Berliner Beiträge zur Archäometrie	Band 8	Seite 277—285	Berlin 1983

Oberflächliche Anreicherung und Ausscheidung von Salzen beim Verdunsten salzhaltiger Lösungsmitel aus porösen Objekten

D. FINK, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, 1000 Berlin 39

F. JAHNEL, Institut für Radiochemie der TU München, 8046 Garching

J. RIEDERER, Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen Preußischer Kulturbesitz, 1000 Berlin 30

Zusammenfassung

Es wurde das Tiefenprofil der oberflächlichen Anreicherung von ^{6}LiCl beim Trocknen von mit 1%iger ^{6}LiCl-Lösung getränkten Porzellanscherben mit Hilfe einer Kernreaktionsmeßmethode ermittelt. Es wurde gezeigt, daß die Anreicherung bis in ca. 0,1 mm Tiefe reicht, falls es sich um einen einmaligen Trocknungsvorgang in schattiger, windstiller Umgebung bei durchschnittlicher Luftfeuchtigkeit handelt. Direkt an der Oberfläche scheidet sich eine 100—1000 Å dicke Salzschicht aus. Der Anreicherungs- und Ausscheidungsvorgang hängt empfindlich von der Porosität des Objekts ab.

Abstract

The depth profile of enrichment of ^{6}LiCl in surfaces of porcellain, soaked with a 1 % ^{6}LiCl solution, was measured by a nuclear reaction method. It was shown that the enrichment is found up to depths of about 0.1 mm after drying the samples once at a shadowy place without wind, and at average air humidity. On the surface, a salt precipitation of 100—1000 Å thickness is found. The effect of enrichment and precipitation depends sensitively on the porosity of the sample.

Wenn an der Oberfläche eines porösen Körpers eine in diesem befindliche Flüssigkeit verdunstet, so werden die in der Flüssigkeit gelösten Salze an der Oberfläche ausgeschieden. Dieser Materialtransport beruht im wesentlichen auf Kapillarität, Osmose, Diffusion und Konvektion. Je nach den äußeren Bedingungen (Art und Dampfdruck des Lösungsmittels, Art sowie Konzentration der gelösten Salze, Zusammensetzung des porösen Körpers, Porenvolumen, -form und -dichte, Temperaturverteilung, Luftfeuchtigkeit, Windstärke, einmaliger Trocknungsvorgang, ständige oder gelegentliche Nachlieferung von Lösungsmitteln) werden sich sehr unterschiedliche Anreicherungen von Salzen an der Oberfläche ergeben können.

Dieser Effekt ist seit Jahrtausenden bekannt, es wird in diesem Zusammenhang nur an das Aussalzen von Böden erinnert, welches die Nutzbarkeit landwirtschaftlicher Flächen stark beeinträchtigen kann, oder an das Ausblühen von Nitraten („Salpeter") aus alten Gewölben. Auch bei heutzutage angewendeten technologischen Vorgängen können oberflächliche Anreicherungen gelöster Stoffe in porösen Festkörpern eine Rolle spielen, wie z. B. beim Tränken von hölzernen Objekten mit Holzschutzmitteln. Bei der keramischen Materialprüfung kann das Nichtbeachten dieser Anreicherungsvorgänge leicht zur Verfälschung von Beobachtungsergebnissen führen: Wenn man keramische Proben mit Farbstofflösung tränkt und die Tiefenverteilung der Farbe in einer Bruchfläche als Maß für die Tiefenverteilung offener Poren betrachtet, so muß man diese Arbeitsvorgänge unmittelbar nacheinander abfolgen lassen, da anderenfalls durch die Anreicherung des Farbstoffs an der Oberfläche dort eine höhere Porosität vorgetäuscht werden kann.

Untersucht man die Tiefenverteilung gewisser Elemente in porösen archäologischen Objekten, z. B. Tonscherben, so ist eine mögliche oberflächliche Anreicherung dieser Elemente evtl. nicht durch den Herstellungsprozeß bedingt, sondern vermag vielleicht etwas über die Lagerungsbedingungen dieser Scherben auszusagen.

Um einen Anhaltspunkt für das Aussehen der Tiefenprofile angereicherter Salze in porösen Körpern zu gewinnen, wurden einige Testexperimente mit ^{6}LiCl als Tracerlösung durchgeführt. Die Lösung hatte einen Gehalt von 1 Gew.-% ^{6}Li und wurde aus 90,6%igem angereichertem metallischem ^{6}Li der Fa. Isotron GmbH Berlin hergestellt. Die zu untersuchenden Proben wurden mit dieser Lösung auf verschiedene Arten getränkt und anschließend bei 21 ± 2° C und 71 ± 5 % Luftfeuchtigkeit an einem windstillen, schattigen Platz drei Tage lang zum Trocknen aufbewahrt. Bei den Proben handelt es sich um Plättchen aus geschrühter, gebrannter und glasierter StPM-Standard-Porzellanmasse.

Nach dem Trocknen wurden sie in der Apparatur S-30 am Hochflußreaktor des Institute Laue-Langevin (ILL), Grenoble, vermessen. Diese Apparatur ermöglicht die Aufnahme von Tiefenprofilen von ^{6}Li mit Hilfe von Energiespektren emittierter Teilchen nach der ^{6}Li(n, α)T-Reaktion mit thermischen Neutronen. Die Meßmethode wurde im Detail in [1] und [2] beschrieben. Als Proportionalitätsfaktor zwischen den gemessenen Energiespektren und den Tiefenprofilen wurde die Abbremskraft von Quarz (als Modellsubstanz) verwendet.

Die Abbildungen 1—7 zeigen die gewonnenen Tiefenverteilungen von ^{6}Li in verschiedenen Proben. Um das ausmeßbare Tiefenintervall von ca. 15 μm zu erweitern, wurden einige Proben nach dem Ausmessen des Tiefenprofils in der Oberflächenschicht gewogen, etwas abgeschliffen, erneut gewogen und erneut das Li-Profil vermessen. Aus der Gewichtsdifferenz der Probe vor und nach dem Abschleifen ergibt sich das Tiefenintervall, dem die Zweitmessung entspricht. Durch Aneinanderstückeln mehrerer Tiefenintervalle wurde für zwei Fälle das Li-Konzentrationsprofil bis zu 150 μm Tiefe ermittelt, siehe Abb. 3.

Abb. 1 zeigt die Li-Konzentrationsprofile zweier Proben, die identische Herstellungsbedingungen und Präparationsvorgänge durchliefen. Man erkennt, daß die Proben ab ca. 3 μm Tiefe fast gleiche Konzentrationsprofile aufweisen, sich jedoch in der äußersten Oberflächenschicht bis zu 50 % unterscheiden. Daraus folgt, daß die Ausscheidungsvorgänge sehr

empfindlich auf geringste Variationen der Parameter des Trocknungsvorgangs ansprechen. Die im folgenden diskutierten Ergebnisse dürften mit derselben Unsicherheit behaftet sein. Gäbe es keine oberflächlichen Anreicherungsvorgänge bei der Trocknung, so könnte das Tiefenprofil der Tracersubstanz zur Untersuchung der Tiefenverteilung der offenen Porosität verwendet werden. Die Konzentration des nachgewiesenen Lithiums wäre dem offenen Porenvolumen direkt proportional. Um den Grad der Anreicherung gut abschätzen zu können, empfiehlt sich eine Probe hoher Porosität, da deren offenes Porenvolumen sich in einem großen Tiefenintervall kaum ändert. Es werden hierzu geschrühte Proben aus StPM-Porzellanmasse verwendet, deren offene Porosität durch Wägung mit und ohne aufgesogenem Wasser zu ca. 45 % bestimmt wurde. Aus Abb. 2 und 3 ersieht man, daß die Tracersubstanz das wahre Konzentrationsprofil der offenen Porosität erst ab einer Tiefe von ca. 130 μm wiederspiegelt und daß bei geringeren Tiefen die Tracersubstanz stark angereichert ist. Diese Anreicherung erreicht im Fall der geschrühten Probe maximal das 37fache der Ausgangskonzentration und beträgt an der Oberfläche etwa 20 % der Konzentration der trockenen Tracersubstanz. Berücksichtigt man die endliche Detektorauflösung (und damit Tiefenauflösung) der Messung, so kann man mit einer Anreicherung des Tracers an der Oberfläche auf ca. 100 % rechnen.

Der Einfluß der Detektorauflösung auf das Tiefenprofil wird durch ein weiteres, in Abb. 2 und 3 gezeigtes Beispiel demonstriert. Gebrannte, glasierte Porzellanproben zeigen nach Tränken mit Tracerlösung einen scharfen Peak, der etwa der Detektorauflösungsfunktion entspricht. Die Oberflächenkonzentration beträgt scheinbar nur 2 % auf einer Breite von ca. 0,2 μm. Nimmt man an, daß die wahre Konzentration des getrockneten Tracers an der Oberfläche 100 % ist (d.h., daß die Lösung in die Glasur überhaupt nicht eindringen konnte), so bedeutet das eine Tracer-Schicht-Dicke von ca. 40 Å auf der Porzellanglasur. (Der „Schwanz" des Oberflächenpeaks zu größeren Tiefen hin ist durch die Meßmethode bedingt und rührt von der Rückstreuung von einigen % der emittierten α-Teilchen im Probenmaterial sowie von einem geringfügigen pile-up-Anteil her.)

Neben den Tracer-Profilen von geschrühten oder glasierten Proben sind in Abb. 2 und 3 auch die Tiefenprofile von ^{6}LiCl an einer unglasierten gebrannten Probe eingezeichnet. Die offene Porosität dieser Probe ist kleiner als 10^{-4} des Gesamtvolumens und konnte deshalb durch Wägung nicht festgestellt werden. Das bedeutet, daß in diesem Fall das Tiefenprofil der offenen Porosität im betrachteten Intervall nicht als konstant angesehen werden kann und infolgedessen das gemessene Tracer-Konzentrationsprofil eine Überlagerung aus dem — von Tracersubstanz angefüllten — Tiefenprofil offener Poren und der Li-Anreicherung durch den Verdunstungsprozeß ist. Der Konzentrationsunterschied des Tracers beträgt zwei Zehnerpotenzen im Bereich von der Oberfläche bis zu ca. 15 μm Tiefe. Aus der Änderung des Li-Konzentrationsgradienten des Tiefenprofils folgt, daß die Li-Anreicherung von der Oberfläche bis zu etwa 20μm reicht; in größeren Tiefen scheint das Tracer-Profil durch die Tiefenverteilung der offenen Porosität allein bestimmt zu sein. Extrapoliert man diese zur Oberfläche hin, so erhält man einen Porenanteil von ca. 20 %. Die LiCl-Konzentration an der Oberfläche ist nahezu dieselbe wie bei der geschrühten Probe, liegt also nach Entfaltung mit der Detektorauflösung auch bei ca. 100 %. Auch die Halbwertsbreite der Tracer-Profile, ca. 1,5 μm, ist bei geschrühten und gebrannten Proben gleich.

Es wurde nun untersucht, wie die Probenpräparation das Tracer-Profil beeinflußt. Erfolgt das Tränken mit Tracer-Lösung bei gleichzeitiger Probenbehandlung mit Ultraschall in einem kommerziellen Säuberungsbad, so erhält man drastische Unterschiede in den Li-Profilen (Abb. 4). Die oberflächlich gemessene Maximalkonzentration ist durchweg höher und erreicht in einem Fall genau 100 %. Unter Berücksichtigung der endlichen Detektorauflösung bedeutet dies, daß die oberflächlich ausgeschiedene Tracer-Schicht ca. 5—10mal dicker als im ersten Fall ist. Im Fall geschrühter und unglasierter gebrannter Proben nimmt der Konzentrationsunterschied zwischen den ultraschall-behandelten und den unbehandelten Proben mit kleinerer Tiefe zu. Das liegt daran, daß die Porosität vor allem in Oberflä-

chennähe durch die Ultraschallbehandlung vergrößert wurde und daß eventuell die Abscheidungsrate des LiCl mit wachsender Porosität zunimmt. Die destruktive Wirkung des Ultraschalls auf das Sintergefüge läßt sich deutlich mit bloßem Auge an den geschrühten Proben erkennen, da diese nach der Behandlung eine dem Interferenzmuster der Schallwellen entsprechende, deutlich sichtbare Beschädigung aufweisen; es wurden bis zu ca. 0,5 mm Tiefe Körner aus dem Sinterverband entfernt.

Erstaunlich ist vor allem die starke Zerstörung der vorher vollkommen glatten Porzellanglasur durch Ultraschall. Es haben sich offensichtlich einige Sprünge in der Glasur gebildet, die das tiefe Eindringen der Tracer-Lösung ermöglichten.

In den folgenden Abbildungen sind weitere Tracer-Tiefenprofile nach verschiedenen Probenpräparationen einander gegenübergestellt. Abb. 5 und 6 zeigen die Tiefenverteilung von LiCl nach verschieden langer Ultraschall-Behandlung in geschrühter und gebrannter Porzellanmasse, und Abb. 7 zeigt die Li-Profile in gebrannter Masse nach Tränken mit kalter und kochender Tracer-Lösung. Während beim Tränken mit kalter Tracer-Lösung offensichtlich nicht aus allen Poren die enthaltene Luft ausgetrieben wurde, ist nach dem Kochen das Tränken der Probe vollständiger gelungen. Das gilt vor allem für größere Tiefen.

Zusammenfassung und Diskussion

Es wurde die oberflächliche Anreicherung von LiCl beim Trocknen von mit 1%iger ^{6}LiCl-Lösung getränkten Porzellanscherben mit Hilfe einer Kernreaktionsmeßmethode ermittelt. Direkt an der Probenoberfläche befindet sich oft eine Schicht rein ausgeschiedenen Tracers, deren Dicke i.a. einige 100 bis 1000 Å beträgt. Die Konzentrationsprofile des ausgeschiedenen Tracers fallen stark ab und erreichen — mit einer Halbwerttiefe von typisch einigen μm — nach größenordnungsmäßig 100 μm die Werte, die der offenen Porosität der Proben entsprechen. Da der Trocknungsvorgang langsam erfolgte, konnten die die Anreicherung beeinflussenden Transportvorgänge gut wirksam werden. Es wird erwartet, daß bei schneller erfolgenden Trocknungsvorgängen bei gleicher Temperatur (z.B. in windiger Umgebung) weniger Salz ausgeschieden wird, daß aber andererseits durch die Temperaturerhöhung (Trocknen in Sonne, Erhitzen) die Ausscheidungsmechanismen effektiver werden. Für Objekte in natürlicher Umgebung, die ständigen oder öfter wiederkehrenden Tränkungs- und Verdunstungsvorgängen unterliegen, dürften die hier ermittelten einmaligen Ausscheidungen eine untere Grenze darstellen. Es wird angenommen, daß die Messungen an LiCl repräsentativ für viele weitere Salze, wie NaCl, $NaNO_3$ etc. sind.

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß die Ausscheidungsvorgänge offensichtlich stark von der Struktur der Probe abhängen und auch deren Veränderungen (z.B. nach kurzer Ultraschallbehandlung) deutlich wiederspiegeln. Deshalb dürfte es schwierig sein, für die Ausscheidungsvorgänge ein allgemeingültiges quantitatives Modell zu entwickeln.

Danksagung

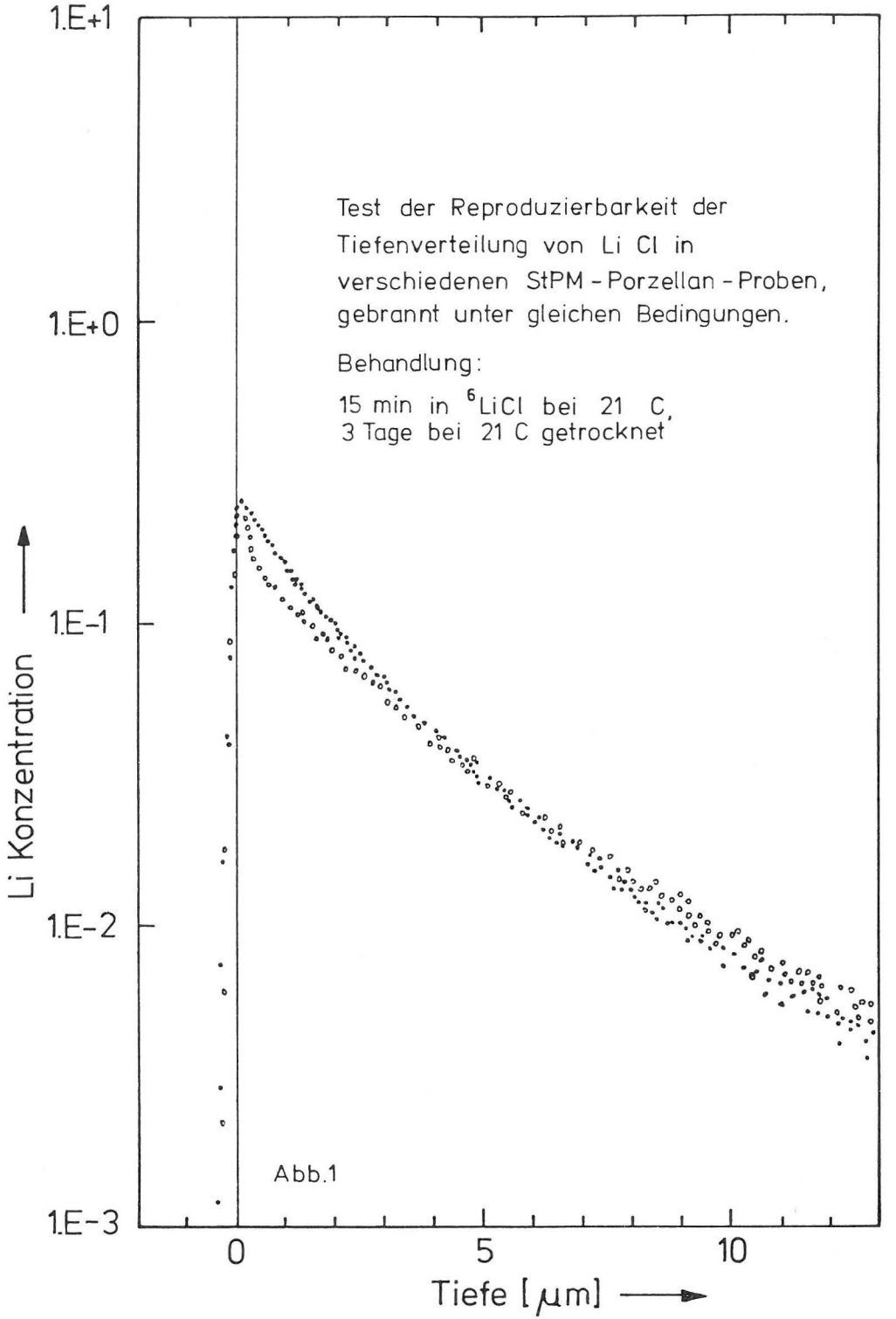
Diese Veröffentlichung wurde ermöglicht durch die Unterstützung des Bundesministers für Forschung und Technologie, Bonn, und des Instituts Laue-Langevin, Grenoble. Wir danken der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin für die Überlassung von Porzellan-Probeplättchen. Schließlich gebührt unser Dank Frau Standke für das Schreiben des Manuskripts und Frau Pohle für das Zeichnen der Abbildungen.

Literatur

[1] D. Fink, J. P. Biersack, J. Riederer, K. Müller, R. Henkelmann, Berliner Beiträge zur Archäometrie, Bd. 3 (1979) 51
[2] J. P. Biersack, D. Fink, R. Henkelmann, K. Müller, Nucl. Instr. Meth. 149 (1978) 93

Abbildungen 1—7

Tiefenverteilungen von ^{6}Li-Tracer in StPM-Porzellanproben nach verschiedenen Präparationen und Nachbehandlungen, gemessen mit Hilfe der ^{6}Li(n,α)T-Reaktion.


1.E+1
1.E+0
1.E-1
1.E-2
1.E-3
Li Konzentration
Test der Reproduzierbarkeit der
Tiefenverteilung von Li Cl in
verschiedenen StPM - Porzellan - Proben,
gebrannt unter gleichen Bedingungen.
Behandlung:
15 min in ^{6}LiCl bei 21 C,
3 Tage bei 21 C getrocknet
Abb.1
0
5
10
Tiefe [µm]

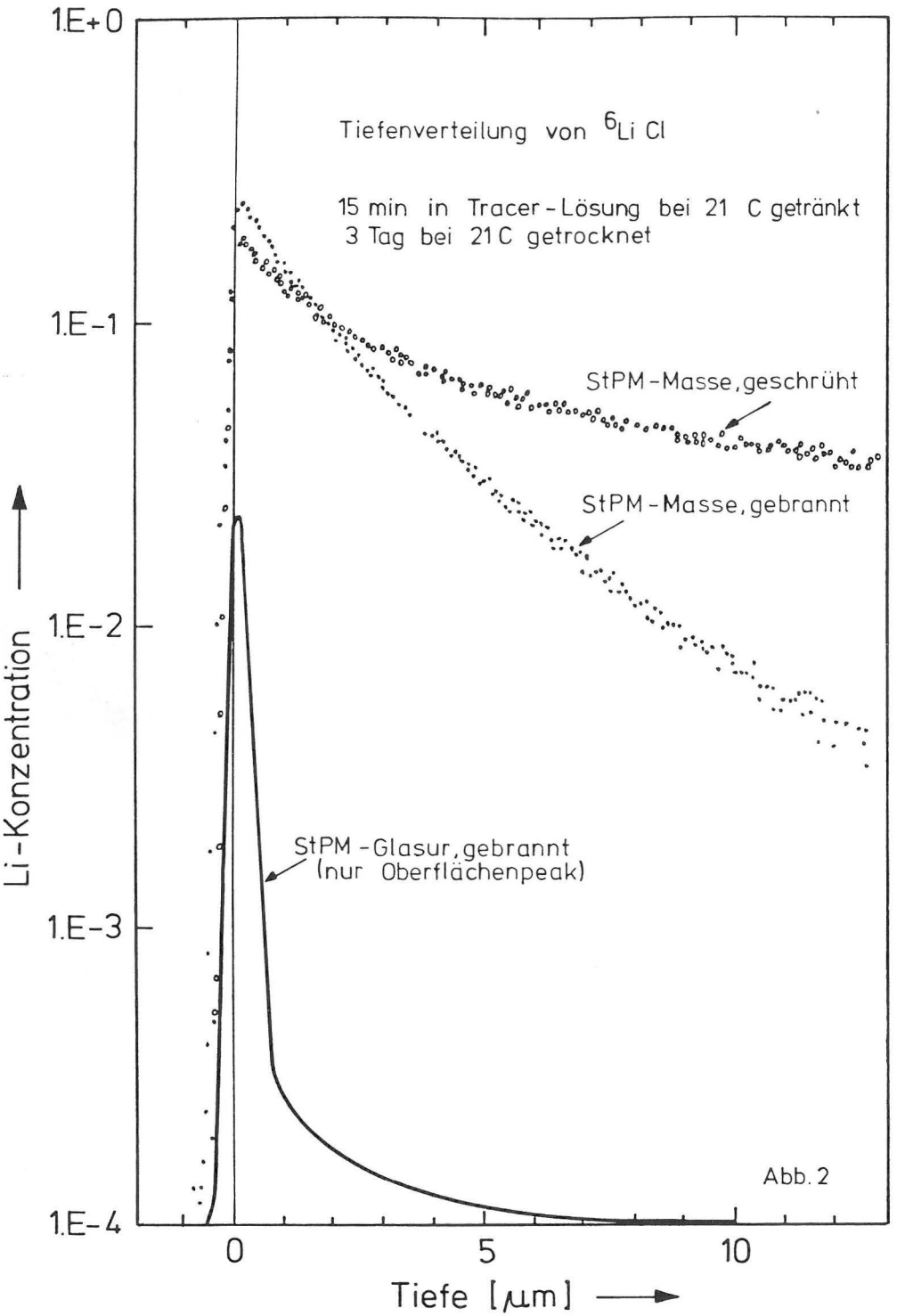
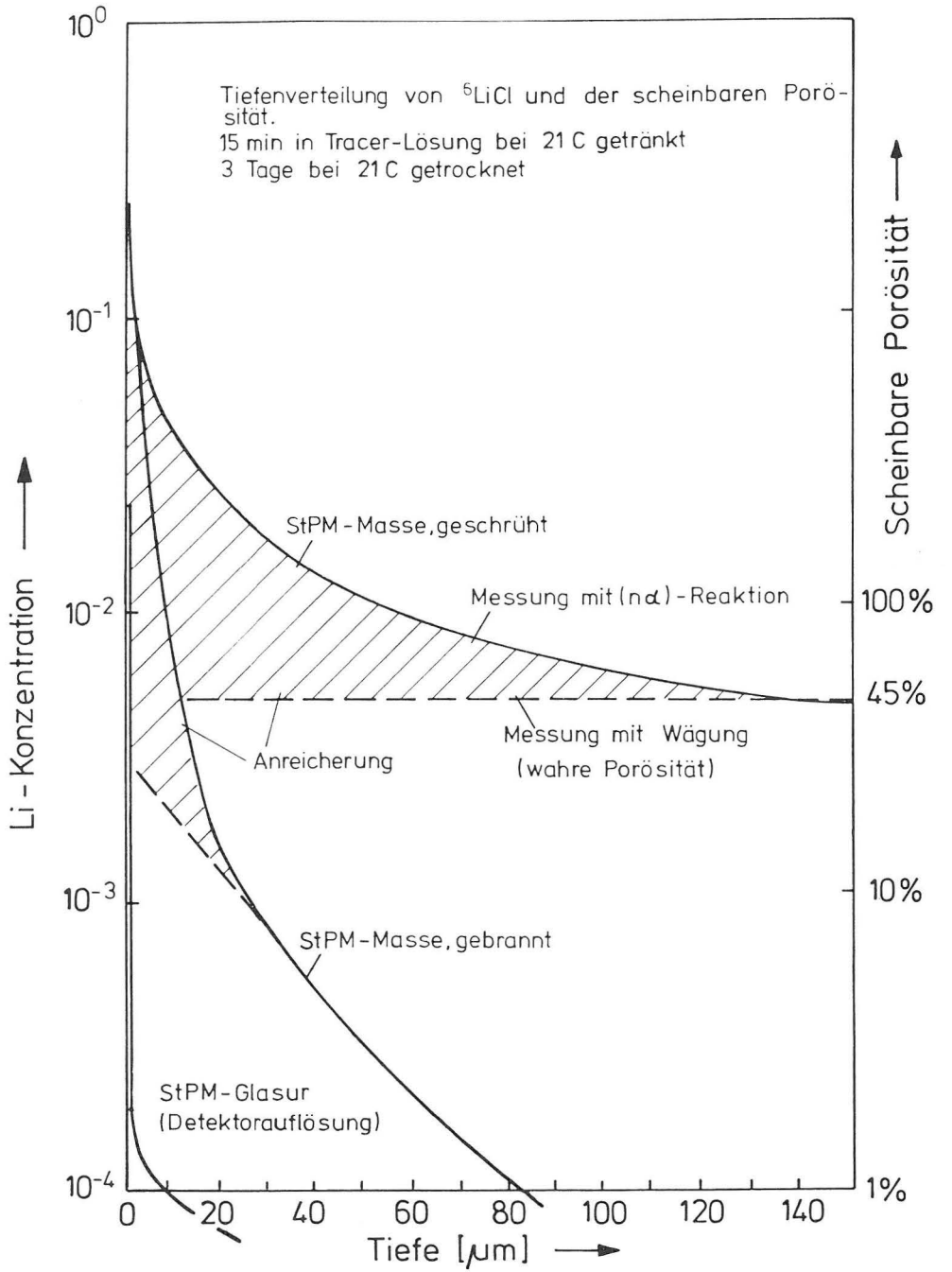
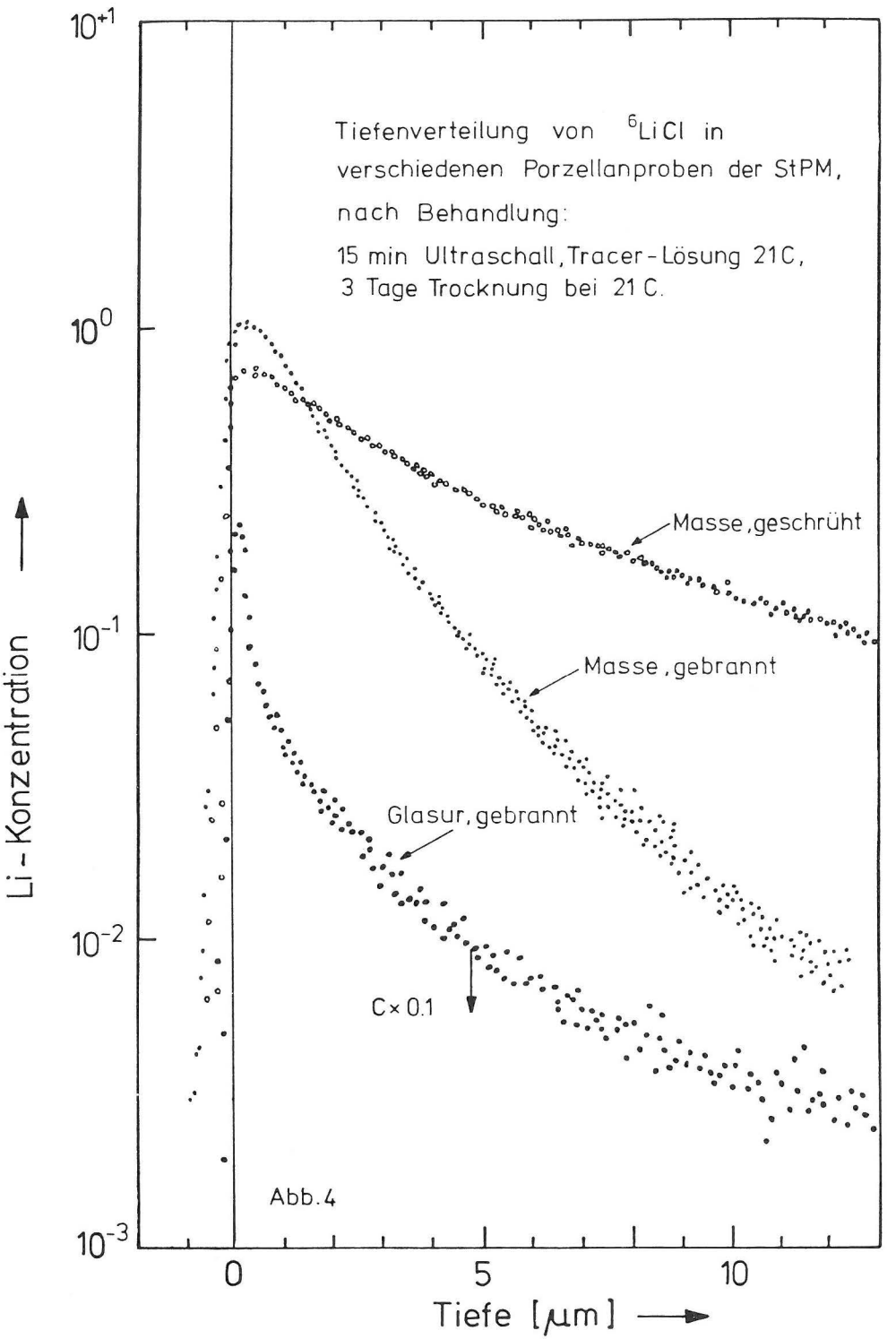

1.E+0
1.E-1
1.E-2
1.E-3
1.E-4
Li-Konzentration
Tiefenverteilung von ^{6}Li Cl
15 min in Tracer-Lösung bei 21 C getränkt
3 Tag bei 21 C getrocknet
StPM-Masse, geschrüht
StPM-Masse, gebrannt
StPM-Glasur, gebrannt
(nur Oberflächenpeak)
0
5
10
Tiefe [µm]

Abb. 2


Tiefenverteilung von $^{6}LiCl$ und der scheinbaren Porösität.
15 min in Tracer-Lösung bei 21 C getränkt
3 Tage bei 21 C getrocknet
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-4}
Li - Konzentration
Scheinbare Porösität
100%
45%
10%
1%
StPM - Masse, geschrüht
Messung mit (nα) - Reaktion
Anreicherung
Messung mit Wägung
(wahre Porösität)
StPM - Masse, gebrannt
StPM - Glasur
(Detektorauflösung)
0
20
40
60
80
100
120
140
Tiefe [μm]


Tiefenverteilung von $^{6}LiCl$ in
verschiedenen Porzellanproben der StPM,
nach Behandlung:
15 min Ultraschall, Tracer-Lösung 21C,
3 Tage Trocknung bei 21 C.
Masse, geschrüht
Masse, gebrannt
Glasur, gebrannt
C × 0.1
Abb. 4
Li - Konzentration
Tiefe [µm]
10^{+1}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
0
5
10

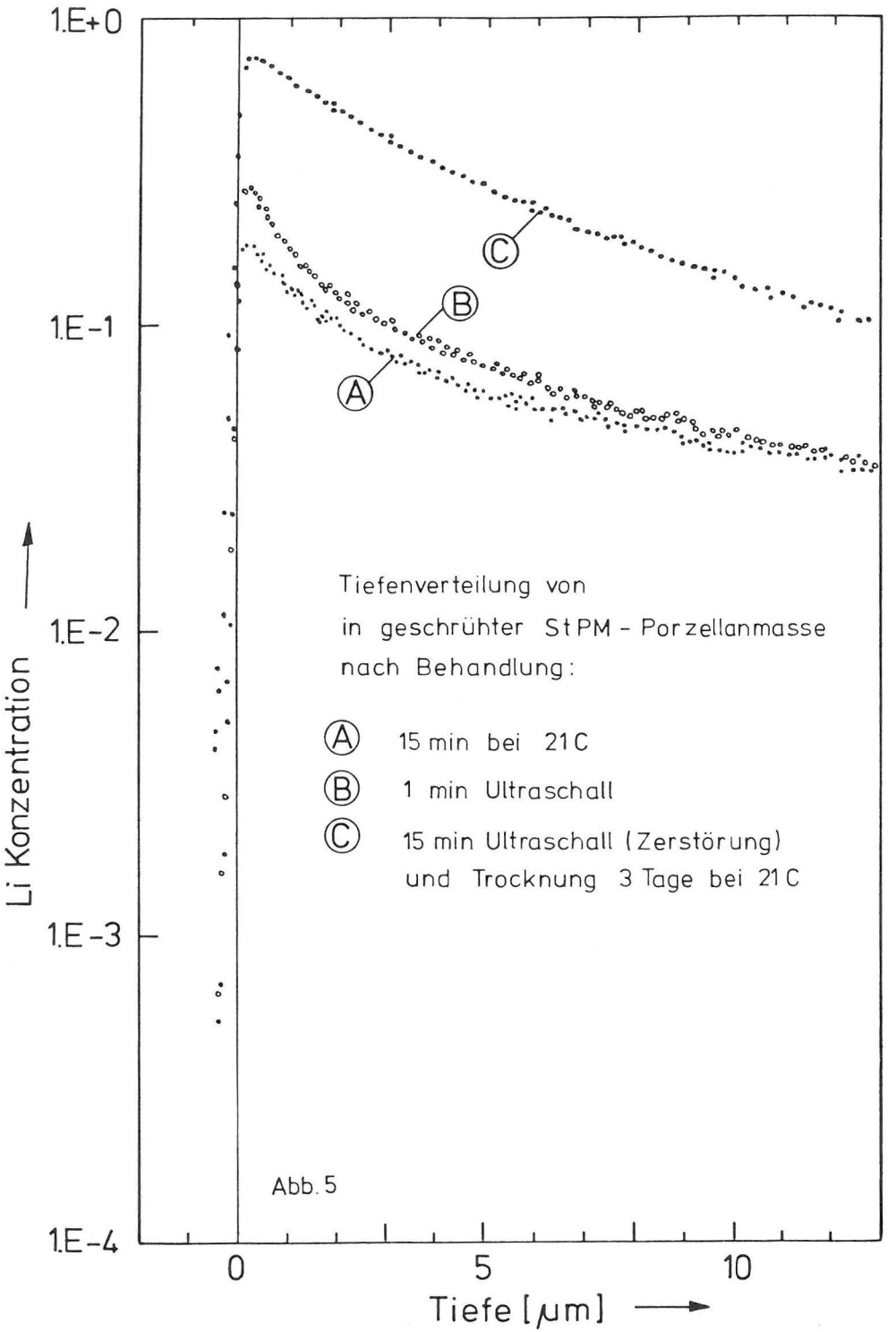

1.E+0
1.E-1
1.E-2
1.E-3
1.E-4
Li Konzentration
0
5
10
Tiefe [µm]
C
B
A
Tiefenverteilung von
in geschrühter StPM - Porzellanmasse
nach Behandlung:
A 15 min bei 21 C
B 1 min Ultraschall
C 15 min Ultraschall (Zerstörung)
und Trocknung 3 Tage bei 21 C

Abb. 5

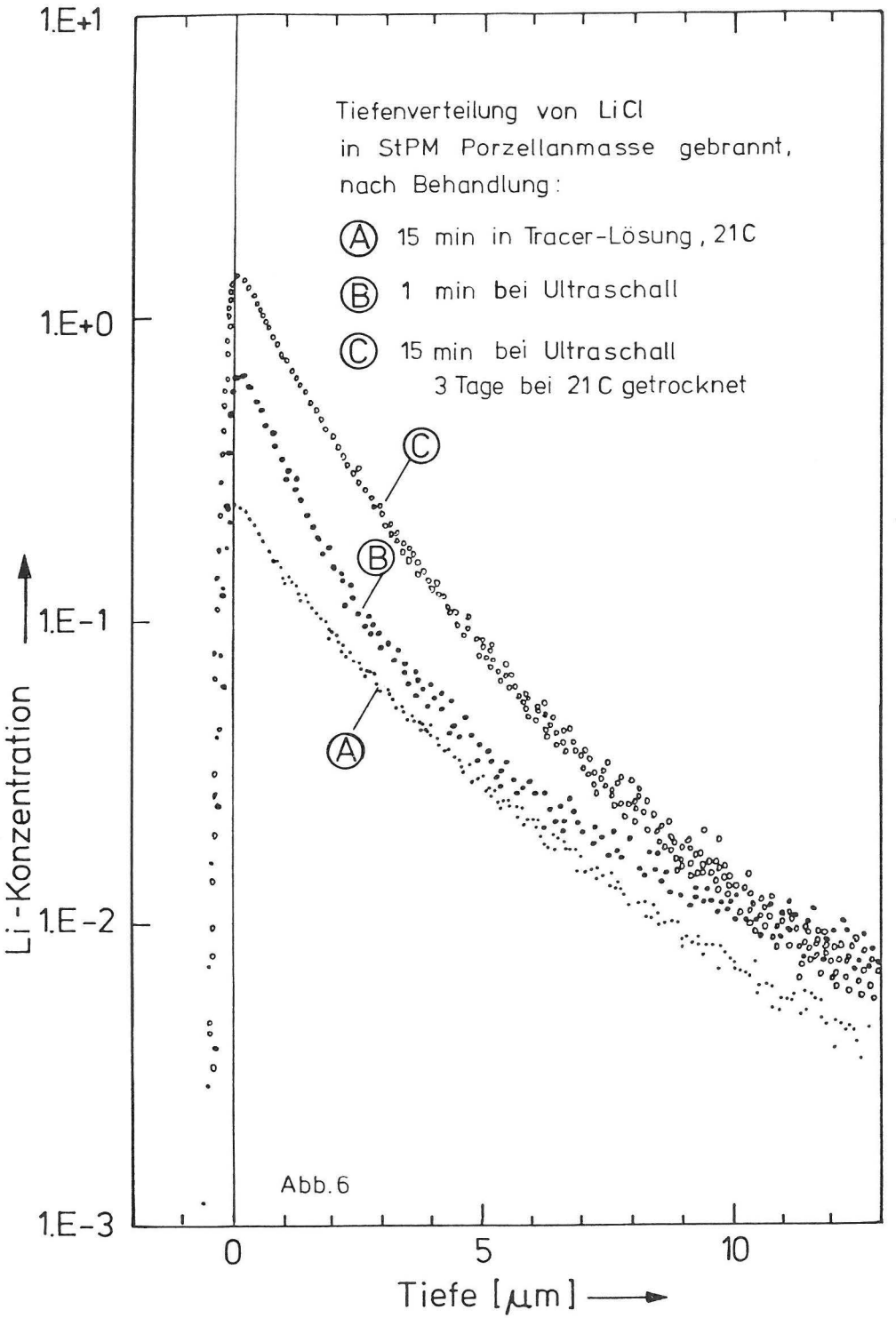
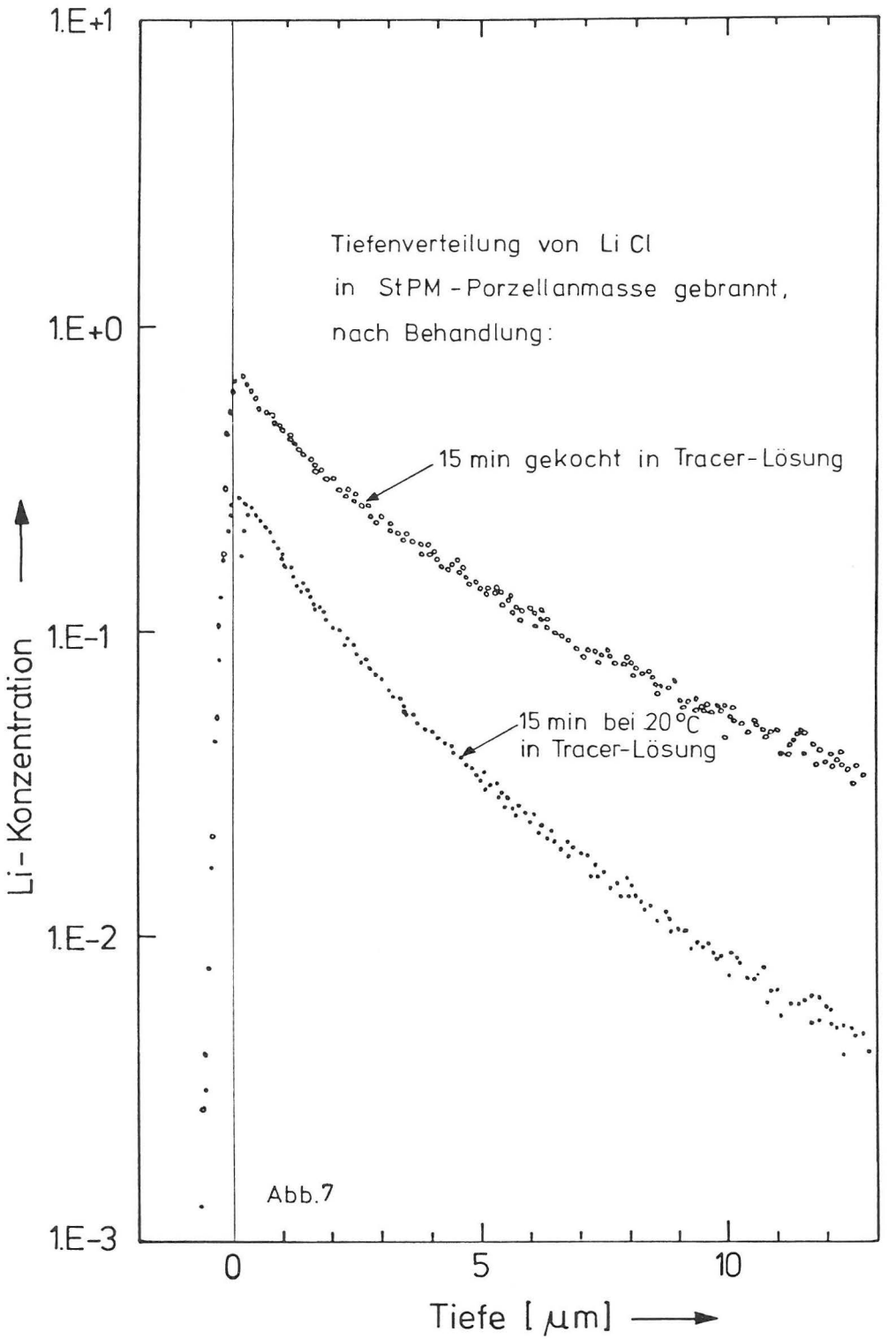

Tiefenverteilung von LiCl
in StPM Porzellanmasse gebrannt,
nach Behandlung:
A 15 min in Tracer-Lösung, 21C
B 1 min bei Ultraschall
C 15 min bei Ultraschall
3 Tage bei 21C getrocknet
1.E+1
1.E+0
1.E-1
1.E-2
1.E-3
Li-Konzentration
0
5
10
Tiefe [µm]

Abb. 6


1.E+1
1.E+0
1.E-1
1.E-2
1.E-3
Li - Konzentration
Tiefenverteilung von Li Cl
in StPM - Porzellanmasse gebrannt,
nach Behandlung:
15 min gekocht in Tracer-Lösung
15 min bei 20 °C
in Tracer-Lösung
Abb.7
0
5
10
Tiefe [µm]