

Mikroskopische Untersuchungsmethoden in der Analytik historischer Putze und Mörtel

1. Vorbemerkungen

Mikroskopische Untersuchungen stellen neben der chemischen Analyse und der Bestimmung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Putzen und Mörteln dar. In den meisten Publikationen, die entweder aus Mörteluntersuchungen an historischen Bauwerken oder aus grundlegenden Laboruntersuchungen resultieren ([1], [2], [3], [4]), wird auf die Mikroskopie zur gezielten Untersuchung folgender Einzelaspekte, zurückgegriffen:

- Mineralogisch-geologische Zuschlagcharakterisierung
- Form und Korngrößenverteilung der Zuschläge
- Erfassung von Akzessorien und Kalkspatzen
- Aussagen zum Gefügebau (Homogenität, Porosität, Bindemittel-Zuschlag-Kontakt)
- Nachweis hydraulischer Bindemittelanteile (Traß oder Zement) und der puzzolanischen Wirkung von Zuschlägen
- Rekristallisationen, Versinterungen, Rißausheilungen, Mineralneubildungen
- Nachweis eines mehrschichtigen Putzaufbaus
- Nachweis von Farbschichten und Oberflächenbehandlungen

Im vorliegenden Beitrag soll der Bogen weiter gespannt und ein Überblick über die Möglichkeiten der modernen analytischen Mikroskopie zur Untersuchung und Bewertung von Putzen und Mörtel gegeben werden. Hierbei finden auch Fragen der Probenentnahme, die Präparationstechniken und die verschiedenen mikroskopischen Abbildungsverfahren Berücksichtigung (Gliederungspunkte 2.1 bis 2.3).

Es werden die Erkenntnisse aus zahlreichen Untersuchungen der vergangenen 10 Jahre an ausgewählten Fragestellungen, deren Beantwortung in besonderem Maße den Einsatz der Mikroskopie erforderte, dargestellt. Im wesentlichen sind das folgende komplexe Auftragsuntersuchungen bzw. Forschungsvorhaben, die in der Abteilung Analytische Baustoffmikroskopie der MPA Bremen bearbeitet wurden:

Thematik	Gliederungspunkt
(1) PolMi- und REM-Untersuchungen zur Bindemittelmorphologie historischer Putze und Mörtel mit unterschiedlichen hydraulischen Anteilen / Zusammenhang zwischen Gefüge und Eigenschaften	4.1 bis 4.3
(2) PolMi- und REM-Untersuchungen zu den Eigenschaften des BALTUS Muschelkalk	5.
(3) Kryo-REM-Untersuchungen zur Karbonatisierung des dispergierten Weißkalkhydrats (Bindemittel) / REM- und PolMi-Untersuchungen an Mörteln aus dispergiertem und nicht dispergiertem WKH	6.1 bis 6.3
(4) DBU-Projekt Bewertung und Erhaltung mittelalterlicher Putze und Mörtel im Land Brandenburg [5]	7.1 bis 7.3
(5) DBU-Projekt Modellhafte Beseitigung von Umweltschäden an mittelalterlichen Putzritzungen am Alten Oberen Tor der Burg Stargard (Mecklenburg-Vorpommern) [6]	
(6) Mittelalterliche Kalkmörtel der St. Marienkirche zu Altlandsberg (Diplomarbeit von S. Herkner an der FH Hildesheim [7])	

Damit können zwei Themenkomplexe unterschieden werden.

- I. In (1) bis (3) wurden grundlegende Untersuchungen zu den Mikrogefügen von Mörteln mit unterschiedlichen hydraulischen Anteilen durchgeführt. Das Ziel war, Korrelationen zwischen hydraulischen Anteilen, Mikrostruktur und den hygrischen bzw. physikalisch-mechanischen Eigenschaften nachzuweisen.
- II. In den Projekten (4) bis (6) wurden objektbezogene Untersuchungen an geschädigten mittelalterlichen Putzmörteln durchgeführt. Hintergrund war die denkmalpflegerische Forderung, die Putze im Bestand zu erhalten, ein Konservierungskonzept zu erstellen und an Testflächen umzusetzen. Damit bestand die Gelegenheit, die einzelnen Arbeitsschritte von der Zustandserfassung bis zur Bewertung der modellhaften Konservierung mikroskopisch zu begleiten.

2. Zur Methodik

2.1 Probenentnahme

Einer der wesentlichen Vorteile der Mikroskopie ist der geringe Bedarf an Probenmaterial. Diese Beschränkung auf Kleinstproben verbindet die denkmalpflegerische Forderung nach minimalem Eingriff in das Original mit der Aussicht auf die Beantwortung einer Vielzahl möglicher Fragestellungen.

Die Auswahl repräsentativer Proben bestimmt grundsätzlich die Erfolgsaussichten jeder Untersuchung. Für die Mikroskopie ist dieser Punkt aber aufgrund der geringen Probenmenge von besonderer Bedeutung. Informationen über die Herkunft einer Materialprobe, deren unmittelbare Umgebung, ältere oder jüngere bauliche oder konservatorische Eingriffe und die Kenntnis der gesamten Bauwerkssituation sind daher Voraussetzung für eine optimale mikroskopische Untersuchung.

Im günstigsten und anzustrebenden Fall werden die Probleme am Bauwerk mit dem Auftraggeber diskutiert und anschließend die Proben vom späteren Bearbeiter selbst oder in dessen Beisein entnommen.

Die Größe der Proben richtet sich nach der Fragestellung. Beispielsweise genügen zur Identifizierung oberflächlicher Salzausblühungen mittels REM/EDX einige wenige Kristalle, während für Gefügeuntersuchungen möglichst einige cm³ Putz zur Verfügung stehen sollten. Die Entnahme von Putzstücken aus dem Mörtelverband wird häufig durch dessen mürben Zustand erschwert. Eine vorübergehende Fixierung kann durch temporäre Bindemittel (z.B. Cyclododekan, [8]) erfolgen. Erfahrungsgemäß ist es am Bauwerk problematisch, diese Substanz in das Poren- und Rißsystem einzubringen, so daß die Wirksamkeit im Einzelfall vorher überprüft werden muß. Gelingt es, muß man wiederum mit langen Sublimationszeiten rechnen [9], wodurch sich die nachfolgende Präparation erheblich verzögern kann.

2.2 Präparationstechniken

Dünnschliffpräparation

Nach vorsichtiger Trocknung werden die Probenstücke unter Vakuum orientiert in Kunstharz eingebettet. Kleinstproben müssen vorher auf einer Unterlage fixiert werden. Für vergleichende Untersuchungen ist es vorteilhaft, die betreffenden Proben auf einem Präparat anzuordnen.

Das Harz muß unter Vakuumbedingungen in der Lage sein, die zugänglichen Wegsamkeiten der Mörtel vollständig zu füllen. Durch die Zugabe eines blauen Farbstoffes können auf diese Weise der Porenraum sowie Risse und Klüfte im lichtmikroskopischen Bild hervorgehoben und damit besser erkannt werden.

Nach Aushärtung des Harzes erfolgt die Herstellung der eigentlichen Dünnschliffe aus der gewünschten Präparatebene. Bei der Verwendung von Standardobjektträgern steht eine Fläche von max. 4,5 x 2,5 cm für die Untersuchung zur Verfügung.

Auf das Aufkleben von Deckgläsern sollte verzichtet werden, um am gleichen Präparat sowohl lichtmikroskopische als auch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchführen zu können.

REM-Präparate

Die Präparation der Proben für Untersuchungen im REM sollte grundsätzlich unter einem Stereomikroskop erfolgen, das mit Videokamera und Farbvideoprinter ausgerüstet ist. Auf diese Weise können morphologische Details und Farbinformationen dokumentiert werden. Die Videoprints sind wichtige Orientierungshilfen, da am REM nur Graustufenabbildungen erzeugt werden.

Die Probenstücke werden leitend auf einem dünnen Aluminiumblech befestigt. Zur Vermeidung elektrischer Aufladungen wird als abschließender Präparationsschritt eine aus wenigen Atomlagen bestehende, leitfähige Schicht auf die Probenoberflächen aufgebracht. Edelmetallspatterschichten sollten nach Möglichkeit vermieden werden, da Details der RE-Abbildung verloren gehen und Peaküberlagerungen in der EDX-Analyse auftreten können. Empfehlenswert ist daher eine Kohlenstoffbedampfung.

Kryo-Präparation

Durch den Kryoschock wird ein Augenblickszustand eingefroren, d.h. sämtliche Probenbestandteile, einschließlich Feuchtigkeit, Salze bzw. Salzlösung, werden in ihrer Form und Lage fixiert [10], [11].

Hierfür wird flüssiger Stickstoff (mit einer Siedetemperatur von -195°C) in einem Vakuumrezipienten durch den Entzug von Verdampfungswärme bei der Evakuierung in den festen Zustand überführt. Das beim Belüften vorliegende Gemisch von festem und flüssigem Stickstoff („slush“) besitzt dann die Schmelztemperatur von $-210,5^{\circ}\text{C}$. Bei schnellem Eintauchen der Probe (Kryoschock) wird die dadurch zugeführte Wärme zunächst zum Schmelzen der Stickstoffkristalle verbraucht, ohne dass die Temperatur der Flüssigkeit ansteigt. Auf diese Weise kann das Leidenfrost'sche Phänomen, das zur Bildung einer isolierenden Gashülle an der Probenoberfläche und damit zu einer Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit führt, vermieden werden.

2.3 Untersuchungsmethoden

Polarisationsmikroskopie

Bei polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wird das charakteristische optische Verhalten von Festkörpern im Strahlengang des Mikroskops zur qualitativen Unterscheidung der Mineralphasen und zu Untersuchungen des strukturellen Aufbaus ausgenutzt.

Im einfach polarisierten Licht (Polarisator im Strahlengang) sind die Eigenfarben der Bestandteile des Präparates zu erkennen. Diese Abbildungsbedingungen in Verbindung mit farbigem Harz sind für Gefügeuntersuchungen (Porosität, Risse, Verdichtungen, Krusten, Rekristallisationen, Mineralumwandlungen und -neubildungen etc.) geeignet.

Zwischen gekreuzten Polarisatoren (Polarisator und Analysator im Strahlengang) erscheinen optisch isotrope und amorphe Materialien unabhängig von ihrer Orientierung dunkel, d.h. sie haben in allen Raumrichtungen dieselben optischen Eigenschaften.

Die Mehrzahl der kristallinen Stoffe in der Natur (Minerale) zeigt aber ein davon abweichendes, optisch anisotropes Verhalten. Dicke und Doppelbrechung des untersuchten Materials bestimmen die charakteristischen Interferenzfarben.

In Verbindung mit anderen Kriterien wie Kristallform, Spaltebenen, Zwillingsbildungen etc. ermöglicht das Polarisationsmikroskop eine Mineralidentifizierung.

Raster-Elektronenmikroskop und energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Im Raster-Elektronenmikroskop (REM) tastet ein feingebündelter Primär-Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe zeilenweise ab. An jedem Auftreffpunkt dieses Strahls werden verschiedene Signale erzeugt, die von speziellen Detektoren erfaßt, elektronisch weiterverarbeitet und auf dem Monitor zu einem Bild der abgerasterten Probenoberfläche zusammengesetzt werden. Die Standardausrüstung besteht aus Sekundärelektronen-, Rückstreuerelektronen- und EDX-Detektor.

Die Sekundärelektronenabbildung (SE) enthält im wesentlichen morphologische und topographische Aussagen der untersuchten Probenbereiche. Damit können Probenstrukturen oder Formen einzelner Bestandteile bis in die Details untersucht werden.

Die Rückstreuerelektronenabbildung (RE) liefert aufgrund der Abhängigkeit des Rückstreuvermögens von der Ordnungszahl Informationen über die Materialzusammensetzung. Chemische Verbindungen (z.B. Mineralphasen), die schwerere Elemente enthalten, erscheinen in der Rückstreuabbildung heller als Verbindungen, die aus leichteren Elementen aufgebaut sind. Durch diese Abhängigkeit des Materialkontrastes von der (mittleren) Ordnungszahl können unterschiedliche Bestandteile (Phasen) einer Probe erkannt und unterschieden werden.

Aus den elementspezifischen Röntgenstrahlen wird mit einem energiedispersiven Detektorsystem ein Spektrum des Elementbestandes erzeugt. Durch diese Röntgenmikroanalyse (EDX) kann die Elementzusammensetzung der einzelnen Bestandteile bis in mikrometerfeine Bereiche halbquantitativ ermittelt werden.

Die morphologischen Informationen (Form und Größe), die Rückstreuintensität und der Elementbestand sind in vielen Fällen ausreichend spezifisch für eine Materialidentifizierung.

Neben Probenoberflächen, Bruchflächen und Schalenrückseiten können im REM auch die ungedeckten Dünnschliffe sowie die Reststücke aus der Dünnschliffpräparation (sägeraue Anschnitte) untersucht werden.

Im Materialkontrast der RE-Abbildung können Schädigungsprofile (Salzhorizonte, Umwandlungszonen, Mikrorißsysteme) häufig besser erkannt und abgebildet werden als im Polarisationsmikroskop. Gleichzeitig ermöglicht die EDX Materialanalysen der Bestandteile.

Im Kryo-REM können die Proben bei Temperaturen bis -150°C mit den oben genannten Detektorsystemen untersucht werden. Damit besteht die Möglichkeit, Wasser oder Salzlösung im Porenraum abzubilden [12] oder die Bindemittelhydratation zu verfolgen [13].

Artefakte / Fehlerquellen

Aufgrund der kleinen Probenabmessungen und des Anspruchs, Mikrostrukturen in ihrem tatsächlichen Zustand abzubilden, sind für die mikroskopische Analytik bereits geringe, makroskopisch nicht sichtbare Veränderungen des Probenmaterials, sehr störend. Das kann zu falschen Rückschlüssen und Fehlinterpretationen führen [14].



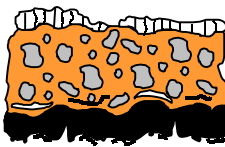
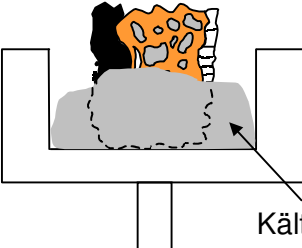
Besonders problematisch ist der Umgang mit Proben, die hohe Feuchte- und Salzgehalte aufweisen bzw. leicht veränderliche, eventuell in Lösung befindliche Salze enthalten. Solche Materialien sind anfällig gegen jede Veränderung ihrer Umgebungsbedingungen. Transport und Lagerung der Proben können zu erheblichen Veränderungen führen. Die anschließend im REM vorgefundenen Strukturen entsprechen hinsichtlich Morphologie, Chemismus und Verteilung in der Probe nicht mehr den Verhältnissen am Bauwerk. Sollen REM-Untersuchungen an solchen empfindlichen Systemen durchgeführt werden, ist der Einsatz der Kryo-Methoden erforderlich.


Die beschriebenen Präparationsarten, mikroskopischen Analysetechniken und die möglichen Probengrößen sind in Tabelle 1 in einer Übersicht schematisch dargestellt.

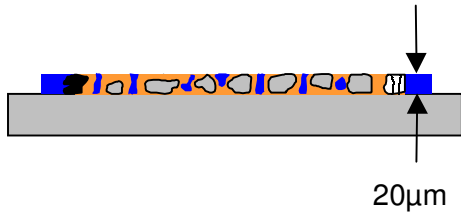
Es ist empfehlenswert, Präparation und Untersuchung schrittweise durchzuführen. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine umfassende Charakterisierung einer Probe durch die optimale gegenseitige Ergänzung der mikroskopischen Techniken. Nach der Betrachtung im Stereomikroskop und einer REM-Untersuchung gemäß (A) können aus denselben Probenstücken nach Kunstharzeinbettung Anschnitte und Dünnschliffe hergestellt werden. Hieran sind PoMi- und REM-Untersuchungen möglich (B).






Lediglich für Kryo-REM-Untersuchungen (C) ist ein gesondertes Probenstück erforderlich.

Tabelle 1: Übersicht über die angewendeten Präparations- und Analysetechniken am Beispiel eines Mörtelstückes mit auflagernder Kruste und Resten einer Riß-injektionsmasse.

A	REM-Präparate			C	Kryo-REM-Präparat
Oberfläche (Außenseite)		Querbruch	Rückseite (Innenseite)	Querbruch	
					
<u>Probengröße:</u> einige mm bis einige cm				<u>Probengröße:</u> 0,5x0,5x1 cm	
Untersuchungsmethoden:				Untersuchungsmethoden:	
<ul style="list-style-type: none">• REM (SE, RE) / EDX• Stereomikroskopie				<ul style="list-style-type: none">• Kryo-REM (SE, RE) / EDX	

B	Präparate für Lichtmikroskopie und REM	
Anschnitt		
		
<u>Probengröße:</u> einige mm bis einige cm		
Untersuchungsmethoden:		
<ul style="list-style-type: none">• Stereomikroskopie• Polarisations-Auflichtmikroskopie am polierten Anschnitt (= Anschliff)• REM (RE) / EDX		

Dünnschliff	
	
<u>Probengröße:</u> einige mm bis einige cm	
Untersuchungsmethoden:	
<ul style="list-style-type: none">• Polarisationsmikroskopie (I und + Pol., DF, UV, DIC)• REM (RE) / EDX am ungedeckten Dünnschliff	

-  Bindemittel
-  Eingefärbtes Kunstharz
-  Zuschlag
-  Verschmutzung od. Gipskruste
-  z.B. Injektionsmasse

3. Mikroskopische Untersuchungen an Putzen und Mörteln

Eine Vielzahl von Fragen, die im Zusammenhang von Putzen und Mörteln immer wieder auftreten, können durch mikroskopische Untersuchungen beantwortet werden.

Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die Fragenkomplexe, deren Einzelaspekte und die zur Beantwortung der Fragen empfohlenen mikroskopischen Abbildungsverfahren.

Auf einige Anwendungsfälle wird im folgenden Text detailliert eingegangen. Die Gliederungspunkte in der linken Spalte verweisen auf die entsprechenden Kapitel.

Tabelle 2: Übersicht über typische Fragestellungen zu Putzen und Mörteln, die durch mikroskopische Untersuchungen beantwortet werden können

Fragenkomplex	Einzelaspekte	Mikroskopische Verfahren		
		REM/EDX Bruchfl.	DS	PolMi
Mörtelidentifizierung (s. 4.1 bis 4.3)	<ul style="list-style-type: none"> • Qualitative BM-Analysen (EDX) • Bindemittelmorphologien • Gefüge / Eigenschaften 	x x x	x x x	 x x
Charakterisierung der Zuschläge	<ul style="list-style-type: none"> • Mineralbestand, Akzessorien • Salzsäurelösliche Bestandteile • Kalkspatzen • Alkaliempfindliche Bestandteile 		x x x	x x x x
Interpretation von Kennwerten und Eigenschaften (s. 5.)	<ul style="list-style-type: none"> • Wasseraufnahme / w-Werte Trocknungsverhalten • Festigkeiten • Beständigkeit • Chem. Analysen / Röntgen • US-Laufzeiten 	 x x x	x x x x	x x x x x
Karbonatisierung / Hydratation (s. 6.)	<ul style="list-style-type: none"> • Erhärtungsprozeß (Kryo-REM) • Schwindrisse • Gefüge / Eigenschaften • Schwindrisse 	x x	 x x x	 x x x
Schadensprozesse (s. 7.1)	<ul style="list-style-type: none"> • Salze / Salzgradienten • Auswaschung / Rekristallisation • Alte Konservierungen • Entfestigungsprofile / Rißweiten • Ursachenforschung 	x x x	x x x x	x x x x
Bauforschung und Technologie	<ul style="list-style-type: none"> • Vergleichende Untersuchungen zur Bauphasenzuordnung • Stratigraphie • Schlämmen • Anstriche 		x x x x	x x x x
Konservierungsfragen (Labor / Testflächen) (s. 7.2)	<ul style="list-style-type: none"> • Anforderungsprofil an die Konservierungsmaterialien • Materialauswahl / -optimierung • Erfolgskontrolle 	x x	x x	x x

4. Gefüge und Bindemittel

Aus Untersuchungen von Winnefeld et al. ist bekannt, daß hydraulische Anteile im Bindemittel von Kalkmörteln sowohl deren Frischmörteleigenschaften als auch die Eigenschaften der erhärteten Mörtel entscheidend beeinflussen [15]. Beispielsweise erhöhen sich die Druckfestigkeiten und die E-Moduli mit steigenden hydraulischen Anteilen. Großen Einfluß hat die Art und Zusammensetzung der Bindemittel auch auf Schwinden, Nachbehandlung, Sulfatbeständigkeit, Ausblühneigung und Beständigkeit.

Die in [15] diskutierten, grundlegende Zusammenhänge werden im vorliegenden Beitrag durch Gefügebetrachtungen ergänzt.

Die vergleichenden mikroskopischen Untersuchungen (PolMi, REM/EDX) wurden an folgenden Bindemittelsystemen durchgeführt:

4.1 Luftkalkmörtel

4.2 Kalkmörtel mit hydraulischen Anteilen

4.3 Kalkzementmörtel

Die Bindemittel wurden an Bruchflächen im REM untersucht. Für die Darstellung der Morphologien in den Kapiteln 4.1 bis 4.3 sowie in den Kapiteln 5 (BALTUS Muschelkalk) und 6 (Dispergiertes WKH) wurden gleiche Vergrößerungen und die RE-Abbildung gewählt. Hierdurch sind direkte Vergleiche möglich, außerdem sind die Feinheiten der Strukturen in der Abbildungsart RE besser zu erkennen als im SE-Bild.

4.1 Luftkalkmörtel

Abb. 1 zeigt einen intakten mittelalterlichen Kalkmörtel in einer lichtmikroskopischen Aufnahme. Die Zuschläge sind als weiße, teilweise bräunliche Flächen in einer dunkelbraunen Bindemittelmatrix zu erkennen. Die bräunliche Färbung der Matrix ist typisch für feinkristallinen Calcit (mikritisches Gefüge). Der Mörtel ist homogen und weist einen guten Bindemittel-Zuschlag-Kontakt auf. Risse oder Saumporen (die Kornform nachzeichnende Ablösungen im Kontaktbereich Zuschlag/Bindemittel) sind nicht vorhanden.

Die für Luftkalkmörtel typische Morphologie des Bindemittels zeigt Abb. 2. Kennzeichnend sind körnige Calcitaggregate und die hohe Porosität. In der EDX-Analyse sind keine Si- und Al-Anteile nachweisbar (Abb. 3). Aus Morphologie und EDX-Spektrum kann geschlossen werden, daß es sich um einen Luftkalkmörtel handelt.

Aus dem vorliegenden Bindemittelgefüge resultieren die typischen Eigenschaften wie hoher w-Wert, niedriger μ -Wert, rasche Wasseraufnahme und -abgabe, geringe Festigkeit sowie ein niedriger dynamischer E-Modul.

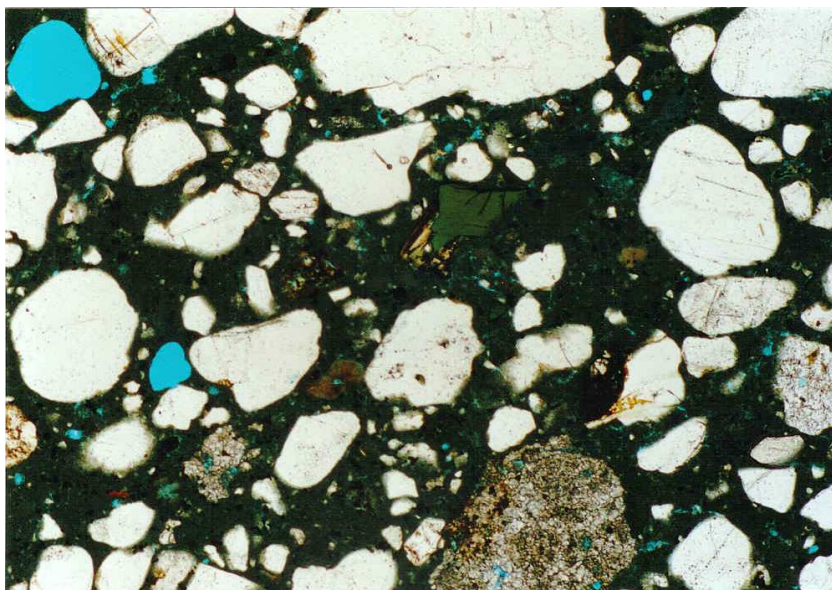


Abb. 1:

Gefüge eines intakten mittelalterlichen Luftkalkmörtels. Die Zuschläge (weiß bzw. weiß-braune Flächen) sind in eine dunkelbraune, mikritische Bindemittelmatrix eingebunden. (Porenraum ist blau eingefärbt). Der Mörtel ist homogen und rißfrei.

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]



Abb. 2:

Bindemittelkristalle des Luftkalkmörtels aus Abb.1, aufgenommen an einer Bruchfläche. Die unregelmäßigen Formen und Größen der Calcitaggregate (EDX-Analyse s. Abb. 3) führen zu einer geringen Packungsdichte und sind damit die Ursache der für Luftkalkmörtel typischen hohen Porosität und des geringen Dampfdiffusionswiderstandes.

[REM-RE-Aufnahme]

07-JAN-02 20:10:05 EDAX READY
 RATE= 35CPS TIME= 35LSEC
 FS= 254CNT PRST= OFF
 B =ALT 1/2: Bindemittel

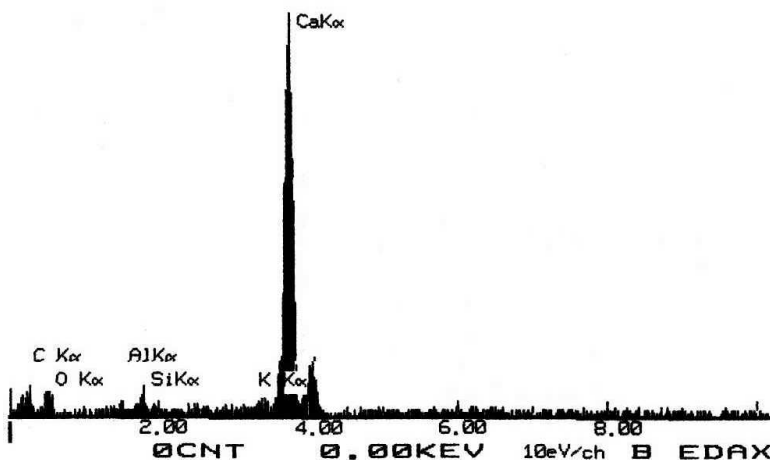


Abb. 3:

Elementspektrum der Calcitaggregate aus Abb.2. Dominierend ist der Ca-Peak. Si und Al, die auf hydraulische Anteile im Bindemittel deuten würden, sind kaum enthalten. Das vorliegende Spektrum ist typisch für einen Luftkalkmörtel.

[EDX-Spektrum]

Abb. 4 zeigt das Gefüge eines stark veränderten mittelalterlichen Kalkmörtels im Lichtmikroskop. Langjährige Wassereinwirkung hat zu Auswaschungen geführt, in deren Folge sich der Anteil großer Poren erheblich erhöht hat. Eine Stabilität des Gefüges wird nur durch Bindemittelbrücken in der Nähe der Zuschlagkörner gewährleistet (vgl. Abb. 1). Die REM-Untersuchung des Bindemittels hat gezeigt, daß große, idiomorphe, eng verwachsene Calcitkristalle entstanden sind (Abb. 5).

Im Ergebnis von Laboruntersuchungen (Kennwertbestimmungen) kann dieser Mörtel folgendermaßen charakterisiert werden:

1. Kalkmörtel
1. Hohe Druckfestigkeiten trotz geringen Bindemittelgehaltes (14 N/mm^2)
2. Relativ geringer w-Wert ($3,9 \text{ kg/(m}^2\text{h}^{0,5})$)
3. Niedrige Sorptionsfeuchte
4. Hohe Frostbeständigkeit

Bemerkenswert sind vor allem die hohe Druckfestigkeit und eine gute Frostbeständigkeit. Erst mit Hilfe kombinierter mikroskopischer Untersuchungen (PolMi, REM/EDX) war es möglich, die Ursachen dieser Eigenschaften herauszufinden.

Die hohe Festigkeit ist auf die Bindemittelrekristallisation zurückzuführen. Es sind große Calcitkristalle entstanden, die über idiomorphe Kontaktflächen miteinander verzahnt sind. Auf diese Weise ist ein stabiles Stützgefüge in den Zwickeln der Zuschläge entstanden.

Die Frostprüfung wurde nach Lagerung im Klima 20°C/95% r.F. durchgeführt. Die geringe Frostschädigung im Vergleich mit anderen Kalkmörteln ist auf die zahlreichen großen Poren, den geringen Bindemittelgehalt und die großen Calcitkristalle zurückzuführen. Dadurch ist vergleichsweise wenig innere Oberfläche (Sorptionsfläche) für die Anlagerung dünner Feuchtefilme vorhanden. Entsprechend der geringen aufgenommenen Feuchte sind auch die durch Frost hervorgerufenen Schäden äußerst gering.

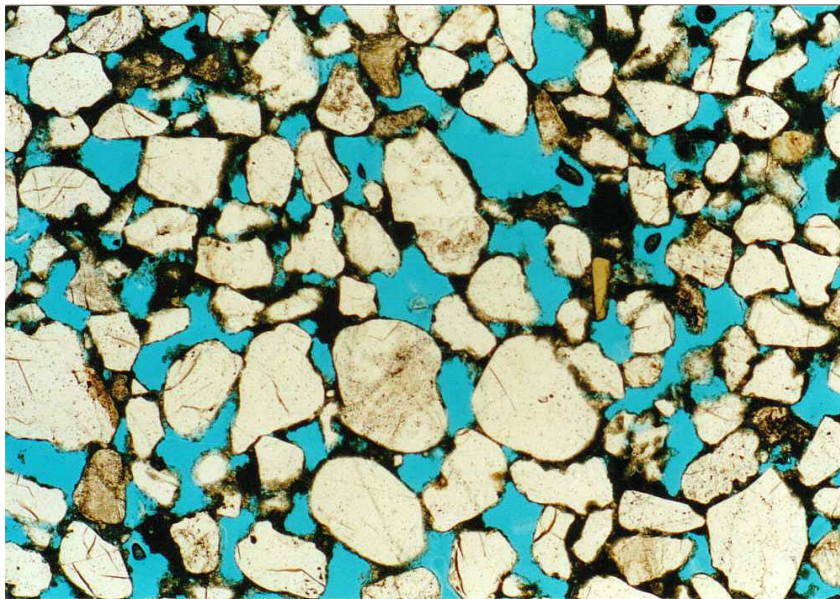


Abb. 4:

Gefüge eines durch Auswaschungen stark veränderten mittelalterlichen Kalkmörtels (gleiche Aufnahmebedingungen wie Abb. 1). Der Mörtel enthält sehr viele große Poren (blau). Bindemittel (braun) ist nur noch stellenweise, in den Zwickeln der Zuschläge, vorhanden.

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]

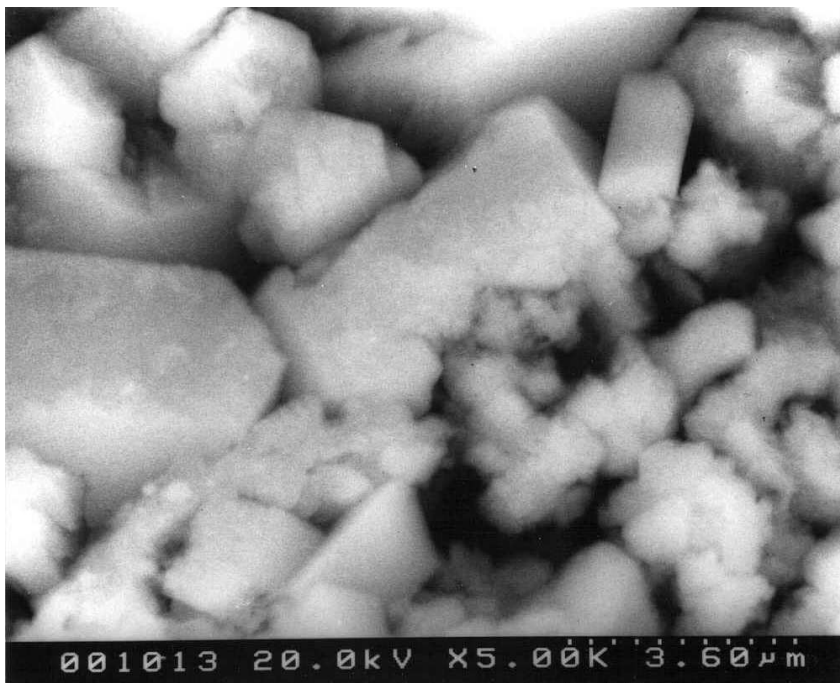


Abb. 5:

Bindemittelkristalle des Mörtels aus Abb.4 (aufgenommen an einer Bruchfläche, gleiche Abbildungsbedingungen wie Abb.2). Durch Rekristallisation sind große Calcitkristalle entstanden.

[REM-RE-Aufnahme]

4.2 Kalkmörtel mit geringen hydraulischen Anteilen

Als Vergleich wird der intakte mittelalterliche Luftkalkmörtel herangezogen. In der lichtmikroskopischen Gegenüberstellung (Abb. 6 und Abb. 1) sind lediglich Unterschiede in der Sieblinie der Zuschläge und der Porosität erkennbar.

Aussagen zur chemischen Zusammensetzung sind erst durch eine REM/EDX-Untersuchung möglich. Gegenüber dem körnigen Luftkalk (Abb. 2) weist der Kalkmörtel mit hydraulischen Anteilen eine teilweise faserige und allgemein dichtere Morphologie des Bindemittels auf (Abb. 7). Außerdem sind im Materialkontrast der RE-Abbildung Helligkeitsunterschiede erkennbar (Abb. 7). Die faserigen Strukturen sind dunkler und können mittels EDX-Analyse aufgrund ihres Si- Gehaltes als Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen) identifiziert werden (Abb. 8). Demgegenüber bestehen die dichten, weißen Bindemittelbestandteile aus Calcit (Abb. 9).

Bei der Untersuchung größerer Probenbereiche wird deutlich, daß die Calcitbestandteile im Bindemittel dominieren. Folglich handelt es sich um einen überwiegend carbonatisch erhärtenden Mörtel mit geringen hydraulischen Anteilen.

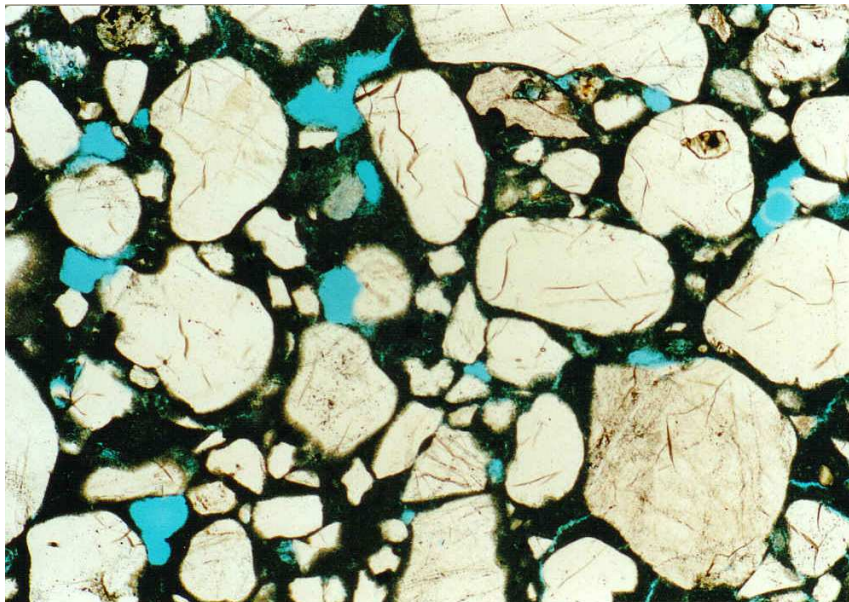


Abb. 6:

Gefüge eines Kalkmörtels mit geringen hydraulischen Anteilen.

Die Bindemittelmatrix weist die gleiche braune Färbung auf wie bei einem Luftkalkmörtel (vgl. Abb.1). Die Unterschiede in der Bindemittelzusammensetzung sind im PolMi nicht nachweisbar.

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]

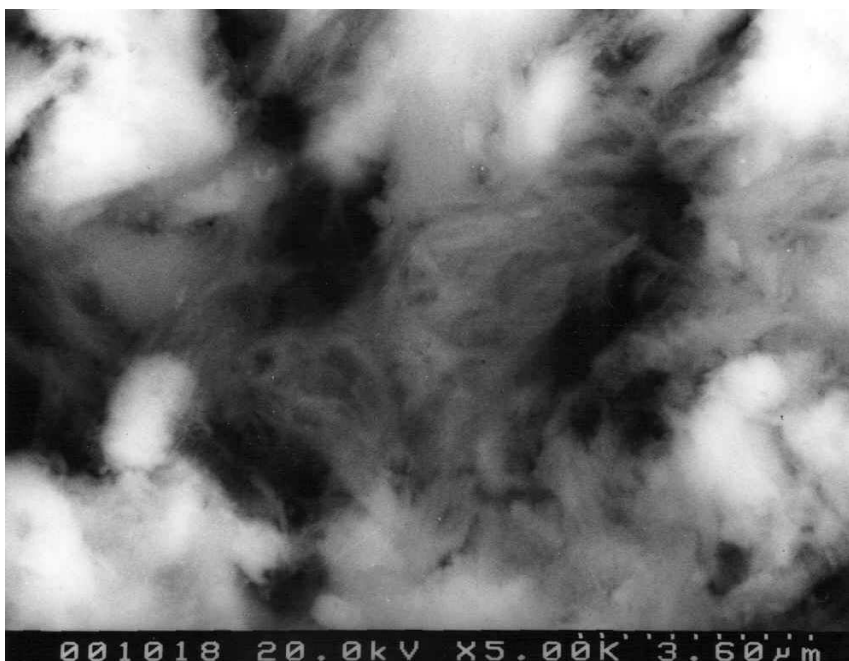


Abb. 7:

Bindemittel des Mörtels aus Abb.6, aufgenommen an einer Bruchfläche.

Es sind zwei Bindemittelphasen zu erkennen.

Die dunklen, faserigen Strukturen sind Calciumsilikathydrate (s. EDX-Analyse in Abb. 8), die hellen Partikel sind Calcitaggregate (EDX-Analyse s. Abb. 9)

[REM-RE-Aufnahme]

07-JAN-02 20:12:35 EDAX READY
 RATE= 25CPS TIME= 23LSEC
 FS= 198CNT PRST= OFF
 B =Dunkle Fasern in 001020

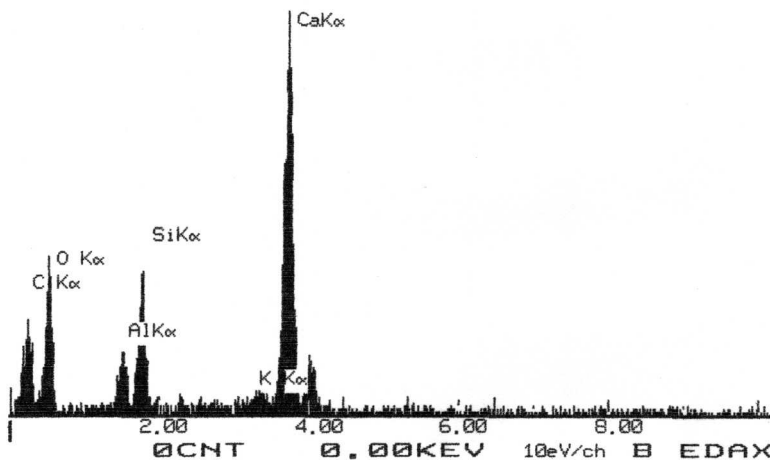


Abb. 8:

Elementspektrum der dunklen Fasern in Abb. 7. Der vorliegende Elementbestand (v.a. Ca, Si) ist charakteristisch für Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen).

[EDX-Spektrum]

07-JAN-02 20:11:18 EDAX READY
 RATE= 30CPS TIME= 30LSEC
 FS= 313CNT PRST= OFF
 B =Helle Partikel in 001020

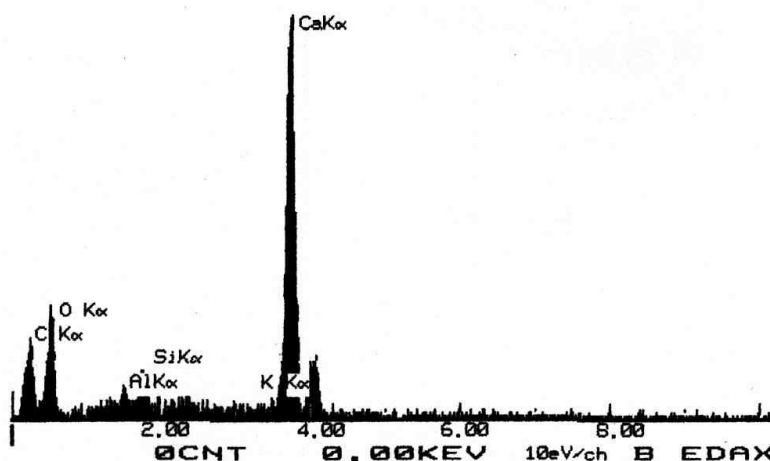


Abb. 9:

Elementspektrum der hellen Strukturen in Abb. 7: Dominierend ist der Ca-Peak. Si ist kaum enthalten. Folglich handelt es sich um Calcitaggregate.

[EDX-Spektrum]

4.3 Kalkzementmörtel mit hohen hydraulischen Anteilen

Mit steigendem Zementgehalt werden auch die Unterschiede im Lichtmikroskop deutlicher. Die Bindemittelmatrix hoch zementhaltiger Mörtel hat aufgrund geringer Calcitanteile häufig eine vom Kalkmörtel abweichende Färbung. Das für carbonatische Erhärtung typische mikritische Braun tritt nicht auf. Das Bindemittel des untersuchten Mauermörtels erscheint im einfach polarisierten Licht auffällig hell (Abb. 10 im Vergleich zu Abb. 6 und Abb. 1). Ursache hierfür ist die geringe Carbonatisierung trotz eines Alters von etwa 100 Jahren.

Wesentliche Hinweise auf die Ursachen der geringen Carbonatisierung liefert wieder die REM-Untersuchung. Das Bindemittelgefüge ist sehr dicht und besteht fast ausschließlich aus stark verfilzten CSH-Phasen (Abb. 11 und 12). Diese Strukturen entsprechen fast einem Beton. Durch das dichte Gefüge wird der CO₂-Zutritt und damit die Carbonatisierung stark behindert. Außerdem resultieren aus dem Bindemittelgefüge die für hoch zementhaltige Mörtel typischen Eigenschaften: niedriger w-Wert, hoher μ-Wert, sehr langsame Wasseraufnahme und -abgabe, hohe Festigkeit und hoher dynamischer E-Modul.

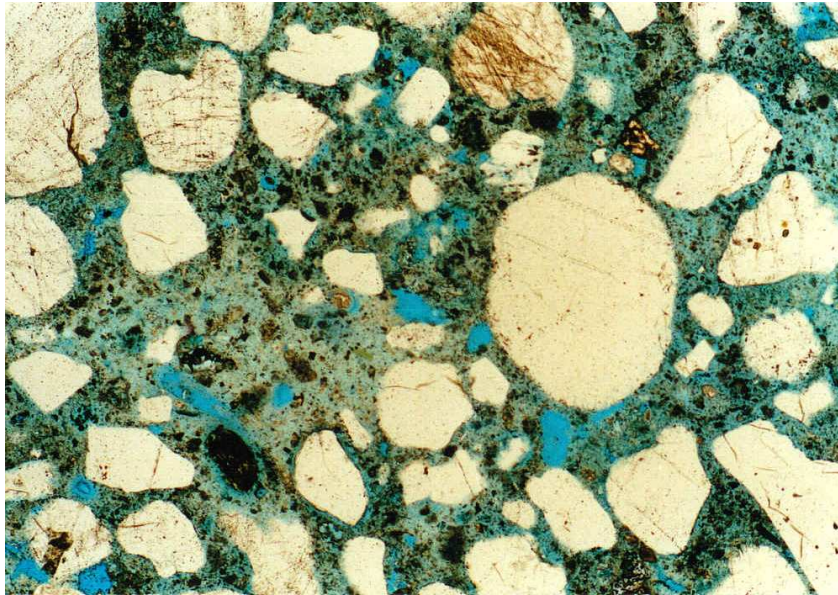


Abb. 10:

Gefüge eines Kalkzementmörtels mit hohen hydraulischen Anteilen. Die Bindemittelmatrix weist im Gegensatz zu Luftkalkmörteln oder Mörteln mit geringen hydraulischen Anteilen eine deutlich hellere Färbung auf (vgl. Abb.1 und 6).

[PolMi-Aufnahme, I Pol., Bildbreite 2,6 mm]

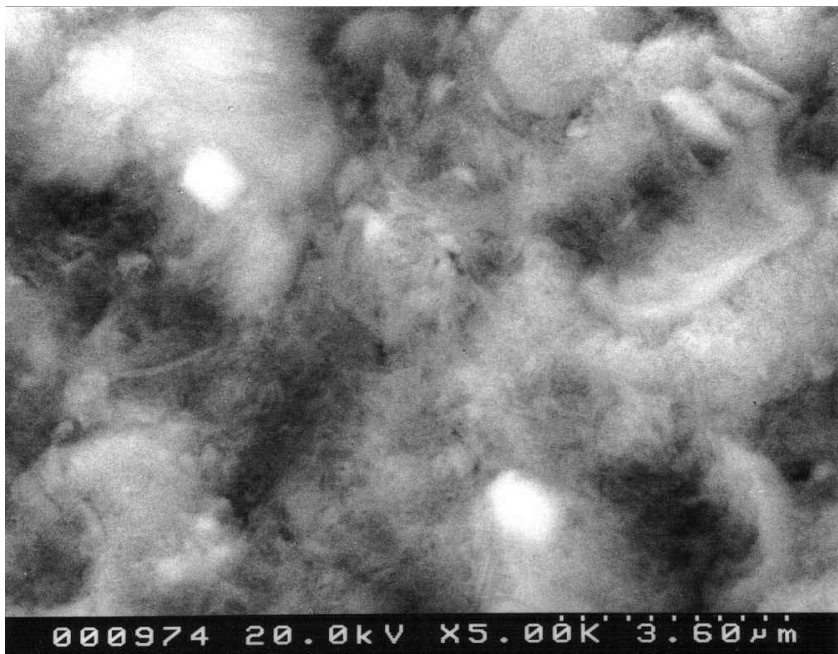


Abb. 11:

Bindemittel des Mörtels aus Abb.10, aufgenommen an einer Bruchfläche. Charakteristisch für hohe Gehalte an hydraulischen Bindemittelanteilen ist ein dichtes Gefüge aus verfilzten CSH-Phasen (EDX-Analyse s. Abb. 12).

[REM-RE-Aufnahme]

07-JAN-02 20:14:37 EDAX READY
RATE= 10CPS TIME= 19LSEC
FS= 266CNT PRST= OFF
B =Kalk-Zement: Bindemittel

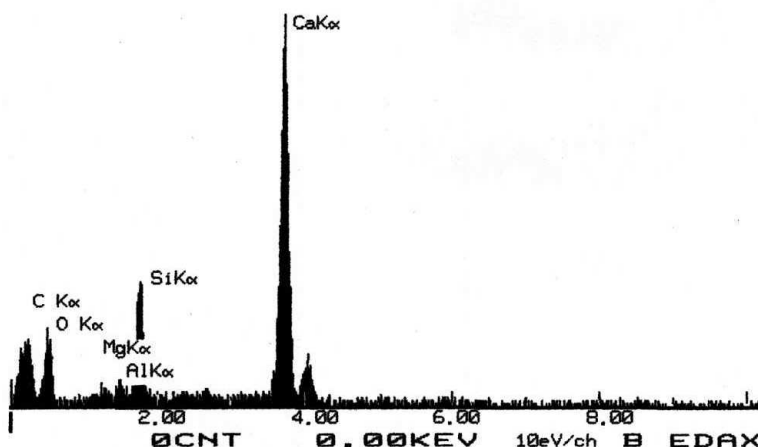


Abb. 12:

Elementspektrum der Bindemittelstrukturen in Abb.11: Der Elementbestand (Ca, Si) ist charakteristisch für Calciumsilikathydrate (CSH-Phasen).

[EDX-Spektrum]

5. BALTUS Muschelkalk

Ein nicht nur in Norddeutschland sehr geschätzter Baustoff ist der BALTUS Muschelkalk. An zahlreichen, denkmalgeschützten Bauwerken wurden mit diesem Material auch im Außenbereich beständige Putze hergestellt. Andere Kalkmörtel sind gleichen Belastungen am Bauwerk durch Feuchte, Salze und Witterung häufig nicht gewachsen.

Um die Ursachen dieser Unterschiede herauszufinden, wurden REM-Untersuchungen am Muschelkalk-K Oberputzmörtel durchgeführt.

Abb. 13 zeigt die Bindemittelmorphologie. Es liegt ein relativ dichtes, teilweise nadelig-faseriges Gefüge vor. Die EDX-Analyse in Abb. 14 zeigt, daß neben Ca auch Si und Al zum Elementbestand des Bindemittels gehören. Aus der Morphologie und dem Spektrum kann geschlossen werden, daß es sich nicht um einen Luftkalkmörtel (vgl. 4.1), sondern um einen Mörtel mit hydraulischen Anteilen handelt (vgl. 4.2).

Diese Schlußfolgerung wird auch durch die physikalisch-mechanischen Kennwerte bestätigt. Die Druckfestigkeiten liegen um 7 N/mm^2 und die w-Werte zwischen $1,7$ und $4,1 \text{ kg/(m}^2\text{h}^{0,5})$. Damit können die Kennwerte und die gute Beständigkeit des BALTUS Muschelkalk auf seine chemische Zusammensetzung und das daraus resultierende Gefüge zurückgeführt werden.



Abb. 13:

Bindemittel des BALTUS Muschelkalk-K Oberputzmörtels, aufgenommen an einer Bruchfläche. Es liegt ein dichtes, teilweise nadelig-faseriges Gefüge vor (EDX-Analyse s. Abb. 14).

[REM-RE-Aufnahme]

07-JAN-02 20:15:46 EDAX READY
RATE= 27CPS TIME= 107LSEC
FS= 1749CNT PRST= OFF
B =Muschelkalk: Bindemittel

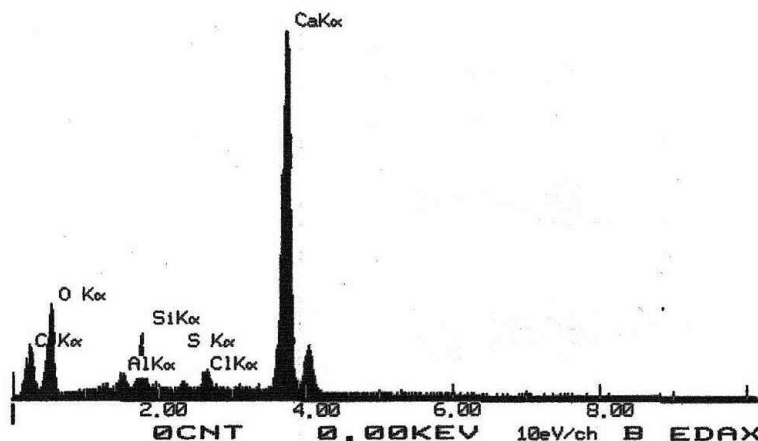


Abb. 14:

Elementspektrum der Bindemittelstrukturen in Abb. 13. Der Si-Peak im Spektrum wird durch hydraulische Anteile (CSH-Phasen) im Bindemittel hervorgerufen.

[EDX-Spektrum]

6. Dispergiertes Weißkalkhydrat

6.1 Herstellung und Eigenschaften des Bindemittels

Dieses Bindemittelsystem wurde von R. Strothmann in Zusammenarbeit mit der FH Köln, Fachbereich Restaurierung entwickelt und wird zunehmend für Restaurierungsaufgaben eingesetzt. Die Ergebnisse grundlegender Untersuchungen und erste Erfahrungen für die Hinterfüllung hohl liegender Putze bzw. Wandmalereien, zur Kittung von Putzfehlstellen und im Bereich der Natursteinkonservierung wurden von verschiedenen Autorinnen und Autoren in [16] publiziert.

Zur Herstellung des Bindemittels wird handelsübliches Weißkalkhydrat in einem Dispermaten zusammen mit Wasser und Hilfsstoffen (Additive) mit folgenden Zielen dispergiert (nach Strothmann in [16]):

- Erhöhung der Reaktivität durch Verringerung der Teilchengröße und Vergrößerung der spezifischen Oberfläche
- Schnellere und vollständige Karbonatisierung

Die Hilfsstoffe sind zur Stabilisierung und für eine ausreichende Lagerstabilität dieses stark zur Reagglomeration neigenden Systems erforderlich. Hierfür kommen Stellmittel zum Einsatz, durch deren elektrostatische oder sterische Wirkung der Abstand zwischen den Kalkhydratteilchen aufrecht erhalten werden soll (z.B. Na-Polyacrylate und Celluloseether).

Von Maryniak-Piaczynski wird in [16] auf eine äußerst langsame und ungleichmäßige Karbonatisierung von Mörtelprismen hingewiesen, die aus dispergiertem Weißkalkhydrat und Zuschlägen hergestellt wurden.

Vergleichbare Probleme traten auch an Prüfkörpern auf, die Lehmkuhl im Atelier angefertigt hat [17]. Dünne Putzschichten (1 cm) wiesen nach 9 monatiger Lagerung noch immer einen starken Festigkeitsabfall vom Rand nach Innen auf. Diese Proben und das Bindemittel, aus dem sie hergestellt wurden (dispergiertes Weißkalkhydrat), standen zur Verfügung.

Zur Klärung der Ursachen wurden folgende mikroskopische Untersuchungen durchgeführt:

1. **Vergleichende Kryo-REM-Untersuchungen der Bindemittel**
 - Dispergiertes Weißkalkhydrat (im pastösen Lieferzustand)
 - Weißkalkhydrat (unmittelbar nach der Wasserzugabe)
2. **Kryo-REM-Untersuchung des Laborprüfkörpers Dispergiertes WKH + Zuschläge**
3. **REM-Untersuchungen zur Bindemittelmorphologie**
 - Laborprüfkörper Dispergiertes WKH + Zuschläge
 - Laborprüfkörper WKH + Zuschläge
4. **PolMi-Untersuchungen der Gefüge**
 - Laborprüfkörper Dispergiertes WKH + Zuschläge
 - Laborprüfkörper WKH + Zuschläge

6.2 Karbonatisierungsprobleme des dispergierten Weißkalkhydrates

Im Kryo-REM wurde die Morphologie des dispergierten WKH im pastösen Lieferzustand vergleichend zu einer frisch hergestellten Bindemittelpaste aus handelsüblichem WKH CL 90 untersucht.

Für den dispergierten Kalk waren, als Folge des Dispergiervorganges, kleinere Bindemittelpartikel und eine sehr gute Homogenität zu erwarten.

Es wurde jedoch festgestellt, daß sich die Kalkhydratkristalle des nicht dispergierten Kalkes von denen des dispergierten Kalkes bezüglich Form und Größe praktisch nicht unterscheiden (Abb. 15 und 16).

Besonders auffällig waren Unterschiede zwischen SE- und RE-Darstellung, die bei der Kryo-REM-Untersuchung des dispergierten Weißkalkhydrates auftraten. Im Materialkontrast der RE-Abbildung (Abb. 16) können einzelne Kalkhydratkristalle unterschieden werden. Abb. 17 zeigt diese Probenstelle bei gleicher Vergrößerung im Topographiekontrast der SE-Abbildung. Es ist ein scheinbar dichtes Gefüge vorhanden, das auf Bestandteile zurückzuführen ist, die vom RE-Detektor offenbar nicht erfaßt werden. Durch EDX-Analysen wurde nachgewiesen, daß im dispergierten Kalkhydrat höhere Gehalte an C und O als im nicht dispergierten Kalk auftreten (Abb. 18 und 19).

Bei der Kryo-REM Untersuchung eines 9 Monate alten, im Kern nicht carbonatisierten Laborprüfkörpers traten diese Unterschiede zwischen RE- und SE-Abbildung ebenfalls auf. Bei einer herkömmlichen REM-Untersuchung dieser Probe ohne Einsatz der Kryo-Techniken waren sie jedoch nicht nachweisbar. Ohne Kryo-Fixierung und bei normalen REM- Untersuchungsbedingungen sind die beobachteten Strukturen demnach nicht stabil.

Aus diesen Ergebnissen kann eine Erklärung der äußerst langsamen Karbonatisierung des dispergierten Weißkalkhydrates abgeleitet werden: Durch den Einsatz der Kryo-Methoden konnte nachgewiesen werden, daß die organischen Additive (z.B. Celluloseether), die als „Abstandshalter“ zwischen den dispergierten Kalkteilchen eine Reagglomeration verhindern sollen, die Kalkhydratkristalle umhüllen. Sie behindern den CO₂-Zutritt und sind offenbar so langzeitstabil, daß sie selbst nach 9 Monaten noch nachweisbar und wahrscheinlich auch wirksam waren. Eine äußerst langsame Karbonatisierung und eine ungenügende Verzahnung der Bindemittelkristalle sind die Folge. Hierauf sind schließlich die geringen Festigkeiten, insbesondere im Kern der Mörtelprüfkörper, zurückzuführen.

Nach Mitteilung von R. Strothmann waren diese Karbonatisierungsprobleme chargenbedingt. Inzwischen sind Rezepturänderungen vorgenommen wurden, so daß die im Handel befindlichen Bindemittel eine störungsfreie, rasche Karbonatisierung gewährleisten sollen [18].



Abb. 15:

Morphologie einer frisch hergestellten Bindemittelpaste (WKH CL 90 + Wasser), aufgenommen etwa 5 min nach Herstellung der Mischung.

Die körnigen, porösen Strukturen entsprechen den Strukturen, die von der Untersuchung erhärteter Luftkalkmörtel bekannt sind (vgl. Abb. 2).

[Kryo-REM-RE-Aufnahme]



Abb. 16:

Morphologie des dispergierten Weißkalkhydrats, aufgenommen an der Bindemittelpaste im Lieferzustand: Gegenüber dem WKH (vgl. Abb. 15) sind kaum Unterschiede vorhanden. Die erwartete höhere Feinheit der Kalkhydratkristalle kann nicht festgestellt werden.

[Kryo-REM-RE-Aufnahme]

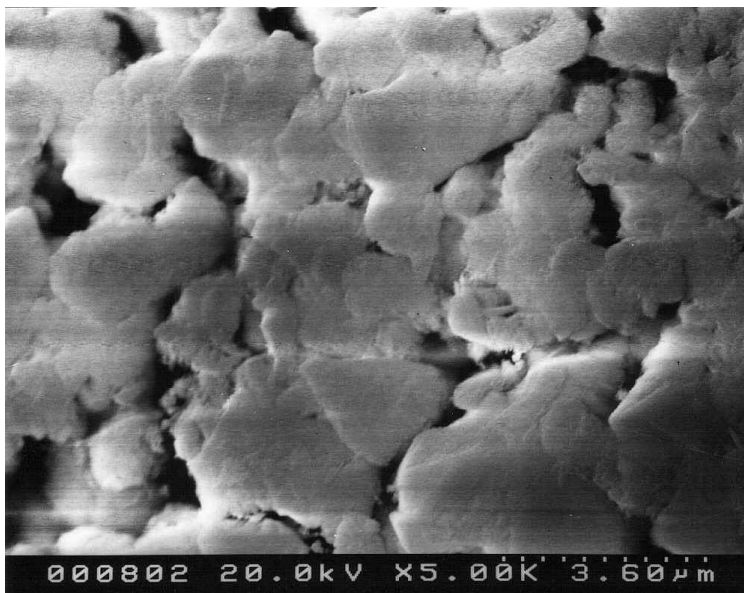


Abb. 17:

Gleicher Bildbereich wie Abb. 16, dargestellt als Sekundärelektronenabbildung. Die Kalkhydratteilchen wirken größer und das Gefüge erscheint dichter. Offensichtlich sind Bestandteile enthalten, die vom RE-Detektor nicht erfaßt werden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um die Kohlenwasserstoffe der Additive, die sich als Hüllen um die Kalkhydratteilchen legen.

[Kryo-REM-SE-Aufnahme]

07-JAN-02 20:17:09 EDAX READY
RATE= 22CPS TIME= 29LSEC
FS= 768CNT PRST= OFF
B =WKH: Bindemittel

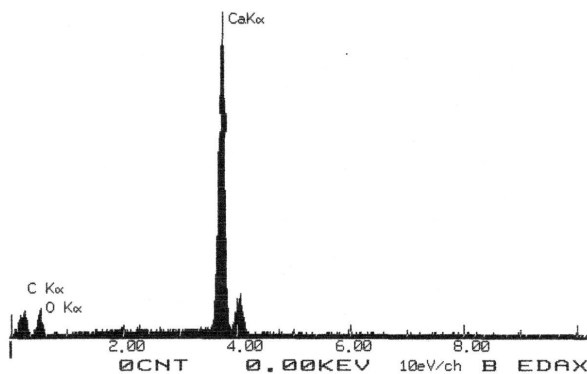


Abb. 18: EDX-Spektrum des Bindemittels WKH. Es dominiert Ca. Die C- und O-Peaks sind niedrig.

21-NOV-01 13:41:48 EDAX READY
RATE= 7CPS TIME= 8LSEC
FS= 129CNT PRST= OFF
B =BM Dispergiertes WKH

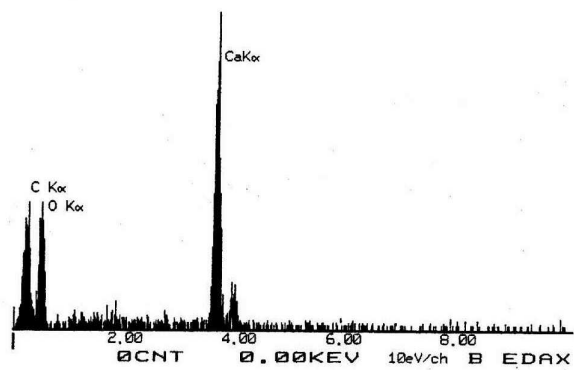


Abb. 19: EDX-Spektrum des Bindemittels Dispergiertes WKH. Gegenüber dem WKH (Abb. 18) sind höhere Anteile an C und O nachweisbar.

6.3 Gefügevergleich: Mörtel auf Basis dispergiertes WKH und WKH

Eine charakteristische Eigenschaft des dispergierten WKH ist das gegenüber WKH deutlich geringere Schwinden. Hierzu wurden vergleichende, mikroskopische Gefügeuntersuchungen an Mörtelprüfkörpern durchgeführt die mit den Bindemitteln WKH und dispergiertes WKH hergestellt wurden.

Abb. 20 zeigt das homogene Gefüge des Mörtels auf der Basis von dispergiertem WKH. Es besteht ein guter Korn-Matrix-Kontakt, Schwindrisse sind vereinzelt vorhanden. Die oben beschriebenen Festigkeitsprobleme sind in der PolMi-Abbildung nicht zu erkennen.

Der Mörtel, der auf der Basis eines WKH CL 90 DIN-gerecht hergestellt und gelagert wurde, weist deutlich mehr Schwindrisse auf (Abb. 21). Dieses Gefüge hat unter Belastungsbedingungen wenig Aussicht auf Dauerhaftigkeit. Es ist wahrscheinlich, daß die Zwickel der Schwindrisse Ausgangspunkt von Schädigungsprozessen durch Frost und/oder Salze sind.

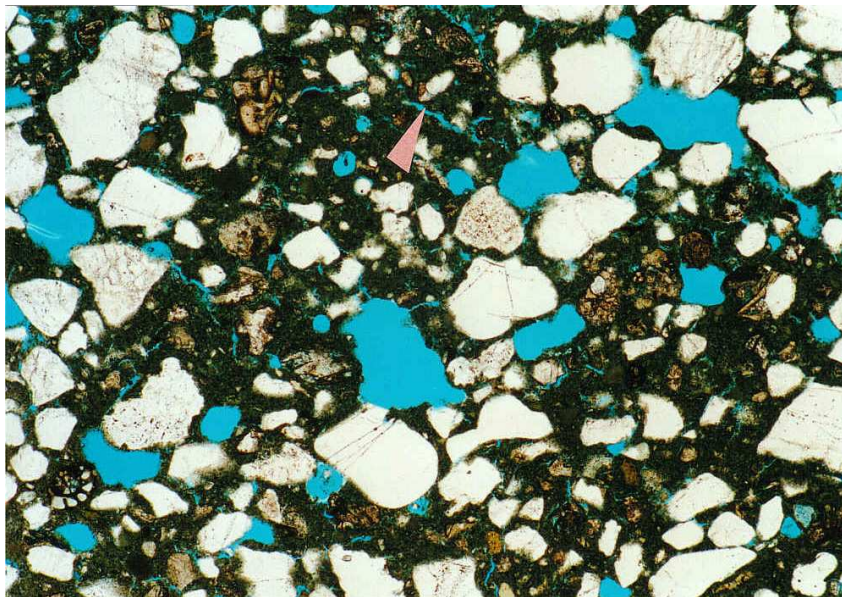


Abb. 20:

Gefüge eines Mörtelprüfkörpers, hergestellt auf der Bindemittelbasis Dispergiertes WKH. Es sind einzelne größere Poren vorhanden, der Bindemittel-Zuschlag-Kontakt ist gut. Vereinzelt treten Schwindrisse auf (Pfeil).

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]

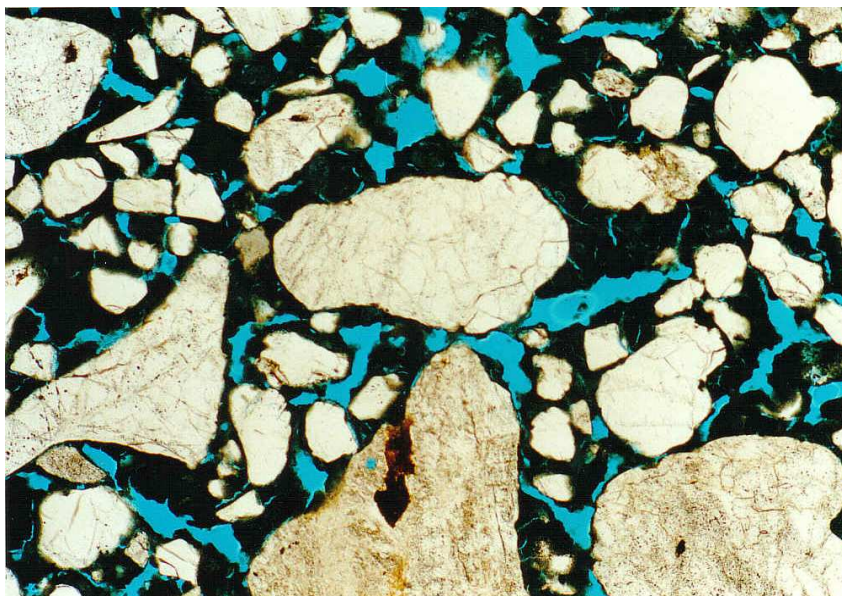


Abb. 21:

Gefüge eines Mörtelprüfkörpers, hergestellt auf der Bindemittelbasis eines WKH CL 90 (nicht dispergiert): Im Gegensatz zum Gefüge des Mörtels aus Dispergiertem WKH (vgl. Abb. 20) sind im vorliegenden Fall wesentlich mehr Schwindrisse vorhanden. Das starke Schrumpfen von Luftkalkmörteln hat ein Gefüge zur Folge, daß zahlreiche Angriffspunkte für Schädigungsprozesse bietet.

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]

7. Zustandserfassung und Konservierung

7.1 Gefügeschäden - Ursachen und Folgen

Von Neumann et al. wurden im Rahmen des DBU-geförderten Projektes "Historische Putze und Mörtel im Land Brandenburg" umfangreiche mikroskopische Untersuchungen zu Schädigungen mittelalterlicher Putze durchgeführt und in [5] publiziert. Nach Auswertung von Putz- und Mörtelproben von 18 Kirchen stellen die Autoren unter anderem fest, daß die Vergipsung und die Entwicklung eines Rißsystems als verschiedene Schadensprozesse zu werten sind.

Aufgrund der Ergebnisse jüngerer Untersuchungen an den mittelalterlichen Putzen des Alten Oberen Tores der Burg Stargard in Mecklenburg-Vorpommern [6] und der St. Marienkirche in Altlandsberg [7] wird in den folgenden Beispielen das Problem der Vergipsung historischer Putze und Mörtel und der Zusammenhang zwischen Gipsbildung, Gefügeschäden und den Konsequenzen für die Konservierung nochmals aufgegriffen.

Es kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, daß an den Oberflächen historischer Verputze im Außenbereich eine Gipsbildung stattgefunden hat. In den meisten Fällen sind sowohl die Vergipsung der Putzoberflächen als auch etwaige Gefügeschäden äußerlich nicht zu erkennen. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Erscheinungsformen des Gipses und der Zustand des dahinter befindlichen Gefüges sehr unterschiedlich sein können.

Gipskruste ohne tiefgreifende Gefügeschädigung im Putz

Abb. 22 zeigt einen mittelalterlichen Putzmörtel vom Alten Oberen Tor der Burg Stargard mit einer dichten „schwebenden“ Gipskruste. Es ist zu sehen, daß der Gips als scharf begrenzter, etwa 100 µm schmaler Horizont unmittelbar an der Putzoberfläche konzentriert ist. Die Zuschläge reichen bis unmittelbar an die Außenseite der Gipskruste. Folglich handelt es sich nicht um eine äußerlich aufgewachsene, sondern eine sogenannte eingewachsene Gipskruste, die durch Umwandlung des calcitischen Bindemittels unter Sulfateinwirkung entstanden ist. Auffällig ist ein oberflächennaher, bindemittelverarmerter Horizont unterhalb des Gipses. Vorsichtiges Klopfen an derartigen Gipskrusten ruft einen hellen, glasigen Klang hervor. Hinzu kommt die Beobachtung, daß an der betreffenden Putzfläche häufig einige mm² kleine Abplatzungen auftreten, hinter denen sich lockere Zuschlagkörner befinden. Abb. 22 ist auch zu entnehmen, daß diese Mürbzone 1-2 „Kornlagen“ ins Innere reicht.

Aus den Beobachtungen am Bauwerk und den mikroskopischen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß sich derartige Gipskrusten in einem spannungsreichen Zustand befinden. Eine tiefgreifende Schädigung des Gefüges ist im vorliegenden Beispiel nicht vorhanden.

Gipskruste und tiefgreifende Gefügeschädigung im Putz

Einen anderen, häufig anzutreffenden Gefügezustand zeigt Abb. 23. Dargestellt ist ein ebenfalls mittelalterlicher Putz an der St. Marienkirche in Altlandsberg. Exposition (O-Wand), chemische Zusammensetzung und Bindemittelgehalt der Proben sind dem oben beschriebenen Putz von der Burg Stargard vergleichbar. Die mikroskopischen Abbildungsbedingungen (Filter, Vergrößerung) in Abb. 22 und 23 sind identisch.

Auch an der Oberfläche der vorliegenden Probe ist eine etwa 100 µm schmale, scharf begrenzte Gipskruste zu erkennen. Im Hohlraum unterhalb der Kruste sind Algen nachweisbar. Deutliche Unterschiede sind jedoch im Erhaltungszustand des Putzes vorhanden. Hinter der Gipskruste ist das Putzgefüge über die gesamte Probertiefe durch ein netzartiges, salzfreies Rißsystem stark zerstört.

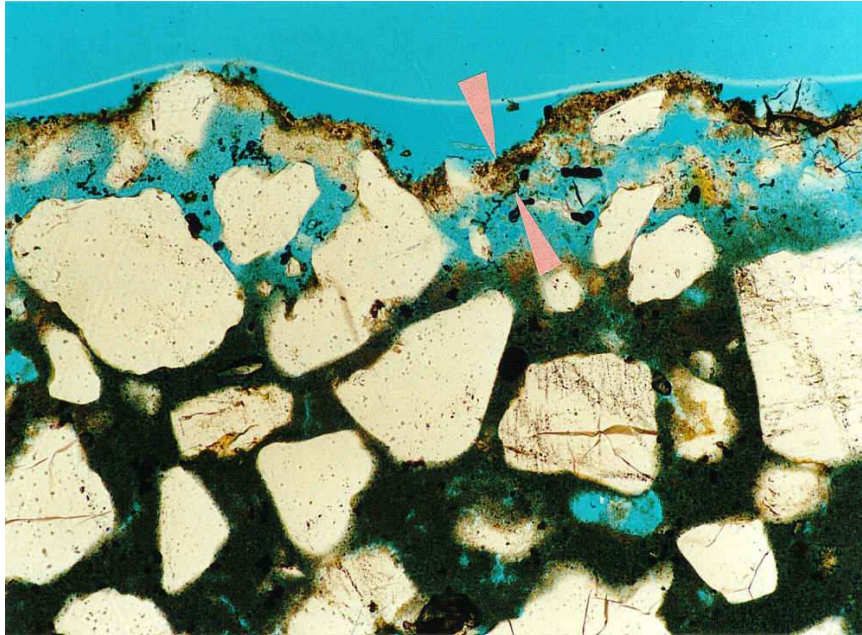


Abb. 22:

Gipskruste an der Außenseite eines mittelalterlichen Putzes (Querschnitt, Oberfläche im Bild oben). Hinter einer dünnen, dichten Gipsschicht (hellbraunes Band zwischen den Pfeilen) befindet sich ein bindemittelverarmter Horizont. Diese hohl liegende Gipskruste ist wahrscheinlich sehr spannungsreich.

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

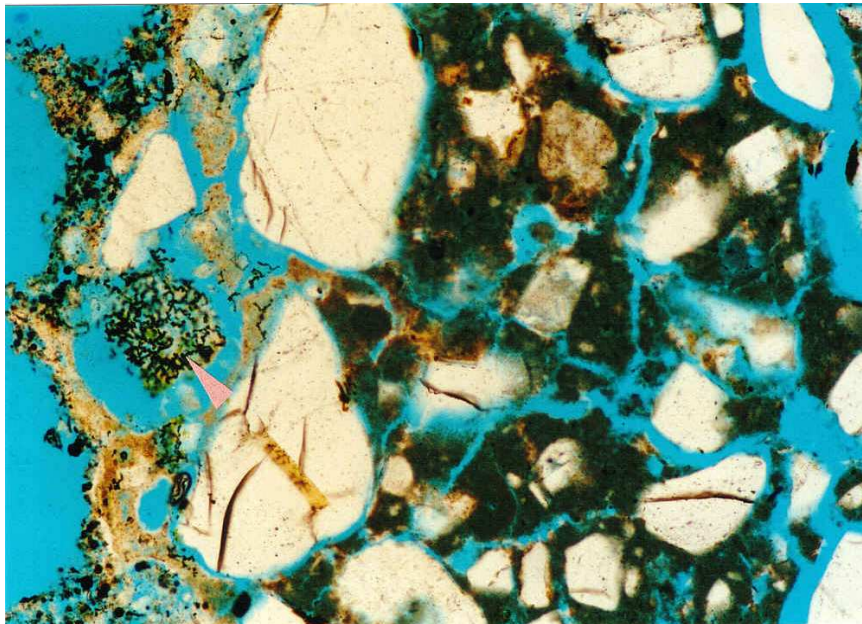


Abb. 23:

Hohl liegende Gipskruste (hellbraunes Band) an der Außenseite eines mittelalterlichen Putzes (Querschnitt, Oberfläche im Bild links). Hinter dem Gips sind Algenkolonien zu erkennen (Pfeil). Das Putzgefüge ist unterhalb der Gipskruste durch ein verzweigtes Rißsystem stark geschädigt.

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

Gipskruste und Schalenbildung

Das typische Beispiel einer Schalenbildung repräsentiert ein mittelalterlicher Putz von der südlichen Chorwand der St. Marienkirche Altlandsberg. Dieser Teil des Außenmauerwerkes befindet sich seit dem 18. Jahrhundert im Dachraum und steht durch ein in der Nähe befindliches Fenster in Kontakt mit dem Außenklima.

Die Schalendicke beträgt etwa 2 mm, der Luftspalt hinter der Putzschale ist etwa 0,8 mm breit (Abb. 24). Sowohl innerhalb der Schale als auch im dahinter befindlichen Putz sind, zum Spalt hin zunehmend, Risse vorhanden, auf deren Problematik im Zusammenhang mit Konservierungsansätzen unter 7.2 eingegangen wird.

Zunächst soll jedoch der Einfluß der Gipskruste auf den Schadensprozeß diskutiert werden. Bereits in Abb. 24 ist zu sehen, daß hier eine Gipskruste vorliegt, die sich von den bisher beschriebenen Formen (vgl. Abb. 22 und 23) unterscheidet. Bei höherer Vergrößerung wird deutlich, daß es sich um eine eingewachsene und hoch poröse Gipskruste handelt, die sich

in direktem Kontakt mit dem calcitischen Bindemittel befindet (Abb. 25). Diese Erscheinungsform ist aufgrund der Volumenzunahme bei der chemischen Umwandlung Calcit → Gips ungewöhnlich. Innerhalb der Gipskruste sind Lösungsformen und Algen nachweisbar (Abb. 26).

Daraufhin wurde eine Bruchfläche des Mörtels im REM untersucht. Hierbei wurden Biofilme im Porenraum festgestellt (Abb. 27). Algen und Biofilme in porösen Baustoffen sind Indizien für zyklische starke Durchfeuchtung. Für den Beprobungsbereich wurde inzwischen jahreszeitlich bedingte Feuchteeinwirkung auf die Putze nachgewiesen. Vor allem im Frühjahr kondensiert warme Luft an den kalten Putzflächen.

Aus den mikroskopischen Beobachtungen kann auf die Genese der Gipskruste, den Schadensprozeß und Folgen für die Konservierung geschlossen werden. Durch die Feuchteeinwirkung auf die Putzoberfläche infolge Kondensation sind zyklische Lösungsvorgänge in der Gipskruste anzunehmen, die dem Aufbau innerer Spannungen und einer Verdichtung entgegengewirkt haben. Die oberflächenparallele Schalenbildung wird durch Frosteinwirkung auf Feuchtigkeit im oberflächennahen Porenraum des Putzes hervorgerufen. Die oberflächenparallelen Risse sind eine wirksame Trocknungsblockade und begünstigen den Schadensfortschritt.

Eine strukturelle Festigung innerhalb der Schale wird schwierig sein, da Filmbildung und kraftschlüssige Anbindung eines Festigungsmittels an die Bindemittelstrukturen durch die Biofilme im Porenraum behindert werden.

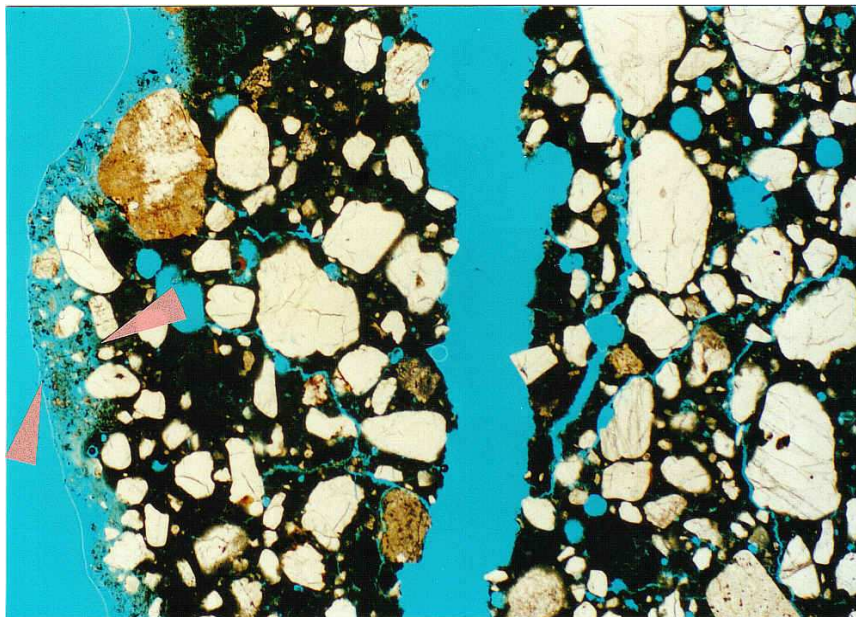


Abb. 24:

Schalenbildung an einem mittelalterlichen Putz (Querschnitt, Oberfläche im Bild links).

Sowohl innerhalb der Schale als auch im dahinter befindlichen Putz sind Risse vorhanden.

An der Oberfläche der Schale ist eine poröse Gipskruste entstanden (zwischen den Pfeilen).

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

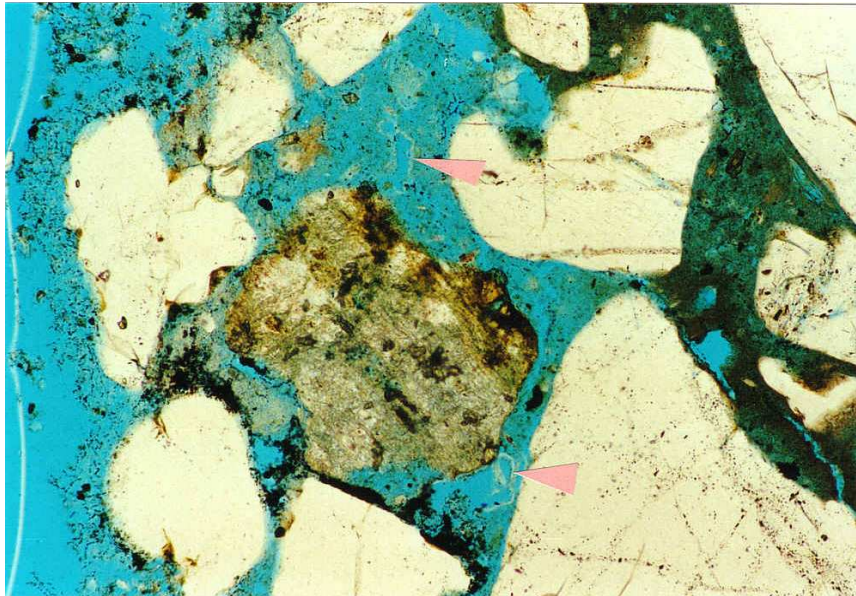


Abb. 25:

Eingewachsene Gipskruste. Das Bindemittel ist im Bereich der äußeren zwei Zuschlagkornlagen in auffällig porösen Gips umgewandelt. Stellenweise sind Anlösungen innerhalb der Gipskruste erkennbar (Pfeile).

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

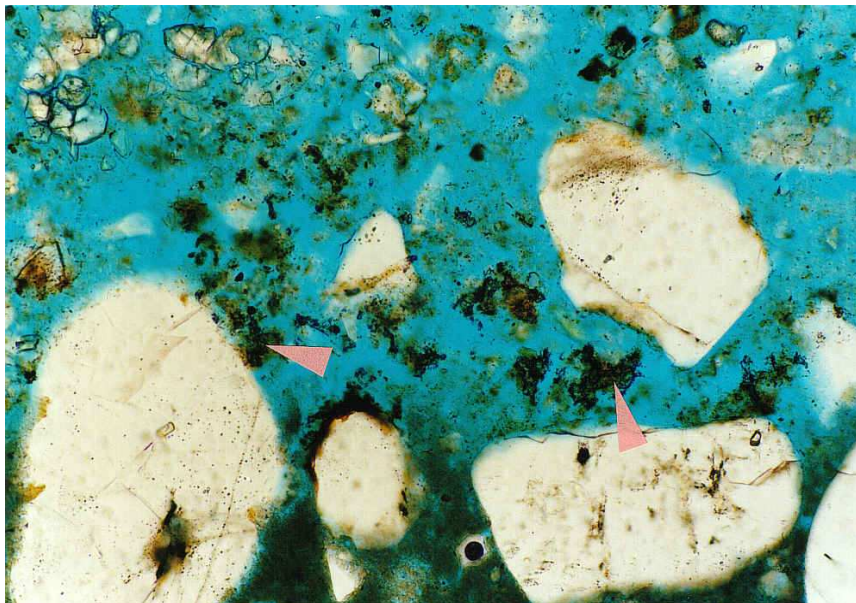


Abb.26:

Algenkolonien (Pfeile)
innerhalb der porösen
Gipskruste

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 0,7 mm]

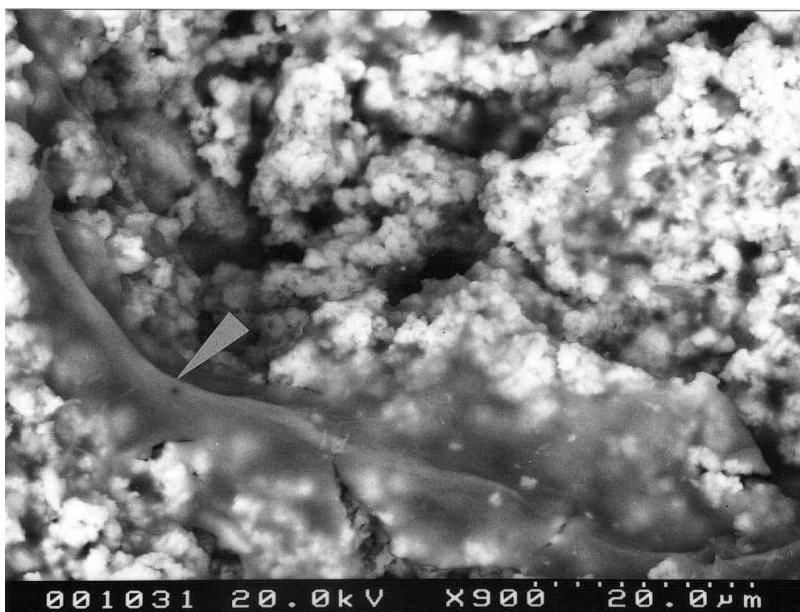


Abb. 27:

Bruchfläche des Putzes aus
den Abb.24-26:
Bei den grauen Strukturen
handelt es sich um
Biofilme, die v.a. auch in
den kleineren Poren
zwischen den Bindemittel-
kristallen zu finden sind
(Pfeil).

[REM-RE-Aufnahme]

7.2 Konservierungsansätze und Möglichkeiten einer Bewertung

Die Möglichkeiten der Mikroskopie zur Bewertung einer Konservierung historischer Putze und Mörtel wurden in [5], [6] und [7] angewendet und diskutiert. Im Mittelpunkt dieser Arbeiten standen strukturelle Konsolidierungen mit verschiedenen Festigungsmitteln und die Hinterfüllung hohl liegender Putzschalen mit Injektionsmassen unterschiedlicher Bindemittelsysteme.

Bei den mikroskopischen Untersuchungen wurde ein gefügebezogenes Problem deutlich, auf das nochmals hingewiesen werden soll:

In Abb. 28 ist der Kontaktbereich einer Injektionsmasse an eine Putzschale zu erkennen. Es ist einerseits eine sehr gute Flankenhaftung vorhanden, andererseits werden die schmalen Risse im Randbereich des Putzes von der Injektionsmasse nicht erreicht. Es besteht die Gefahr, daß schon bei geringer mechanischer Belastung im Bereich dieser Risse an den Mörtelflanken Materialversagen eintritt.

Ein weiteres Problem sind lockere Putzteilchen in Rissen und hinter Schalen. Abb. 29 zeigt, daß eine homogene Verteilung der Injektionsmasse in der Nähe der Putzpartikel nicht gegeben ist. Auch hierdurch werden Schwächezonen angelegt.

Die Beispiele sollen zeigen, daß in der Mehrzahl der Fälle davon auszugehen ist, daß sowohl strukturelle Festigungen des Putzgefüges als auch eine Anbindung von Schalen und Schuppen erforderlich sind. An geschädigten Putzen wird das Entfernen lockerer Partikel aus Rissen nur in Einzelfällen möglich sein, so daß sie im konservatorischen Konzept berücksichtigt werden müssen.

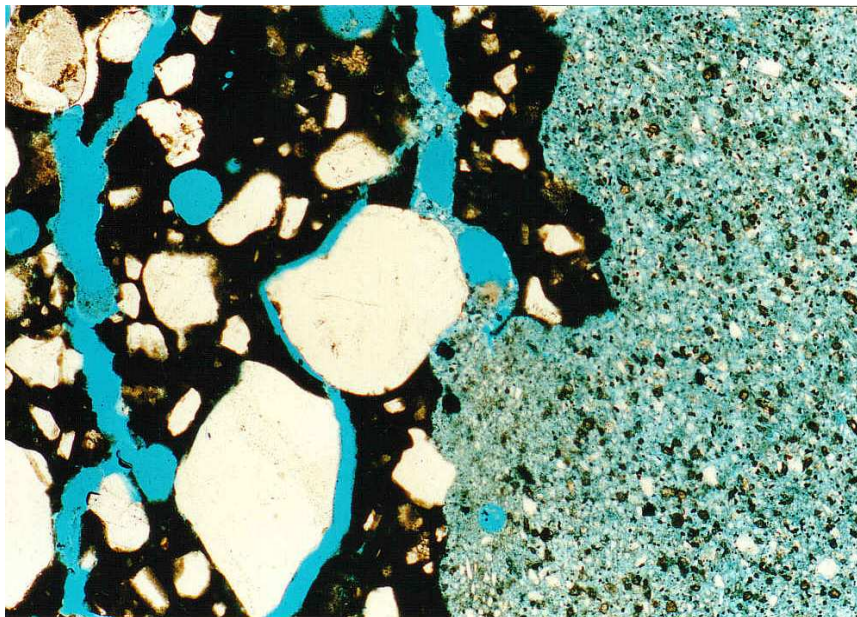


Abb. 28:

Mineralische Injektionsmasse (rechte Bildhälfte) hinter einer Mörtelschale (linke Bildhälfte).

Die Risse innerhalb der Mörtelschale werden von der Injektionsmasse nicht erreicht.

Für eine kraftschlüssige Hinterfüllung mit Aussicht auf eine dauerhafte Schalenanbindung müssen auch die Risse konsolidiert werden.

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]

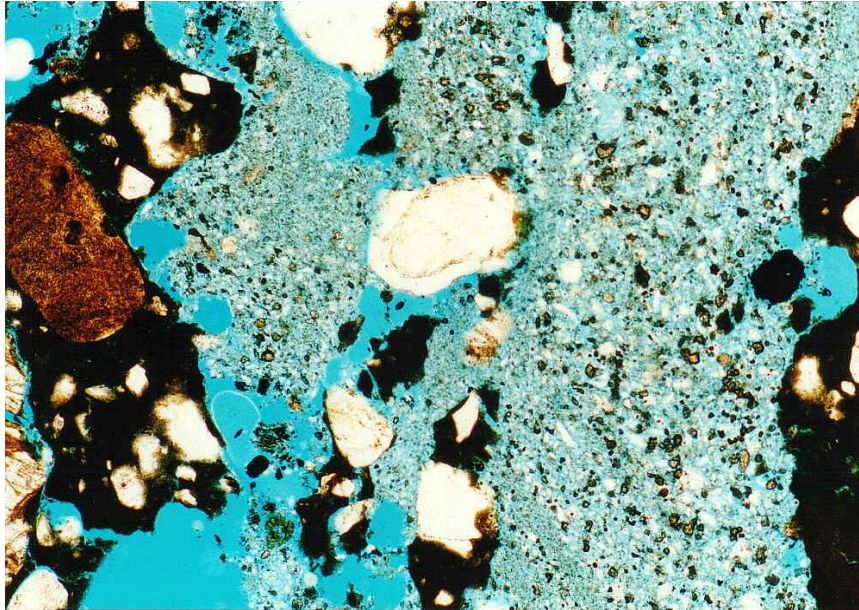


Abb. 29:

Verteilung einer mineralischen Injektionsmasse in einem Riß in Gegenwart lockerer Putzpartikel: Die Injektionsmasse kann diese Putzteilchen nicht umfließen. Dadurch werden Schwächezonen angelegt, die eine erfolgreiche Schalenanbindung behindern.

[PolMi-Aufnahme, I Pol.,
Bildbreite 2,6 mm]

7.3 Kriterien mikroskopischer Untersuchungen zur Zustandserfassung und Konservierung

Nachdem in 5.1 und 5.2 häufig auftretende Einzelaspekte vorgestellt wurden, soll abschließend eine Übersicht über die Kriterien einer Zustandsanalyse bzw. der Bewertung einer Konservierung gegeben werden, die mit mikroskopischen Methoden ermittelt werden können:

Mikroskopische Zustandsanalyse

- **Oberflächenzustand**
 - Nachweis und morphologische Beschreibung von Krusten, Auflagerungen Ausblühungen, Tünchen bzw. Fassungsresten
 - Spuren älterer Konservierungen
 - Identifizierung der o.g. Materialien
- **Qualitative und quantitative Untersuchungen des Putzes**
 - Bindemittelzusammensetzung
 - Bindemittel-Zuschlag-Verhältnis
 - Sieblinie
 - Porosität
- **Qualitative Beschreibung von Gefügeschäden**
 - Tiefenstaffelung von Gefügeschäden (Entfestigungsprofil)
 - Orientierte oder unregelmäßige Rißverläufe, Einzelrisse oder Craquelé
 - Schalen- und Schuppenbildung
- **Quantitative Beschreibung von Gefügeschäden**
 - Rißlängen und -breiten
 - Anzahl und Größe der Risse pro Flächeneinheit
- **Nachweis von Bindemittelveränderungen**
 - Chemische Umwandlungen
 - Lösungsinduzierte Umlagerungen
 - Mineralneubildungen (Salze)

Mikroskopische Bewertung einer Konservierung

- **Veränderung der Oberfläche durch die Applikation von Konservierungsmaterialien**
 - Schichtdicke und Morphologie
 - Haftung und Filmbildung
 - Sekundärbildungen
- **Nachweis struktureller Festigungen im Gefüge**
 - Eindringverhalten und Verteilung des Festigungsmittels im Gefüge
 - Haftung und Filmbildung
 - Homogenität und Schwinden
 - Sekundärbildungen
- **Nachweis der Wirksamkeit von Hinterfüllmassen im Gefüge**
 - Schalenanbindung
 - Grenzen der Rißüberbrückung
 - Homogenität und Schwinden

8. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Mit dem vorliegenden Beitrag wird eine Übersicht der Möglichkeiten mikroskopischer Untersuchungsmethoden in der Analytik von Putzen und Mörteln gegeben. Zunächst werden die Methoden der Probenentnahme sowie die unterschiedlichen Präparationstechniken und mikroskopischen Abbildungsverfahren beschrieben. Durch den geringen Materialbedarf ermöglicht die Mikroskopie Untersuchungen an sehr kleinen Proben. Das bedeutet jedoch, daß die Aussagefähigkeit einer mikroskopischen Untersuchung in entscheidendem Maße von der Auswahl repräsentativer Proben, einer zielgerichteten Präparation und der Vermeidung von Artefakten abhängt. Eine Kombination licht- und rasterelektronenmikroskopischer Abbildungsverfahren (PoIMi + REM/EDX) ist in jedem Fall zu empfehlen.

Der erste Themenkomplex behandelt den Zusammenhang zwischen Gefüge und Eigenschaften. Am Beispiel einer Reihenuntersuchung von Mörteln mit steigenden hydraulischen Anteilen wird der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Morphologie des Bindemittels dargestellt.

Durch mikroskopische Untersuchung mittels REM/EDX können hydraulische Anteile im Bindemittel eines Mörtel nachgewiesen werden. Die Bildung von Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen) führt zu signifikanten Änderungen in den Bindemittelmorphologien. Mit steigendem Gehalt an CSH-Phasen entstehen zunehmend dichtere Gefüge mit veränderten hygrischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften

Ein Beispiel ist der BALTUS Muschelkalk. Seine gute Beständigkeit im Fassadenbereich ist darauf zurückzuführen, daß es sich nicht um einen Luftkalkmörtel, sondern um einen Mörtel mit hydraulischen Anteilen handelt. Die höhere Resistenz ist letztlich eine Folge der gefügeverändernden Wirkung der Hydraulefaktoren im Bindemittel.

Entscheidend für die Eigenschaften ist die Menge an hydraulischen Anteilen und das resultierende Gefüge. In diesem Zusammenhang ist es unerheblich, ob sie aus natürlichen Beimengungen stammen oder durch Zugabe von Zement in das Bindemittel gelangt sind.

Die Klärung der Karbonatisierungsprobleme und die geringen Festigkeiten im Kern von Mörtelprüfkörpern auf der Bindemittelbasis Dispergiertes Weißkalkhydrat war nur durch den Einsatz der Kryo-Technik möglich. Es wurde nachgewiesen, daß sich die Hilfsstoffe (Additive), die als Dispergierhilfen und zur Stabilisierung zugegeben werden, als Kohlenwasserstoffhüllen um die Kalkhydratteilchen legen. Sie behindern nachhaltig den Zutritt von CO₂ und damit die Karbonatisierung sowie die gegenseitige Verwachsung der Bindemittelpartikel. Diese Hüllen sind nach Kryo-Präparation und bei Untersuchung im Kryo-REM stabil, bei Raumtemperatur im herkömmlichen REM sind sie nicht nachweisbar.

Die verzögerte Carbonatisierung und die ungenügende Festigkeit stehen im Widerspruch zu den eigentlichen Zielen des Materials. Nach Herstellerangaben traten diese Probleme lediglich an einigen Chargen des Jahres 1999 auf und sollen inzwischen behoben sein.

Positiv hervorzuheben ist das außerordentlich geringe Schwinden des dispergierten Weißkalkhydrats. Damit ist dieses Material für verschiedene Anwendungen, z.B. als Injektionsmasse interessant. Die Möglichkeit, bei Konservierungen von Kalkputzen oder Wandmalereien im System Kalk bleiben zu können, sollte Anlaß sein, weitere Anstrengungen zur Optimierung der Eigenschaften zu unternehmen.

Der zweite Themenkomplex beschäftigt sich mit den Möglichkeiten der Mikroskopie zur Zustandserfassung und zur Bewertung von Konservierungen historischer Putze und Mörtel. An konservierungsbedürftigen Putzflächen sind Messungen an der Wand (w-Wert mit Carsten'schem Prüfröhrchen, US-Messungen, Bohrwiderstand) häufig schwer durchführbar. Die Entnahme größerer Proben ist aus denkmalpflegerischen Gründen und aufgrund des häufig schlechten Erhaltungszustandes meist nicht möglich, so daß nur selten Kennwerte im Labor bestimmt werden können. Zur Interpretation sind in jedem Fall mikroskopische Untersuchungen erforderlich.

Aus den unterschiedlichen Schadensbildern, die durch die mikroskopischen Untersuchungen nachgewiesen wurden und den Erkenntnissen aus dem ersten Themenkomplex zum Zusammenhang Gefüge und Eigenschaften wird die Bedeutung der Mikroskopie zur Zustandserfassung deutlich. Aus den Gefügezuständen können wesentliche Schlußfolgerungen hinsichtlich einer aktuellen oder älteren Belastungssituation gezogen werden. Auswirkungen auf die hygrischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften können erkannt bzw. interpretiert werden.

Über qualitative und ggf. quantitative mikroskopische Zustandsanalysen werden Gefügeinformationen zugänglich, die für das Konservierungskonzept wichtig sind. Durch die Kenntnis der Entfestigungsformen (Rißweiten und -verläufe, Tiefenreichweite, Luftspaltbreiten hinter Schalen und Rissen) kann ein Anforderungsprofil an die Konservierungsstoffe definiert werden.

Der häufig auftretenden Kombinationen aus Schalenbildung und Gefügelockerungen innerhalb dieser Schalen, ist nur durch ein abgestuftes Behandlungskonzept aus struktureller Festigung und Injektion im Sinne eines Baukastensystems gerecht zu werden.

Labortests zur Materialauswahl an Prüfkörpern sollten mikroskopisch begleitet werden. Für eine Bewertung der Eignung am Objekt sind Testflächen mit ausreichender Standzeit notwendig. Strukturelle Festigungen können im REM an Oberflächen und Bruchflächen bewertet werden, zur Beurteilung von Injektionen sind Dünnschliff-Untersuchungen am PolMi sowie im REM geeignet.

Mit der modernen analytischen Mikroskopie steht eine vielseitige Untersuchungsmethode mit einem breiten Einsatzspektrum für die Erhaltung historischer Putze und Mörtel zur Verfügung. Unsere langjährigen Erfahrungen haben gezeigt, daß häufig nicht nur eine konkrete Fragestellung beantwortet werden kann, sondern zusätzlich weitere wichtige Details im Mikroskop zugänglich werden.

9. Ausblick

Bis heute sind die Ursachen der unterschiedlichen Erhaltungszustände historischer Mörtel nicht ausreichend geklärt. Eindeutige Korrelationen zwischen Exposition, chemischer Zusammensetzung, Bindemittelgehalt, Vergipsung und Zustand sind selbst an einem Bauwerk häufig nicht gegeben. Zur Klärung der äußerst komplexen Zusammenhänge, sollten verstärkt rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden eingesetzt werden.

Auch die Rolle des Gipses im Schadensprozeß historischer Putze und Mörtel bedarf weiterer mikroskopischer Untersuchungen. Die Erscheinungsformen sind, wie gezeigt wurde, sehr unterschiedlich. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Krustenform und Schädigungen des Mörtelgefüges ist nicht immer erkennbar. Weitgehende Übereinstimmung besteht bisher lediglich in der Beobachtung, daß sich der Gips als scharfer Horizont unmittelbar an der Oberfläche befindet. Häufig sind diese Gipskrusten nicht dicker als 100 bis 200 µm. Auch die bauphysikalischen Auswirkungen der oberflächlichen Vergipsung sollten näher untersucht werden. Es ist nicht auszuschließen, daß bereits sehr dünne, aber dichte Gipskrusten eine nachteilige Wirkung auf das Trocknungsverhalten der Putze haben.

Der Umgang mit vergipsten Putzoberflächen im Zuge einer Konservierung ist ebenfalls noch in der Diskussion. Pigmente und Ritzungen als Träger denkmalpflegerisch wichtiger Informationen sind häufig in spannungsreiche Gipsschichten eingeschlossen. Mit den gegenwärtigen Möglichkeiten ist eine Überputzung noch immer die konservatorische Lösung mit dem geringsten Risiko.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Bundestiftung Umwelt für die Förderung der Untersuchungen an den mittelalterlichen Kalkmörteln im Land Brandenburg sowie an den Putzritzungen am Alten Oberen Tor der Burg Stargard. Weiterhin danken wir Frau Dr. B. Arnold vom Brandenburgischen Landesamt für Denkmalpflege für die Finanzierung der Arbeiten an der St. Marienkirche Altlandsberg.

Die mikroskopischen Untersuchungen an Mörteln mit unterschiedlichen hydraulischen Anteilen und zur Karbonatisierung des dispergierten Weißkalkhydrats wurden von der Fa. REMMERS Bauchemie AG angeregt und finanziell unterstützt.

8. Literatur

- [1] *Wisser, S.; Knöfel, D.* (1988): Untersuchungen an historischen Putz- und Mauer-mörteln. Teil 1: Analysengang, Bautenschutz und Bausanierung [10], S. 124-126
- [2] *Knöfel, D.* (1989): Alte und Neue Mörtel. Materialkundliche Untersuchungen und Empfehlungen für Instandsetzungsmörtel, Tagungsband zur Int. Tagung des SFB 315 an der Uni Karlsruhe: Untersuchungen an Material und Konstruktion historischer Bauwerke, 18.-21.10.89
- [3] *Sandström, Matz* (1991): Microscopic examination of mortars. Publ. des 1. Eurolime-Colloquium, Karlsruhe, 26.-28.5.1991
- [4] *Handbuch Mörtel und Steinerergänzungsstoffe in der Denkmalpflege.* (1993). Hrsg. D. Knöfel und P. Schubert, Sonderheft der Publikationsreihe zur BMFT-Verbundforschung zur Denkmalpflege, (ISBN 3-433-01217-2)
- [5] *Mittelalterliche Putze und Mörtel im Land Brandenburg* (1998). Arbeitsheft Nr. 9 des Brandenburgischen Landesamtes für Denkmalpflege (Sonderheft zum DBU-Projekt), Potsdamer Verlagsbuchhandlung, (ISBN 3-910196--30-6)
- [6] *Schlütter, F.* (1999): Baustoffkundliche Zustandsuntersuchungen der Ziegel und Mörtel am O-Giebel des Alten Oberen Tores der Burg Stargard. Unveröffentl. Abschlußbericht zum DBU-Projekt
- [7] *Herkner, S.* (2000): Mittelalterliche Kalkmörtel der St. Marienkirche zu Altlandsberg - Möglichkeiten naturwissenschaftlicher Untersuchungen im Hinblick auf die Überprüfung und Eignung handelsüblicher und traditioneller Festigungs- und Injektionsmaterialien. Diplomarbeit im Studienfach Restaurierung an der FH Hildesheim/Holzmin-den

- [8] *Hangleitner, H. M.; Jägers, E.; Jägers, E.* (1995): Flüchtige Bindemittel. in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 2 / 1995, S. 385-392
- [9] *Riedl, N.; Hilbert, G.* (1998): Cyclododekan im Putzgefüge. Materialeigenschaften und Konsequenzen für die Anwendung in der Restaurierung. in: *Restauro* 7/98, S. 494-499
- [10] *Blaschke, R.* (1975): Das Verfahren der Mikrobereichsanalyse. in: Beitr. Elektronenmikr. Direktabb. Oberfl., 8, S.105-122
- [11] *Blaschke, R.; Juling, H.* (1990): Mobile REM-EDX-Labors für die Denkmalpflege. in: Beitr. Elektronenm. Direktabb. Oberfl., 23, S.141-144
- [12] *Langenfeld, M.; Juling, H.; Blaschke, R.* (1994): Kryo-Untersuchungen zum Feuchtigkeits- und Salztransport in porösen Baustoffen. *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes. Weimar* 40, 5 (1994), S. 23-26
- [13] *Schlütter, F.; Langenfeld, M.; Juling, H.; Blaschke, R.* (1997): Die ersten 75 Tage im Leben eines Putzes - Kryo-REM-Untersuchungen zur Gefügeentwicklung eines HAZ-Putzes auf salzbelastetem Ziegel. Tagungsband zur 13. Internationale Baustofftagung (ibausil), 24.-26.9.1997, Weimar, Bd.1, S. 1-0679 - 89
- [14] *Juling, H.; Schlütter, F.; Schad, J.; Lork, A.; Blaschke, R.* (1994): Vermeidung von Artefakten bei der mikroskopischen Analyse durch Präparation und Untersuchung vor Ort. *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes. Weimar* 40,7, S. 95-102
- [15] *Winnefeld, F.; Böttger, K.G.; Knöfel, D.* (1996): Eigenschaften von Baukalken mit unterschiedlich hohen hydraulischen Anteilen - eine kritische Betrachtung hinsichtlich des Einsatzes für die Denkmalpflege. Tagungsband des 4. Int. Kolloquiums Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen, Techn. Akademie Esslingen, 17.-19.12.1996
- [16] *Dispergiertes Weißkalkhydrat für die Restaurierung und Denkmalpflege. Altes Bindemittel - Neue Möglichkeiten.* (2000) Hrsg.: E. Jägers, Michael Imhof Verlag, (ISBN 3-932526-58-9)
- [17] *Lehmkuhl, T.* (2000): persönliche Mitteilung im April 2000
- [18] *Strothmann, R.* (2000): persönliche Mitteilung im Juli 2000