

Arbeits- und Ergebnisbericht

zum Teilvorhaben im Rahmen eines Paketantrages

Geschäftszeichen: GU 264/1-1

Antragsteller

Dr. Gerd Gülker, Prof.Dr. Klaus Hinsch
AG Angewandte Optik, Fakultät V - Institut für Physik
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
26111 Oldenburg

Thema

Verhalten von Salzen in porösen Systemen – Interferometrische Verformungsmessung mit hoher räumlicher Auflösung während der Kristallisation von Salzen.

Förderzeitraum: 1. 8. 2001 bis 31.7.2003

Berichtszeitraum: 1. 8. 2001 bis 31.3.2003

1 Fragestellung und Zielsetzung

Die bei der Phasenumwandlung von Salzen in porösen Systemen erzeugten Bewegungen und Verformungen als Reaktion des Materialgefüges auf den entstehenden Kristallisations- und Hydratationsdruck sind für ein grundlegendes Verständnis des Schadensprozesses der Salzverwitterung von elementarem Interesse. Die bisherigen experimentellen Untersuchungen zu dieser Problematik beschränken sich ausschließlich auf Dilatationsmessungen, die die integrale Bewegung ganzer Probekörper registrieren. Zur Klärung der Bedeutung lokaler geometrischer Besonderheiten können derartige integrale Daten üblicherweise nicht herangezogen werden, da in aller Regel sehr inhomogene Systeme vorliegen.

Ziel dieses Teilprojektes ist die Entwicklung und Modifizierung eines interferometrischen Messstandes auf Grundlage der Elektronischen Specklemuster Interferometrie (ESPI), um erstmals mit hoher örtlicher Auflösung Verformungen aufgrund von Salzphasenumwandlungen zu vermessen. Um diese hohe Auflösung zu erreichen, sollte ein spezieller Mikroskopaufbau realisiert werden, der eine interferometrische Vermessung sehr kleiner Flächen ermöglicht. Weiterhin sollte zur weiteren Steigerung der Auflösung eine Laserlichtquelle mit kleinerer Wellenlänge eingesetzt werden, um somit letztlich die mikromechanische Materialreaktion im Bereich von Makroporen (ca. 10 μm) untersuchen zu können. Durch die Registrierung lokal einsetzender Mikrobewegungen sollte der Zeitpunkt bestimmt werden, wann eine Visualisierung über Kryo-REM-Methoden durch den Projektpartner Institut für Werkstofftechnik (IWT), Bremen, mit dem Ziel einer ausführlichen morphologischen Analyse des Phasenüberganges erfolgen sollte.

2 Weiterentwicklung des Mikroskop-ESPI Messstandes

Um die durch Salzkristallisation bzw. -hydratation hervorgerufenen Verformungen erfassen zu können, wurde zunächst ein bestehender Aufbau erweitert und modifiziert. Entsprechend des Arbeitsplans im Erstantrag wurden nachfolgende Arbeitsschritte durchgeführt:

2.1 Steigerung der örtlichen Auflösung und der Messempfindlichkeit

Für die Umsetzung des gesteckten Ziels, einen Bereich um eine einzelne Pore in der Größenordnung von ca. 10-20 μm im Durchmesser ausreichend auflösen zu können, wurde der in Abb.1 skizzierte Aufbau realisiert, der folgende wesentliche Merkmale aufweist:

- Zur vergrößerten Abbildung des Messobjektes auf das Target der CCD Kamera wurde das bisherige Mikroskopobjektiv ausgetauscht gegen ein leistungsstärkeres mit einer größeren numerischen Apertur von 0,42 und einem Arbeitsabstand von ca. 20 mm. Dieses auflösungsstärkere Objektiv wurde aus AG-Mitteln beschafft
- Eine zweite Neuerung im System bestand in der Einbindung eines Lasers mit einer möglichst kleinen Wellenlänge. Hierfür

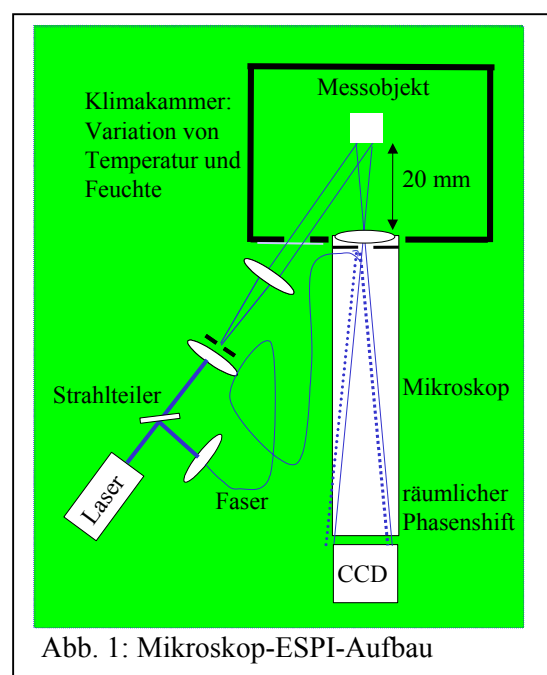


Abb. 1: Mikroskop-ESPI-Aufbau

wurde zunächst ein Titan-Saphir-Laser beschafft, der aber leider nach kurzer Zeit ausgetauscht werden musste gegen den ursprünglich vorgesehenen HeCd-Laser (Wellenlänge 442 nm). Auf die Probleme bei der Laserbeschaffung wird weiter unten ausführlicher eingegangen.

- Durch den Einsatz einer CCD-Kamera (ADIMEC MX 12T mit 1k x 1k Pixel, aus eigenen Beständen) mit höherer Auflösung als bisher wurde eine weitere Optimierung des Abbildungssystems erzielt.
- Zur quantitativen Bestimmung der Verformung wird das räumliche Phasenschieben angewendet, um gleichzeitig drei phasenverschobene Zustände des Objektes in einem Bild der CCD-Kamera zu erhalten. Dies verhindert Phasenfehler, wie sie beim zeitlichen Phasenschieben aufgrund von Fluktuationen im Messaufbau und schnell ablaufenden Prozessen auftreten. Da mit der vergrößernden Abbildung eine erhöhte Anfälligkeit für äußere Störungen einher geht, ist diese Art der Datenaufnahme extrem vorteilhaft.

Mit all diesen Erweiterungen und bei der Wellenlänge des HeCd-Lasers ergibt sich rechnerisch eine örtliche Auflösungsgrenze von ca. 0,7 μm . Geht man, wie in der Literatur beschrieben, davon aus, dass Verformungen ab einer Feldgröße von 5 x 5 Speckles detektiert werden können, ergibt sich eine untere Messgrenze von ca. 3,5 μm . Somit ist gesichert, dass Verformungen in dem oben angegebenen Größenbereich ausreichend aufgelöst werden können. Mit der in der räumlich phasenschiebenden ESPI notwendigen Specklegröße von drei Pixel ergibt sich bei dem benutzten CCD-Chip mit 1024 x 1024 Pixel ein minimales Objektfeld von ca. 230 μm x 230 μm .

Bei der Beschaffung des Lasers kam es zu unerwarteten Problemen. Unter Berücksichtigung der im Erstantrag genannten Gründe einer kürzeren Wellenlänge und den für die Interferometrie bedeutsamen Kohärenzeigenschaften wurde nach längerem Abwägen ein Titan-Saphire-Laser von der Firma Coherent beschafft. Hierbei handelt es sich um einen Halbleiterlaser-gepumpten Festkörperlaser. Dieser hat eine Ausgangsleistung von 10 mW bei einer Wellenlänge von 460 nm. Überzeugend zu sein schien dieser Laser in Leistungsstabilität, exzellenter räumlicher Transversalmoden (TEM₀₀), Single Longitudinal Mode (SLM) sowie einer sehr kleinen Bauform. Laser dieser Bauart entsprechen dem neuesten Stand der Technik und haben sich auf dem Markt erst in den letzten Jahren etabliert.

Leider zeigte sich nach ca. ½ Jahr Betriebszeit, dass der Laser nicht mehr zuverlässig im SLM Betrieb arbeitete. Das mit einem Fabry-Perot-Interferometer gemessene Modenspektrum wies ein zeitlich völlig instabiles Verhalten auf. Auch ein von der Firma Coherent gestelltes Austauschgerät ging nach kurzer Zeit in einen instabilen Modenbetrieb über. Die Herstellerfirma sah und sieht sich derzeit nicht in der Lage, einen Laser mit ausreichender Modenstabilität zu liefern. Da dies aber eine Grundvoraussetzung für interferometrische Messungen ist, musste der Laser zurückgegeben werden.

Inzwischen wurde bei der Firma Topag ein HeCd-Laser bestellt. Da die Lieferzeit bei mehreren Monaten liegt, wurde der Laser erst kurz vor Schreiben dieses Berichtes geliefert. Der Laser wird deshalb gerade aktuell in den Aufbau integriert. Während der Wartezeit konnten die Untersuchungen mit einem geliehenen Nd:YAG-Laser – allerdings bei der größeren Wellenlänge von 532 nm - durchgeführt werden, so dass die Arbeiten nicht allzu sehr in Verzug geraten sind. Die volle Leistungsfähigkeit des Systems wird allerdings erst mit dem Einsatz des HeCd-Lasers gegeben sein.

2.2 Klimakammer

Um Kristallisations- und Hydratationsprozesse erzeugen und steuern zu können, ist es wichtig, die Klimabedingungen des Messobjektes definiert steuern zu können. Hierfür wurde eine Klein-Klimakammer konstruiert und gebaut, in welcher sich der Probekörper während der Messung befindet. Die Klimakammer wird mit Luft definierter Temperatur und Feuchte durchströmt. Diese wird anhand zweier Thermostate, welche die Luft vorher durchlaufen muss, erzeugt. Im ersten wird bei einer wählbaren Temperatur die Luft mit nahezu 100% rel. Feuchte gesättigt. Im zweiten Thermostat wird die Luft dann auf eine bestimmte höhere Temperatur gebracht. Somit ergibt sich dann ein Luftstrom mit wählbarer Feuchte und Temperatur.

Für die Konstruktion und beim Bau der Klimabox wurden folgende Vorgaben berücksichtigt:

- ein kleines Innenvolumen, um eine schnelle Änderung des Klimas zu ermöglichen,
- eine doppelwandige Plexiglas-Konstruktion zur Isolierung vom Außenklima,
- eine Öffnung für das Mikroskopobjektiv, da in der Mikroskopie Glasplatten zwischen Objekt und Objektiv zu Problemen bei der Abbildung führen können,
- eine Öffnung zur Probenentnahme, um zu gezielten Zeitpunkten Proben entnehmen zu können und beim Projektpartner IWT Bremen mikroskopisch untersuchen zu lassen,
- eine „frei schwebende“ Konstruktion, so dass die Klimabox weder direkten Kontakt zum Probenhalter noch zum Mikroskopobjektiv hat, um den Einfluss der Bewegungen der Klimabox und der Klimaerzeugung auf das eigentliche Messsystem gering zu halten.

2.3 Programmierung

Ein wesentlicher Bestandteil der ersten Arbeiten lag in der Programmierung der Steuerung des Aufbaus, der Bildverarbeitung und der Auswertung. Die Steuerung des Aufbaus besteht im wesentlichen darin, die Klimatisierung über lange Zeiträume computergesteuert ablaufen lassen zu können und die Klimadaten und die Bilddaten bzw. Interferogramme aufzunehmen. Die verwendeten Thermostate lassen sich über eine RS 232 Schnittstelle steuern. Die Klimadaten, die mit einem Vaisala Kombi Feuchte-Temperatur-Fühler erfasst werden, können über eine AD/DA-Wandlerkarte ausgelesen werden. Für die Bildaufnahme wurde ein in der AG Angewandte Optik vorhandenes Bildverarbeitungsprogramm weiterentwickelt, so dass neben der reinen Bilddatenaufnahme auch live ESPI-Auswertungen berechnet sowie Bildsequenzen mit verschiedensten Techniken ausgewertet werden können. Zudem wurden auch für die Mikroskop-ESPI nützliche mathematische Methoden implementiert, wie z.B. die Rückverschiebung einzelner Unterbildbereiche, um die Qualität der Streifenbilder zu steigern (siehe Kap. 2.4 und /FRICKE-BEGEMANN & BURKE 2001/).

2.4 Spezielle Probleme der Mikroskop-ESPI

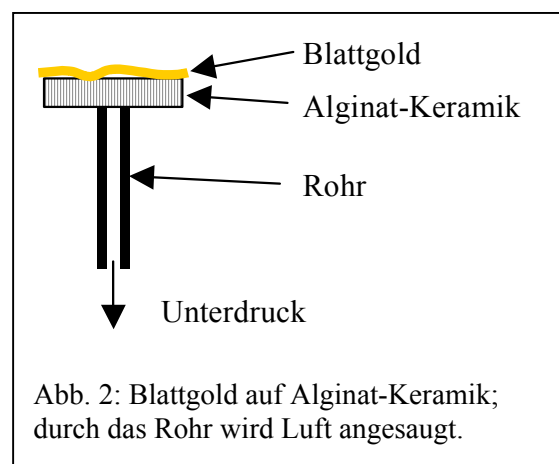
Ein großes Problem in der Mikroskop-ESPI sind Ganzkörperverschiebungen, die sich aufgrund der kleinen objektseitigen Auflösungszellen bzw. Specklegrößen wesentlich stärker auswirken als bei gewöhnlicher ESPI. Gerade bei der klassischen Subtraktionsmethode der ESPI dürfen sich die zugrundeliegenden Specklemuster nur um Bruchteile eines Speckledurchmessers in der Ebene gegeneinander verschieben. Treten größere in-plane Verschiebungen auf, so scheitert die klassische Subtraktionsmethode. In dem vorliegenden Fall wür-

den daher Ganzkörperverschiebungen des Objektes in der Ebene von ca. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ schon zu sehr starken Dekorrelationen führen. Schon allein aufgrund der Klimatisierung können Verschiebungen dieser Größenordnung nicht gänzlich verhindert werden. Mit Hilfe der Fouriertransformationsmethode lässt sich jedoch aus dem Interferogramm das zugrundeliegende Specklemuster berechnen. Werden nun Specklemuster der verschiedenen Zustände miteinander korreliert (siehe Kap. 3.3), so kann die aufgetretene in-plane Verschiebung bestimmt und durch eine Rückverschiebung der Bilder oder von Teilbildern kompensiert werden. Damit ist eine Grenze in der Mikroskop-ESPI, die in einigen wissenschaftlichen Arbeiten problematisiert wurde, überwunden. Die Details zu diesem Kompensationsverfahren finden sich in /FRICKE-BEGEMANN & BURKE 2001/ und /EL JARAD ET AL. 2003/.

Weitere Probleme bei der Mikroskop-ESPI ergeben sich aus der hohen Ortsauflösung: zum einen darf wegen der geringen Schärfentiefe, wie üblich in mikroskopischen Anordnungen, die zu untersuchende Probe keine zu große Unebenheit aufweisen, damit die zu vermessende Fläche scharf abgebildet werden kann. Dies lässt sich in der Regel durch vorsichtiges mechanisches Bearbeiten der Oberflächen leicht sicherstellen. Problematischer ist es jedoch, wenn die Oberfläche oder Teile davon keine ausreichende Mikrorauigkeit aufweisen. In diesen Fällen kann es passieren, dass insbesondere bei Goldbedampfung (siehe Kap 3.1) spiegelnde Unterbereiche entstehen, in denen die Entstehungsbedingung für Speckles nicht erfüllt ist. An solchen Teilflächen ist der Einsatz der ESPI-Methode nicht immer unproblematisch. In weiteren Versuchen soll geklärt werden, ob diese Problemflächen durch die Art und Dicke der jeweiligen Bedampfung oder durch behutsame Behandlung mit feinstem Sandstrahlgut vermieden werden können. Denkbar ist bei einigen Substraten auch ein vorsichtiges Anätzen der entsprechenden Oberflächenpartien.

2.5 Test-Messungen

Um die rechnerisch bestimmte räumliche Auflösung auch experimentell zu überprüfen, wurden zunächst Messungen an einem Testobjekt durchgeführt. Dazu mussten Verformungen auf möglichst kleinen Unterbereichen erzeugt werden, angepasst an die in der Zielsetzung erläuterten Gebietsgrößen. Verwendet wurde hierfür eine Alginat-Keramik mit einem ziemlich einheitlichen Kapillardurchmesser von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$. Die Kapillaren verlaufen senkrecht zur Oberfläche und stellen somit sehr kleine Löcher dar. Als Abdeckung dieser Löcher wurde auf eine Seite ein Stück Blattgold mit einer Dicke von 600 nm gelegt. Wird nun, wie in Abb. 2 dargestellt, ein Unterdruck auf die Kapillaren gegeben, so wird das Blattgold in die Löcher gesogen. Blattgold ist hierfür gut geeignet, da eine Folie benötigt wird, die dünn im Vergleich zum Porenradius ist. Um besser Luft ansaugen zu können, wurde ein Rohr auf die Keramik geklebt.



Die Testmessungen, die mit dem Nd:YAG-Laser durchgeführt wurden, belegen das hohe örtliche Auflösungsvermögen der Messanordnung. In Abb.3 ist ein typisches Ergebnis dieser Messung gezeigt. Abb. 3(a) zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme des Untersuchungsgebietes auf der Alginat-Keramik. Die Kantenlänge des Bereichs beträgt hier etwa $350\text{ }\mu\text{m}$. In Abb. 3(b) ist ein ESPI-Ergebnisbild des Messfeldes in Abb. 3(a) als sogenanntes Sägezahnbild gezeigt. In diesem Bild sind die aufgrund der Verformung erzeugten Phasenänderungen

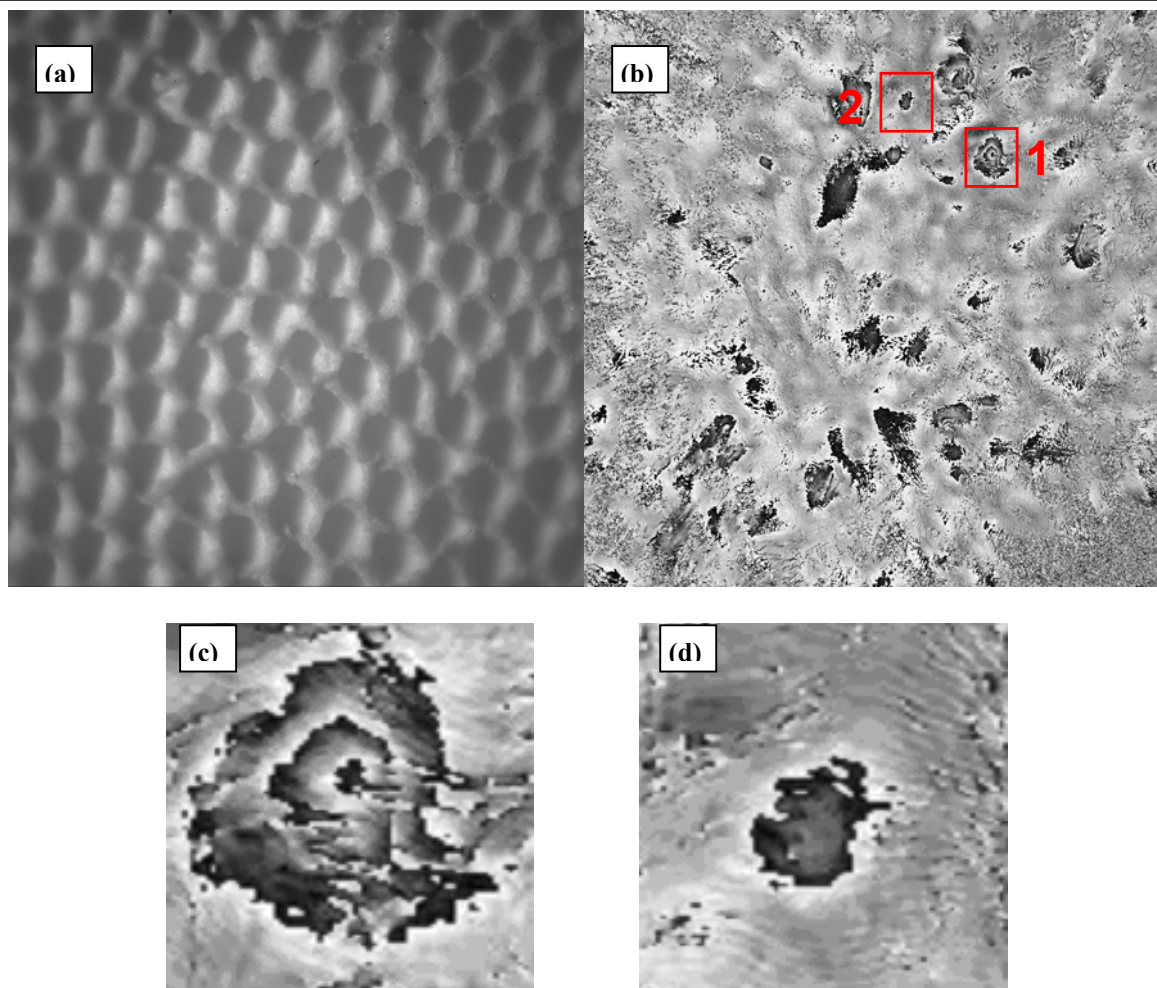


Abb. 3: (a) lichtmikroskopische Aufnahme der Alginat-Keramik eines Bereiches von ca. $(350 \mu\text{m})^2$; (b) Sägezahnbild der Verformung des aufgelegten Blattgoldes; (c) Vergrößerung von Bereich 1 in (b), ca. $(26 \mu\text{m})^2$; (d) Vergrößerung von Bereich 2 in (b), ebenfalls ca. $(26 \mu\text{m})^2$.

vor und nach einer Änderung des Unterdrucks in einer $\text{mod-}2\pi$ Darstellung gezeigt. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 3(c) und (d) zwei Unterbereiche des Untersuchungsfeldes vergrößert dargestellt. Die Kantenlängen dieser Ausschnitte betragen etwa $26 \mu\text{m}$. Man erkennt gut aufgelöste Verformungen auf den erwarteten Bereichen. Die klar erkennbare Sägezahnstruktur belegt, dass die geforderte Ortsauflösung ($<10\mu\text{m}$) erfüllt und deutlich übertroffen wird.

Aus dem Gesamtbild und aus den vergrößerten Darstellungen ist zudem zu erkennen, dass die Stärke der Verformung über dem Bereich des Messfeldes sehr unterschiedlich ist. Dies liegt daran, dass die Goldfolie zu Beginn nicht überall gleichmäßig aufliegt. Liegt die Folie sehr gut auf, so sind die Verformungen bei Unterdruck nicht so stark (z.B. Bereich 2, Abb. 3(d)), liegt sie jedoch zu Beginn der Messung nicht richtig auf, so entstehen starke Verformungen mit mehreren Streifen (z.B. Bereich 1, Abb. 3(c)). Im Bereich 1 findet eine relative Verformung von ca. 700 nm statt, während im Bereich 2 Verformungen von etwa 150 nm detektiert werden. Wegen der geringen Dekorrelation ist die Qualität des Sägezahnbildes sehr hoch, wodurch die Grenze der Messauflösung im Bereich von ca. 10 nm liegt.

Eine weitere Testmessung wurde unter Einsatz der Klein-Klimakammer an einer antiken Farbschicht durchgeführt. In der AG AOP an der Universität Oldenburg werden bereits seit einiger Zeit Untersuchungen an bemalten Fragmenten der berühmten Terracottaarmee des ersten chinesischen Kaisers durchgeführt. Die Farbschichten auf den tönernen Soldaten,

Grabbeigaben aus dem 2. Jahrhundert v.Chr., reagieren sehr empfindlich auf Austrocknung und müssen sofort an Ort und Stelle der Ausgrabung mit geeigneten Konservierungsmitteln stabilisiert werden. Bei der Entwicklung und Optimierung von Festigungsmethoden wurde auch hier der ESPI Aufbau eingesetzt. Es war bereits bekannt, dass trotz der Konservierung die Farbschichten bei Erniedrigung der relativen Feuchte der Umgebungsluft Rissysteme bilden und schollenartigen Verformungen im Mikrobereich ausführen. Das weiterentwickelte ESPI-Messsystem konnte auch hier mit einer bisher nicht erreichten Ortsauflösung das Verformungsverhalten detektieren. In Abb. 4 ist eine solche Verformung wiederum als Sägezahnbild dargestellt, die aus einer Erniedrigung der relativen Luftfeuchte von ca. 8% resultiert. Der Beobachtungsbereich beträgt ca. $(230\text{ }\mu\text{m})^2$. Man erkennt sehr gut, wie sich die einzelnen Schollen vom Rand her aufwölben. Die Schollengröße beträgt ca. 50 μm im Durchmesser. Am linken Bildrand treten aufgrund zu starker Verformungen Dekorrelationen auf.

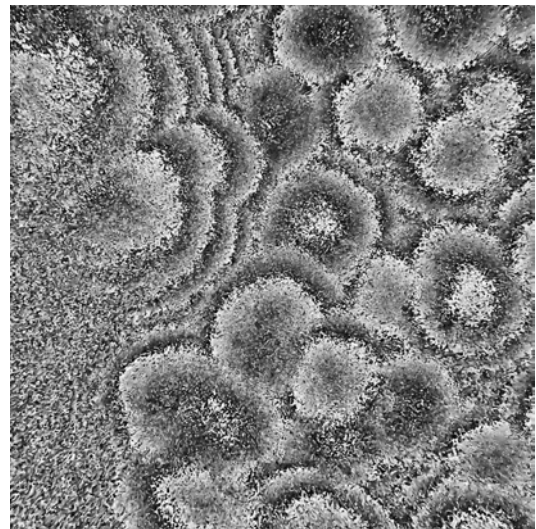


Abb. 4: Sägezahnbild einer Verformung bei Trocknung eines bemalten Terracottafragments auf einem Bereich von ca. $(230\text{ }\mu\text{m})^2$

3 Verformungsmessungen während Salzkristallisation bzw. –hydratation

In den Voruntersuchungen ist gezeigt worden, dass die im Vorfeld gestellten Anforderungen an das ESPI-Messsystem erfüllt werden konnten. Die Testmessungen wurden allerdings an Probekörpern durchgeführt, die sich aufgrund ihrer Beschaffenheit bzw. der Art der Beeinflussung sehr günstig verhalten. Bei der Anwendung des Messverfahren während der Salzkristallisation bzw. –hydratation traten jedoch, wie im folgenden erläutert, je nach gewähltem Substrat und Salz, sowie der Art der Erzeugung des Phasenübergangs, massive weitere Schwierigkeiten auf, deren Beseitigung z.T. erst in jüngster Zeit und nur ansatzweise gelungen ist.

3.1 Tiefenstreuung

In intensiven Absprachen mit den Projektpartnern wurden als Substrate für die Phasenumwandlungsmessungen Glasfritten- und Korundproben ausgewählt. Ein Problem bei den zu vermessenden Proben, im speziellen bei den Glasfritten, stellt die Transparenz der Proben dar. Das Laserlicht dringt tief in das Material ein, so dass auf den CCD-Sensor nicht nur Oberflächenstreulicht gelangt, sondern unerwünschterweise auch Licht aus tieferen Schichten. Da dies zu erheblichen Dekorrelationen der Specklemuster führt und zudem ja zunächst ausschließlich Oberflächenverformungen gemessen werden sollen, muss dies bei ESPI-Messungen vermieden werden. Bereits in anderen Untersuchungen an teiltransparenten Objekten hat sich bewährt, die Oberflächen mit Gold zu beschichten. Hierbei reicht eine recht dünne Goldschicht von ca. 20 nm, um den Einfluss der Tiefenstreuung weitgehend zu unterdrücken. Die hier untersuchten Proben wurden allesamt einer solchen Beschichtung unterzogen. Die Topografie der Oberflächen und wesentliche Eigenschaften der Proben, wie z.B. die Diffusionseigenschaften, werden durch diese Behandlung nicht wesentlich beeinflusst. Einziger Nachteil sind mitunter störende Spiegelungen an sehr glatten Oberflächenpartien, an denen die Voraussetzungen für die Speckleentstehung nicht gegeben sind.

Eine zweite Möglichkeit, die Probleme der Tiefenstreuung zu beseitigen, ist die Verwendung einer Kurzkohärenzlichtquelle. Die Weglängen von Objekt und Referenzstrahl müssen dann während des Messprozesses so angepasst werden, dass das Licht aus tieferen Schichten des Objektes nicht mehr kohärent mit dem Referenzlicht ist. ESPI-Messungen sollten dann auch ohne Beschichtung möglich sein, jedoch ist der experimentelle Aufwand deutlich größer. Die Verwendung einer Kurzkohärenzlichtquelle wurde deshalb vorerst nicht angegangen.

3.2 Ausblühungen

Sowohl bei den interferometrischen Untersuchungen in Oldenburg, als auch bei den Dilatationsmessungen beim Projektpartner in Bochum hat sich gezeigt, dass es bei Kristallisationsvorgängen oftmals zu massiven Salzausblühungen an den Substratoberflächen kommt (Abb. 5). Im Falle der integralen Messungen mit dem Dilatometer führt dies, wie auch in der Zusammenfassung zu entnehmen, zu falschen Messergebnissen, so dass alle bisher publizierten Messdaten kritisch betrachtet werden müssen. Die Ausblühungen sorgen auch dafür, dass sich die Mikrostruktur der Oberfläche maßgeblich ändert. Dies führt bei den interferometrischen Messungen zu erheblichen Veränderungen der Specklemuster, d.h., zu starken Dekorrelationen, so dass ESPI-Messungen unmöglich werden.

Es musste daher in umfangreichen Tests ermittelt werden, ob geeignete Maßnahmen ergriffen werden können, um die Ausblühungen zu verhindern oder in ausreichender Form zu minimieren. Hierzu wurden hauptsächlich zwei unterschiedliche Zielrichtungen verfolgt:

a) Oberflächenbehandlung

Zunächst wurde versucht, die zu vermessenden Oberflächen zu versiegeln, so dass die Phasenumwandlungen direkt unter der Oberfläche stattfinden. Erwartungsgemäß hat sich gezeigt, dass die zuvor bereits erläuterte dünne Goldbeschichtung nicht ausreicht, um Ausblühungen an der Oberfläche zu verhindern. Es wurde daher als nächstes versucht, den Porenraum in einer Schicht unterhalb der Oberfläche mit einem Hydrophobierungsmittel zu füllen, um so die Poren nicht mehr zugänglich zu machen für die Salzlösung. Da man aber die Verformungen aus Phasenumwandlungen direkt unter der Oberfläche detektieren möchte, darf die Hydrophobierungsschicht nur sehr dünn sein, so dass die Verformungen hervorgerufen in den darunter liegenden Poren nicht zu sehr gedämpft werden. Man kann vermuten, dass die Schichtdicke nur in der Größenordnung der Poren- bzw. Korndurchmesser liegen darf. Bei Versuchen zeigte sich, dass aufgrund der kapillaren Saugkraft der Substrate und trotz einer ‚Vorwässerung‘ der Poren nur über das Abschleifen einer vorhandenen Hydrophobierungsschicht die erforderliche geringe Schichtdicke zu erreichen ist. Leider hat sich dann aber auch gezeigt, dass die hydrophobierende Wirkung schnell mit abnehmender Schichtdicke abnimmt. Schon bei Schichtdicken im Bereich eines Millimeters treten wieder leichte Ausblühungen auf, so dass die Hydrophobierung sich als ungeeignete Methode herausgestellt hat. Andere Versiegelungsarten (Kleber, Lacke) sollen im weiteren Verlauf der Untersu-



Abb. 5: Goldbeschichtete Korundwürfel links mit Natriumsulfatausblühungen, rechts ohne

chungen ausgetestet werden, wobei jedoch sichergestellt werden muss, dass diese Schichten keine eigenen Bewegungen vollführen und dass es nicht zu Salzausblühungen zwischen Substratoberfläche und Versiegelung kommt.

b) Änderung der Kristallisations- und Hydratationsbedingungen

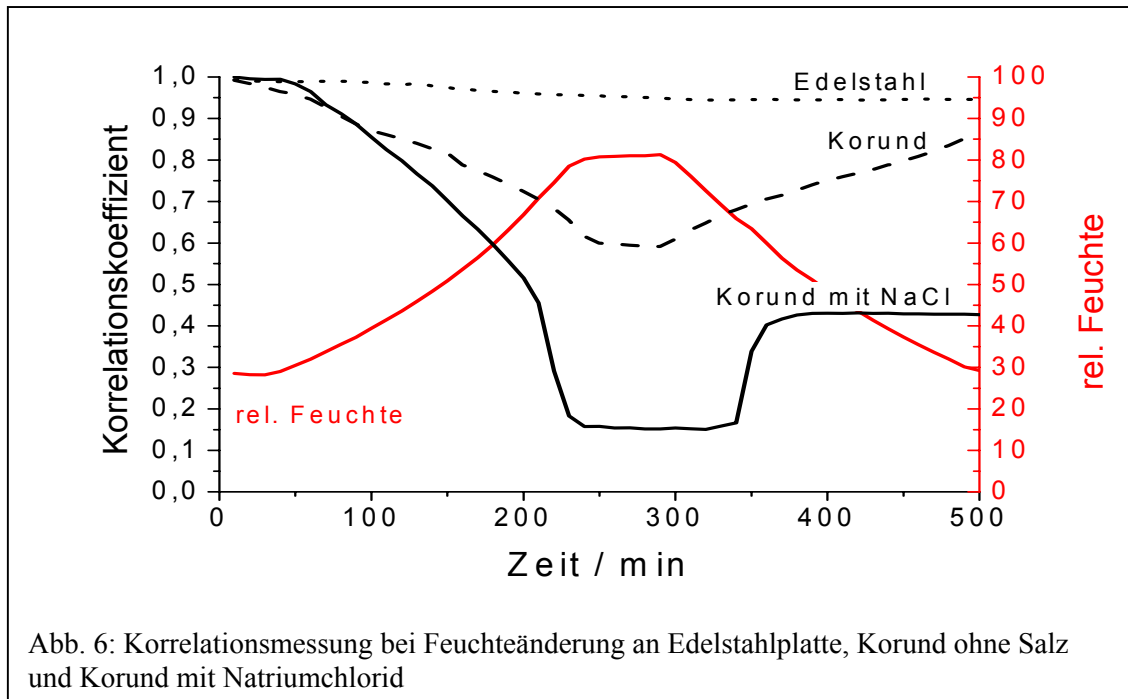
In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss veränderter Kristallisationsbedingungen ermittelt. Nach langwierigen Tests zeigte sich, dass eine Möglichkeit Ausblühungen zu unterdrücken darin besteht, die Verdunstungsebene tiefer in das Substratmaterial hinein zu verlegen. Die Salze aus tieferen Schichten haben dann keine Möglichkeit mehr, an die Oberfläche zu gelangen. Dies kann dadurch realisiert werden, dass die Oberfläche sehr schnell abgetrocknet wird. Man muss demnach ein trockenes, warmes Umgebungsklima erzeugen und unbedingt die freigesetzte Feuchte schnell abführen, um die Mobilität der Salze zu verhindern. In experimentellen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich dies durch einen warmen Luftstrom erreichen lässt. Dabei darf die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden: zum einen ist bei höheren Temperaturen der Kristallisationsdruck aufgrund der dann sich bildenden Niedrighydratsalze erfahrungsgemäß niedriger als bei niedrigen Temperaturen. Zum zweiten treten bei einem zu heißen Luftstrom starke Verwirbelungen in der Luft auf. Durch die dadurch erzeugten Brechungsindexänderungen kommt es zu störenden Dekorrelationen, so dass Messungen mit ESPI sehr schwierig werden.

3.3 Specklekorrelation

Die hohe Sensitivität der ESPI für Oberflächenänderung (Mikrostrukturänderungen) stellt in den vorliegenden Untersuchungen eine große Schwierigkeit dar. Mikrostrukturänderungen führen zu Dekorrelationen und verschlechtern somit die Qualität der Sägezahnbilder. Im Extremfall können dadurch Verformungsmessungen unmöglich werden. Da die Durchführung und Auswertung einer ESPI Messung recht aufwendig ist, bietet es sich an, die Stärke der Oberflächenänderungen vor einer ESPI-Messung zu bestimmen. Hierfür eignet sich wiederum gut das Verfahren der Specklekorrelation. Bisher wurde die Methode genutzt, um Informationen über Verschiebungen in der Ebene zu erhalten. Gleichzeitig liefert das Verfahren aber auch Informationen über die Oberflächenveränderung: die Höhe des Korrelationsmaximums bzw. des Korrelationskoeffizienten ist ein Maß für die Ähnlichkeit der zu vergleichenden Specklemuster, und somit der zu vergleichenden Oberflächenzustände. Hat sich die Oberflächenstruktur z.B. durch Ausblühungen geändert, so entsteht auch ein anderes Specklemuster und der Korrelationskoeffizient sinkt. Da bei der ESPI diese Specklemuster die Grundlage sind, kann man direkt folgern, dass bei geringer Korrelation eine ESPI-Verformungsmessung keine brauchbaren Ergebnisse liefern würde. Mit der Specklekorrelation steht somit eine Messmethode zur Verfügung, bei der man mit wenig experimentellem Aufwand und wenig Auswertung gut beurteilen kann, ob eine ESPI-Messung überhaupt sinnvolle Messergebnisse liefern kann.

Darüber hinaus liefert die Methode auch wertvolle Detailinformation für die zugrundeliegende Fragestellung der Salzdynamik: der Verlauf des Korrelationskoeffizienten während zu untersuchender Phasenumwandlungen liefert Anhaltspunkte über den zeitlichen Verlauf der damit verbundenen Oberflächenänderung und kann daher z.B. den Startpunkt der Kristallisation bestimmen bzw. eingrenzen.

Um vorab zu klären, inwieweit, und zu welchen Zeitpunkten ESPI-Messungen während der Kristallisationsphase von Natriumchlorid in Korund erfolgen sollen, wurden folgende Korrelationsmessungen während einer Feuchteänderung von ca. 30-80% rel. Feuchte durchgeführt:



- Nullmessung an einer gesandstrahlten Edelstahlplatte zur Detektion von Dekorrelationen hervorgerufen durch den Aufbau. Das Ergebnis ist in Abb. 6 dargestellt. Man erkennt, dass die Korrelation während des Zyklus recht hoch bleibt. Die Einflüsse des Aufbaus auf die Korrelation sind demnach recht gering.
- Nullmessung am reinen Probekörper ohne Salz zur Ermittlung der Dekorrelation durch Feuchteanlagerung. Es zeigt sich, dass der Korrelationskoeffizient mit zunehmender Luftfeuchte abnimmt, aber selbst bei maximaler Feuchte nicht unter 0,6 abfällt. Nach erneuter Trocknung der Luft steigt der Korrelationskoeffizient wieder auf ca. 0,85 an. Für die ESPI sind diese Werte ausreichend und Messungen könnten während des gesamten Zyklus durchgeführt werden.
- Messung an Korund, welches zuvor mit 10 %-iger Natriumchloridlösung getränkt und dann getrocknet wurde, allerdings ohne den zuvor erläuterten warmen Luftstrom. Es zeigt sich, dass insgesamt die Dekorrelationen deutlich stärker sind als im Fall ohne Salz. Dies liegt bei einsetzender Luftfeuchterhöhung zunächst daran, dass die Feuchteanlagerung aufgrund des Salzes größer ist. Wird die Luftfeuchte über etwa 67% erhöht, dann zeigt sich ein Sprung im Korrelationskoeffizienten. Er fällt auf einen sehr niedrigen Wert ab, was signalisiert, dass zu diesem Zeitpunkt eine nahezu komplett andere Mikrostruktur an der Oberfläche vorhanden ist. Dies ist wahrscheinlich der Moment, an dem die Salze sehr viel Wasser aufnehmen und in Lösung übergehen, hängt also offensichtlich mit der Gleichgewichtsfeuchte der porösen Oberfläche zusammen. Aufgrund der hervorgerufenen Mikrostrukturänderung wird das Licht sprunghaft anders reflektiert. Verformungsmessungen mit ESPI an Zuständen vor und nach einsetzender Kristallisation sind nicht möglich. Wird die Feuchte wieder herabgesetzt, kommt es wiederum zur Salzkristallisation und zu Ausblühungen, wobei verständlicherweise die ursprüngliche Oberflächenstruktur nicht völlig wieder hergestellt wird. Dies verdeutlicht auch die Entwicklung des Korrelationskoeffizienten: er steigt zwar wieder an, aber nur bis zu einem Wert von ca. 0,4. Ein Verformungsvergleich der beiden Trockenzustände ist mit diesem Wert nur bedingt möglich.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass allein aus den Korrelationsmessungen nicht nur die Anwendbarkeit von ESPI ermittelt werden kann, sondern auch viele weitere interessante Informationen entnommen werden können, die den Phasenumwandlungsprozess charakterisieren. So können etwa Zeitpunkte bestimmt werden, wann die Salze in Lösung übergehen und wann sie an der Oberfläche auskristallisieren und aus dem Probekörper ausblühen. Somit lassen sich die Zeiträume feststellen und gut einengen, wo es sinnvoll ist, ESPI-Messungen durchzuführen. Es ist vorgesehen, dass diese Korrelationsmessungen in weiteren Untersuchungen ständig parallel zu den Verformungsmessungen durchgeführt werden sollen.

3.4 ESPI-Messungen während der Kristallisation und Hydratation

Mit den in den vorherigen Unterkapiteln erläuterten Maßnahmen konnten dann erste erfolgreiche Verformungsmessungen mit der ESPI-Methode an verschiedenen Proben durchgeführt werden:

a) Kristallisation von Magnesiumsulfat in einer Glasfritte

Es wurden Messungen zur Kristallisation von Magnesiumsulfat im Porenraum einer Glasfritte gemacht. Hierbei wurde ein Teil einer Glasfritte verwendet, die schon in Bochum im Dilatometer 10 Zyklen (Trocknung mit 60°C trockener Luft) durchlaufen hat. Von dieser Probe wurde ein Querbruch erstellt, um im weiteren Verlauf auch das Verhalten des Substrates im Inneren untersuchen zu können. Eine Probeoberfläche (nicht die Bruchfläche) wurde mit Gold bedampft und für die Messung ein Bereich der Größe ca. $(400\text{ }\mu\text{m})^2$ ausgesucht. Unter dem Weißlicht-Stereomikroskop zeichnen sich in dem ausgesuchten Bereich unter der Beschichtung keine Glaspartikel ab, was sonst in der Regel der Fall ist. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich zwischen Goldschicht und der Glasfritte eine Schicht Salz befindet. Ein Weißlichtbild des Untersuchungsbereiches ist in Abbildung 7 links dargestellt.

Zu Beginn der Verformungsmessung wird der Probe über die Bruchkante Wasser zugeführt. Die Gesamtmesszeit beträgt ca. 24 Std. Verformungen lassen sich in mehreren Unterbereichen detektieren. In Abbildung 7 rechts ist beispielhaft die Oberflächenverformung dieser

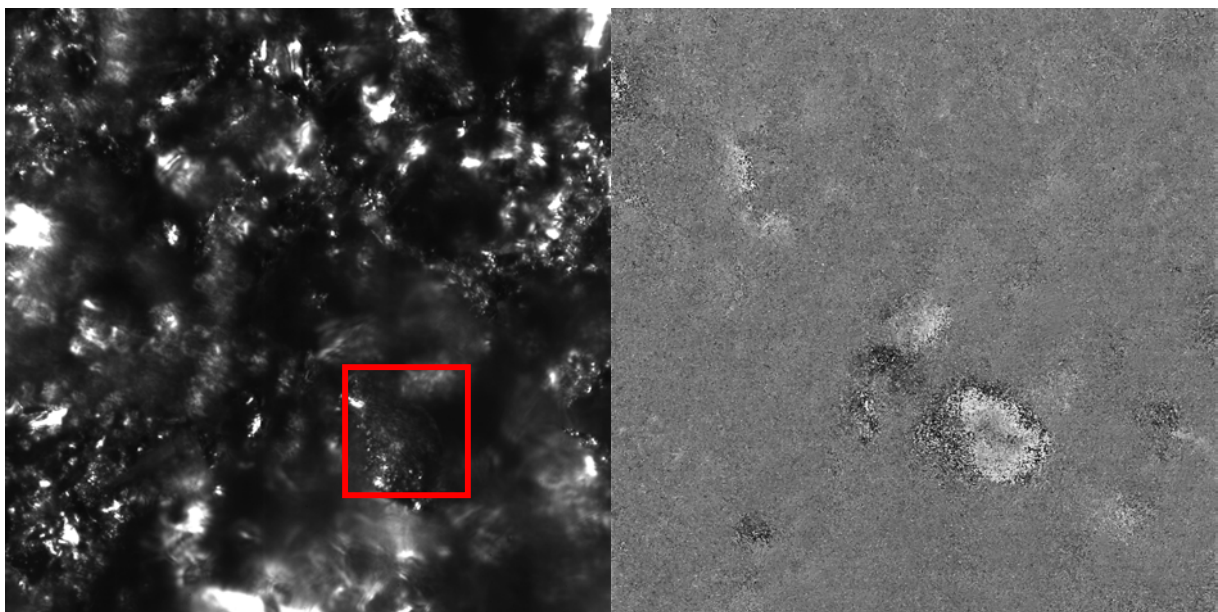


Abbildung 7: Weißlichtaufnahme, links, Verformungsbild von 15. auf 20. Minute, rechts

Probe zwischen der 15. und der 20. Minute dargestellt, erneut in einer $\text{mod-}2\pi$ -Phasenkarte. Es lässt sich erkennen, dass sich in diesem Zeitraum hauptsächlich der im Weißlichtbild markierte Bereich verformt. Dieser Unterbereich hat eine Ausdehnung von ca. $80\text{ }\mu\text{m}$. Die maximale Verformung beträgt ca. 250 nm . Eine Wiederholungsmessung dieser Messfläche hat eine ähnliche Verformung ergeben. Die Ursache der Verformung kann aus den Messergebnissen jedoch nicht sicher geschlossen werden. In weiteren Wiederholungsmessungen müssen diese Proben zu entsprechenden Zeitpunkten kryo-fixiert und beim Projektpartner IWT in Bremen mikroskopisch untersucht werden.

b) Hydratation von Magnesiumsulfat in einer Glasfritte

Ein weiterer Versuch sollte die Verformung bei der Hydratation durch Feuchteänderung von Magnesiumsulfat in einer Glasfritte untersuchen. Hierzu wurde zuerst anhand einer Wägung untersucht, ob überhaupt eine Hydratation im Substrat allein durch Änderung der relativen Luftfeuchte erzeugt werden kann, oder ob dazu Wasser in flüssiger Form benötigt wird. Dies war im Vorfeld nicht bekannt. Dazu wurde eine unbenutzte große Glasfritte in 10%-ige Magnesiumsulfat-Lösung gelegt. Der Gewichtsunterschied wurde notiert. Dann wurde die mit Lösung gefüllte Glasfritte bei 200°C im Umluftofen über mehrere Stunden getrocknet. Danach wieder gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied konnte geschlossen werden, dass höchstwahrscheinlich das Salz als Kieserit vorliegt. Anschließend wurde die Probe mehrere Stunden bei ca. 70 % rel. Feuchte gelagert und wieder gewogen. Das Gewicht hatte sich nicht merklich geändert. Erst nach einer mehrstündigen Lagerung bei 80 % rel. Feuchte konnte eine Gewichtszunahme festgestellt werden. Ob dann das Hochhydrat Hexahydrat oder Epsomit vorliegt, ist zwar nicht eindeutig zu klären, aber es hat nachweislich eine Hydratation stattgefunden.

Für die Verformungsmessung wird ein Bruchstück einer Glasfritte benutzt, das bereits in Dilatometerversuchen in Bochum verwendet wurde. Diesmal befindet sich der Beobachtungsbereich auf der Bruchkantenseite ganz am Rand, wo sich eine salzverdichtete Zone gebildet hat (siehe Bericht IWT, Bremen). Der Beobachtungsbereich beträgt wieder ca. $(400\text{ }\mu\text{m})^2$. Da die Bruchkante nicht besonders glatt und die Tiefenschärfe des Mikroskops nur wenige μm ist, können nur einzelne kleine Unterbereiche scharf abgebildet werden. Eine Glättung der Oberfläche wurde in diesem Versuch noch nicht vorgenommen, da die Art der zulässigen mechanischen Bearbeitung zunächst mit allen Projektpartnern abgesprochen werden sollte. Eine Weißlichtaufnahme ist in Abbildung 8 links zu sehen. Das mittlere Bild in Abbildung 8 zeigt den vergrößerten Ausschnitt.

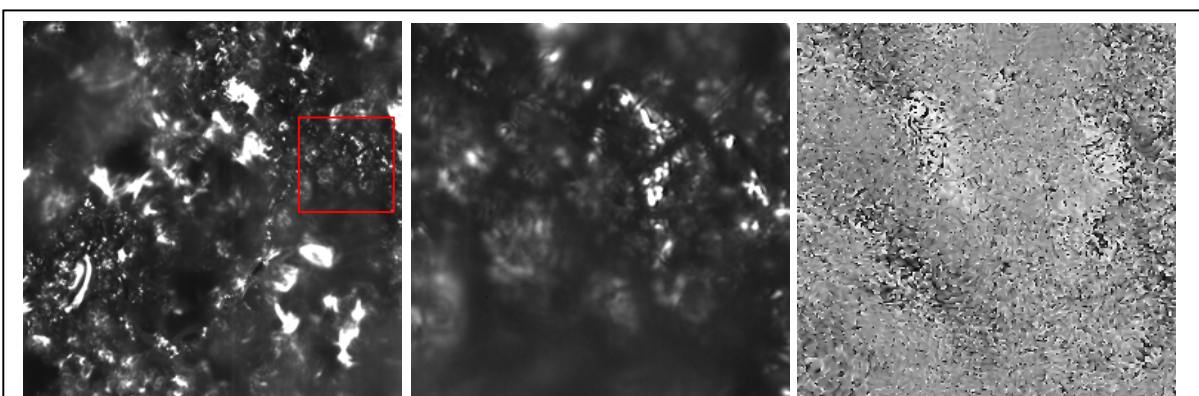


Abbildung 8: Weißlichtaufnahme (links), Ausschnitt Weißlichtaufnahme (Mitte), Verformungsbild Zeitabstand 2 min. bei Feuchte ca. 86 % r. F. (rechts)

Zur Hydratation wurde die Probe vor der Messung für ein paar Stunden bei ca. 200 °C im Umluftofen ausgeheizt. Damit sollte sichergestellt werden, dass wirklich das Salz nahezu vollständig als Kieserit vorliegt. Anschließend wurde die Bruchkante des Probenstückes mit Gold bedampft. Danach wurde die Probe während der kontinuierlichen ESPI-Messung in der Klimabox gelagert und die Feuchte von 30 % auf 88 % r. F. schrittweise variiert. Die Dauer der gesamten Feuchteänderung betrug ca. 2 Std. Ab einer Feuchte von ca. 75 % r. F. zeichnen sich erste Auswirkungen einer beginnenden Hydratation ab. Die Verformung lässt sich jedoch quantitativ noch nicht sicher detektieren, da es trotz aller Vorkehrungen immer noch zu Dekorrelationen und somit zu Qualitätsverlusten in den Sägezahnbildern kommt. Erst bei einer Feuchte von ca. 86 % r. F. sind deutliche Verformungen detektierbar. Im Bild rechts in Abbildung 8 ist das Verformungsbild bei dieser Feuchte bei einem Bildabstand von 2 min. bei einer konstant gebliebenen Luftfeuchte von 86% r.F. dargestellt. Die Größe der maximalen Verformung beträgt ca. 200 nm. Die Strukturen im Sägezahnbild finden sich im vergrößerten Weißlichtbild wieder und lassen sich auf die einzelnen Glaspartikel zurückführen. Somit ist es erstmalig gelungen, Verformungen an einem Substrat orts aufgelöst zu detektieren, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch Salzhydratation ausgelöst wurden. Diese Ergebnisse, die erst in allerletzter Zeit gewonnen werden konnten, müssen in Wiederholungsmessungen verifiziert und mikroskopisch beim IWT Bremen visualisiert werden. Zudem muss die Qualität der Verformungsbilder weiter verbessert werden, um die Dynamik des Hydratationsprozesses genauer bestimmen zu können.

4 Zusammenfassung und weiteres Vorgehen

Die Ergebnisse aus den Testmessungen an der Goldfolie und der Terracotta machen deutlich, dass das modifizierte Mikroskop-ESPI gut geeignet ist, um Verformungen auf kleinen Gebieten, wie sie bei der Salzkristallisation erwartet werden, zu untersuchen. Die unerwartet großen Schwierigkeiten an den salzgetränkten Proben haben dazu geführt, dass Messungen an diesen Substraten erst nach zusätzlichen Maßnahmen erfolgreich durchgeführt werden konnten. So konnte das Problem der Tiefenstreuung durch eine dünne Goldbedampfung der Proben behoben werden. Die Salzausblühungen ließen sich durch Änderung der Kristallisationsbedingung so stark reduzieren, dass erstmals Verformungen des Substratgefüges aufgrund von Phasenübergängen des Salzes orts aufgelöst registriert werden konnten.

Die Ergebnisse während der Hydratation von Magnesiumsulfat in Glasfritte sind sehr vielversprechend. Es ist jedoch wichtig, die Messungen zu wiederholen und die Ergebnisbildqualität zu steigern, um die zeitliche Dynamik dieses Prozesses noch genauer untersuchen zu können. Die Zyklen müssen langsamer gefahren werden, um exakter die Feuchtebereiche angeben zu können, bei denen die Hydratation einsetzt. Im weiteren wird es wichtig sein zu verschiedenen Zeitpunkten Proben zu nehmen und mit dem Kryo-Verfahren zu fixieren, um diese in Bremen genauer mikroskopisch zu untersuchen und somit Schadensphänomene und Hydratzustände zu klären.

Die massiven Probleme durch Salzausblühungen haben allerdings auch zur Folge, dass die im Erstantrag vorgesehenen tiefenauflösende Verformungsmessungen durch den Einsatz einer Kurzkohärenz-Lichtquelle aufgrund der genannten Dekorrelationen nicht durchgeführt werden können. Aufgefangen werden kann dies durch die bereits geschilderte Untersuchung von Querbrüchen oder durch die Erzeugung und Verwendung von Schnitten der Probekörpern mit sehr geringer Tiefe.

Weiterführende Untersuchungen über den Förderzeitraum hinaus, insbesondere weitere Messserien an verschiedenen Substraten und Salzen, sind in Absprache mit den Projektpartnern im Fortsetzungsantrag aufgelistet.

5 Anhang

5.1 Literatur zum Bericht

1. Fricke-Begemann, T.; Burke, J., „Speckle interferometrie: Three-dimensional deformation field measurement using a single interferogram“, Appl. Opt. 40.28 (2001) 5011-5022.
2. El Jarad, A.; Gülker, G.; Hinsch, K. D., „ Microscopical-ESPI: Better fringe quality by Fourier Transform Methode“, SPIE Speckle Metrology 2003, Trondheim (in press).

5.2 Tagungsbeiträge

1. El Jarad, A.; Gülker, G.; Hinsch, K. D.; Kraft, A., „Mikroskop-ESPI: Möglichkeiten und Grenzen bei der Detektion von kleinskaligen Verformungen ausgelöst durch Salzkristallisation“, auf der Jahrestagung der DGaO 2002, Innsbruck.
2. El Jarad, A.; Gülker, G.; Hinsch, K. D., „Microscopical-ESPI: Better fringe quality by Fourier Transform Methode“, akzeptierter Beitrag zur Speckle Metrology 2003, Trondheim, im Juni 2003.
3. Gülker, G.; Hinsch, K. D.; El Jarad, A.: “Monitoring of salt-induced deformations in porous systems by microscopic speckle pattern interferometry“, angemeldeter Vortrag bei der internationalen Tagung ‚Stone 2004‘, Stockholm