt wurde.

Unbehandelter Sandstein – Innen (gemessen am Bruchquerschnitt):

Der unbehandelte Sandstein besteht/in seinem Inneren zum größten Teil aus Siliziumoxid (ca. 97wt% SiO₂). Daneben gibt es noch kleinere Mengen Aluminium (2-3wt%) und Spuren von Eisen (weniger als 0,5wt%), siehe Tabelle 2.

Unbehandelter Sandstein – Oberfläche

Auf der Oberfläche des *unbehandelten* Sandsteins findet man neben den intrinsischen Elementen des Sandsteininneren (Si, O, Al, Fe) eine große Zahl weiterer Spurenelemente: Mg, Na, Cl, Ca, S, K und Cu (alle kleiner 1wt%), siehe auch Tabelle 1 und Abb. 1 und 2.

Vermutlich liegen die Metalle Al, Mg, Fe und Cu als Oxide vor. Für die Elemente Na, K, Ca, S und Cl ergeben sich aus lateralen Elementverteilungsbildern Hinweise darauf, daß sie in Form von Sulfiden, Sulphaten oder Chloriden, d.h. in Form von Salzen vorliegen. Der auf dem nicht-imprägniertem Sandstein gemessene Kohlenstoff (1-2 wt%) stammt von der Bedampfung des Steins, die notwendig ist, um ihn für die REM-Untersuchung elektrisch leitfähig zu machen.

Da es sich hier um die *nicht-imprägnierte* Probe handelt kann der Ursprung dieser Oberflächenverunreinigungen nicht auf das Imprägniermittel zurückzuführen sein. Als Ursache kommen Umweltverunreinigungen während der Lagerung des Steins im Freien in Frage oder Rückstände (z.B. Korrosionsschutzmittel) auf der Trennscheibe mit denen der Steinblock zersägt wurde.

Imprägnierter Sandstein – Oberfläche

Auf dem imprägnierten Stein findet man neben den Hauptbestandteilen des Sandsteins (Si, O) eine deutlich höhere Konzentration von Kohlenstoff (ca. 18,5 wt%), die von der organischen Basis des Imprägniermittles stammt, der als Film auf der Oberfläche liegt.

Daneben findet man die gleichen Spurenelemente wie auf der Oberfläche des unbehandelten Stein (zuzüglich etwas Phosphor knapp an der Nachweisgrenze) mit leicht veränderten Konzentrationen (vergl. Tabelle 1)

Vergleich der imprägnierten und nicht-imprägnierte Oberfläche

Aufgrund der Normierung der Summe der Konzentrationen aller Elemente auf 100wt% erscheinen die Si- und O-Gehalte, sowie auch der Spurenelemente, bei der imprägnierten Probe im Mittel kleiner zu sein als bei der unbehandelten Probe (siehe Rohdaten Tabelle 2). Dies ist jedoch nur scheinbar der Fall, aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffs vom Imprägnierfilm auf der Probenoberfläche. Um einen quantitativen Vergleich der Spurenelementkonzentrationen der imprägnierte und der unbehandelten Probe durchführen zu können, ist es notwendig die Konzentrationen beider Messungen auf eine vergleichbare Basis zu bringen. Aus diesem Grund werden alle Elementkonzentrationen mit einem Faktor derart multipliziert, daß der Siliziumgehalt gerade demjenigen des Siliziumdioxid (SiO₂) des Sandes entspricht. Die derart normierten Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt¹. Der Vollständigkeit halber sind auch die nicht normierten Rohdaten aufgeführt (Tabelle 2). Sie werden im weiteren jedoch nicht verwendet.

Durch das Aufbringen des Imprägniermittels werden also Na, P und S bzw. die entsprechenden Sulphate, Sulfide oder Phosphate auf oder in die obersten Mikrometer der Oberfläche gebracht. Ob es tatsächlich in den Stein eindringt oder nur als Film oben drauf liegt kann aus diesen Messungen noch nicht geschlossen werden. In jedem Fall sind die beobachteten Konzentrationserhöhungen jedoch sehr gering insbesondere im Vergleich zu der Verunreinigung die sich bereits auf der Oberfläche des Steins befindet.

Imprägnierter Sandstein – 0,5 mm unter der Oberfläche

Am Bruchquerschnitt der imprägnierten Probe wurde in verschiedenen Tiefen unterhalb der Oberfläche die chemische Zusammensetzung bestimmt. Dabei zeigt sich, daß bereits in einer Tiefe von nur 0,5 mm unterhalb der Oberfläche nur noch die intrinsischen Elemente des Sandsteins (Si, O, Al, Fe) gefunden werden, während alle anderen auf seiner Oberfläche gefundenen Elemente nicht mehr nachweisbar sind (Tabelle 1 und Abb. 5 und 6). Dies bedeutet, daß die Imprägnierung zwar auf der Oberfläche steinfremde Substanzen aufbringt, diese jedoch nicht in die Tiefe des Steins eindringen.

3. Oberflächenstruktur

Auf der unbehandelten und der imprägnierten Probe wurden jeweils an 4 verschiedenen Stellen Rückstreuелеktronenbilder der Oberfläche mit einer 35-fachen Vergrößerung aufgenommen (siehe Abb. 7 a-d und 8 a-d). Auf diesen Bildern ist deutlich die grobe Kornstruktur des Steins zu erkennen und die Poren zeichnen sich als schwarze Flecken zwischen diesen Körnern ab. (Die weißen Bereiche auf den nicht imprägnierten Oberflächen resultieren von partieller elektrostatischer Aufladung der Proben.)

Sowohl auf der nicht-imprägnierten als auch auf der imprägnierten Probe sind Poren zwischen den einzelnen Gesteinskörnern deutlich sichtbar. Die Anzahl der Poren scheint auf der imprägnierten Probe etwas geringer zu sein (ca. 1,9 Poren/mm², gegenüber 2,7 Poren/mm² auf der nicht imprägnierten). Dies kann jedoch darauf zurückzuführen sein, daß sich auf der imprägnierten Probe mehr feiner Gesteinsstaub befand, vermutlich vom Sägen des Steins, der möglicherweise einen Teil der Poren verdeckt. Trotzdem sind auch auf der imprägnierten Probe eindeutig Poren vorhanden, wie die beiden Detailaufnahmen zweier Poren in der imprägnierten Oberfläche zeigen (Abb. 10).

Aufgrund der sehr rauhen Oberfläche und des Gesteinsstaub auf den Oberflächen ist die Imprägnierung nicht als geschlossener Film auf der Oberfläche nachweisbar. Punktmessungen zeigen, daß die Kohlenstoffkonzentration (als Maß für die Dicke des Imprägnierfilmes) lokal deutlichen Schwankungen unterworfen ist (von 0 wt% bis 20wt%). Aus der maximalen Konzentration von 20wt% läßt sich eine Schichtdicke des Imprägnierfilmes von ca 0,1 µm abschätzen. Die Dicke des Imprägnierfilmes ist demnach erheblich dünner, als die Größe der Poren zwischen den Gesteinskörnern (10-100µm) so daß es nicht zu einem Verschuß der Poren kommt.

4. Zusammenfassung

- I. Das Imprägniermittel , **KORO H-MA 12** ' enthält neben C, O und flüchtigen Bestandteilen die Elemente Na, P, S, K und Zn, die vermutlich in Form von Salzen vorliegen (was jedoch mit den verwendeten Methoden nicht überprüfbar ist).
- II. Die genannten Elemente finden sich nach dem Imprägniervorgang auf der Sandsteinoberfläche wieder, jedoch stellen sie nur eine geringfügige Erhöhung der Konzentration von Fremdelementen dar, die sich auch schon auf der nicht imprägnierten Referenzprobe befindet.
- III. Das Imprägniermittel dringt maximal 0,5 mm in die Sandsteinoberfläche ein. In größeren Tiefen der imprägnierten Probe kann das Imprägniermittel nicht mehr nachgewiesen werden.
- IV. Das Imprägniermittel führt nicht zu einem Verschuß der großen Poren (Durchmesser 10 - 100µm) des Sandsteins. Die Porengröße beträgt ein Vielfaches der abgeschätzten Schichtdicke des Imprägnierfilmes (ca. 0,1µm), so daß es höchstens zu einer minimalen Verengung der Poren kommt. Poren kleiner 1 µm wurden bei dieser Analyse nicht erfaßt.

Abb. 9 (a,b) : Einzelne Poren auf nicht imprägnierter Sandstein Oberfläche (Bildgröße ca. 380 x 380 μm^2)



Abb. 10 (a,b) : Einzelne Poren auf imprägnierter Sandstein Oberfläche (Bildgröße ca. 190 x 190 μm^2)

