

Erforschung und Sicherung eines geeigneten Prozesses zur Charakterisierung von MVA- Rostaschen mit REM/EDX

Masterarbeit im Studiengang Wirtschaftsingenieurwesen an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der
Universität Augsburg

Verfasst von: Niklas Alexander Diller (Matr.-Nr: 1479702)
Vorgelegt zum: 19.08.2024
Verfasst am: Institut für Materials Resource Management
Lehrstuhl für Resource and Chemical Engineering

Erstgutachter: Prof. Dr. Daniel Vollprecht

Abstract

Rostasche aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) ist ein sehr heterogenes Material, das aus einer Vielzahl an Elementen und Phasen besteht. Zur Untersuchung gibt es verschiedene Analyseverfahren und Analysegeräte, z.B. eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) an einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Im Rahmen des ingenieurwissenschaftlichen Praktikums an der Universität Augsburg haben Studentinnen und Studenten die Möglichkeit, mit diesem Analyseverfahren Versuche an Partikeln elektrodynamisch fragmentierter Rostasche durchzuführen. Bei der Auswertung der Messergebnisse wurde wiederholt ein zu hoher Sauerstoffwert festgestellt, dessen Ursache bislang nicht identifiziert werden konnte. Verschiedene Vergleichsversuche konnten keinen konkreten Auslöser für diese finden, Hydratwasser als Grund aber ausschließen. Im Rahmen der Untersuchungen wurden Optimierungspotenziale an verschiedenen Schritten des Verfahrensprozesses aufgezeigt; zudem konnten Abweichungen zwischen den Analyseergebnissen zweier Computerprogramme am REM des MRM (Institut für Materials Resource Management) sowie zwischen diesem und dem REM des IfP (Institut für Physik) festgestellt werden. Auch für diese Diskrepanzen konnte jedoch kein konkreter Auslöser identifiziert werden.

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Betreuer, Samuel Griza, der mir in fachlichen Fragen jederzeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist und mitverantwortlich für die Ausschreibung des Themas war. Ebenso möchte ich Prof. Dr. Daniel Vollprecht danken, an dessen Lehrstuhl ich in kollegialem Umfeld meine Masterarbeit anfertigen durfte.

Auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts, die mir während der letzten Monate geholfen haben, möchte ich herzlich danken. Spezieller Dank geht an Dr. Sebastian Pentz, der mir sowohl die Messungen am Institut für Physik ermöglicht hat, aber auch eine großartige Inspirations- und Motivationsquelle war.

Meinen Großeltern, Hildegard und Karl-Hans, Eltern, Angelika und Elmar, und meinem Bruder Christian danke ich für die andauernde Unterstützung im Hintergrund. Auch meinen Freundinnen und Freunden, allen voran aus dem Fecht-Club Augsburg, möchte ich herzlich für die mentale Unterstützung danken – egal ob unbewusst oder bewusst.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen zu MVA-Rostaschen.....	3
2.1 Gesetzliche Grundlagen	3
2.2 Prozessweg von MVA-Rostaschen	5
2.3 Stoffliche Zusammensetzung von MVA-Rostasche	8
2.4 Elektrodynamische Fragmentierung	11
3 Material, Versuche und Methoden	14
3.1 Vorgegebener Versuchsablauf	14
3.1.1 Ausgangsmaterial	14
3.1.2 Probenpräparation.....	15
3.2 Durchgeführte Versuche	16
3.2.1 Verifikation der bisherigen abweichenden Ergebnisse.....	17
3.2.2 Vergleich der Einbettharze	19
3.2.3 Untersuchung des Einflusses des Sputterns.....	21
3.2.4 Trocknung mit Exsikkator und Umluftofen	23
3.2.5 Röntgendiffraktometrische und simultane thermische Analyse	23
3.2.6 Vergleich von Nassschliff und Trockenschliff.....	24
3.2.7 Vergleich der REM-Mikroskope	25
3.2.8 Vergleich der REM-Auswertungsprogramme des <i>Prisma E</i>	25
3.2.9 Vergleich der EDX-Messdauer	26
3.3 Analysemethoden.....	26
3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie	26
3.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)	29
3.3.3 Simultane thermische Analyse (STA) mit Gaschromatografie (GC)	30

3.3.4	Sonstige Methoden zur Probenpräparation.....	31
4	Ergebnisse	34
4.1	Verifikation der bisherigen abweichenden Ergebnisse	34
4.2	Vergleich der Einbettharze.....	38
4.3	Untersuchung des Einflusses des Sputterns	38
4.4	Trocknung mit Exsikkator und Umluftofen	41
4.5	Röntgendiffraktometrie und simultane thermische Analyse	42
4.6	Vergleich Nassschliff zu Trockenschliff.....	43
4.7	Vergleich der REM-Mikroskope.....	44
4.8	Vergleich der REM-Auswertungsprogramme des <i>Prisma E</i>	45
4.9	Vergleich der EDX-Messdauer	46
5	Diskussion.....	48
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	55
	Literaturverzeichnis.....	I
	Anhang: Atomprozent-Verrechnungstabellen.....	VI

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Größenvergleich des GPGP (<i>The Ocean Cleanup 2024</i>)	1
Abb. 2: Abfallpyramide nach dem KrWG (<i>Packiro GmbH 2023</i>)	4
Abb. 3: Zeitreihe der Abfallbilanz in Deutschland. Eigene Darstellung basierend auf Daten des statistischen Bundesamtes (<i>Statistisches Bundesamt</i>).....	5
Abb. 4: Schematische Darstellung einer MVA (<i>Rheinbraun Brennstoff 2024, angepasst</i>) 6	
Abb. 5: Sichtbarer Unterschied zwischen nass (links) und trocken (rechts) ausgetragener Metallfraktion (<i>Bourtsalas 2015</i>).....	7
Abb. 6: Überblick über die in MVA-Rostasche (hier als MVA-Schlacke bezeichnet) enthaltenen Stofffraktionen (<i>Seifert et al. 2013</i>).....	8
Abb. 7: Lichtmikroskopaufnahme in 100- (links oben) und 500-facher (rechts oben) Vergrößerung sowie einer kombinierten REM / EDX-Aufnahme unten eines angeschliffenen Rostasche-Partikels	9
Abb. 8: Schematische Darstellung von Durchschlagsspannungskurven von Wasser und einem beispielhaften Festkörper (<i>Pestalozzi 2020</i>).....	12
Abb. 9: Entstehung des Plasmakanals im elektrischen Feld (links), EDF-Fragmentierung eines Festkörpers (rechts) (<i>Pestalozzi 2020, angepasst</i>)	12
Abb. 10: Versuchsablauf im ingenieurwissenschaftlichen Praktikum	14
Abb. 11: Unsortiertes Ausgangsmaterial.....	14
Abb. 12: Vorhandene ferromagnetische Partikel konnten mit einem Permanentmagnet (rechts) nachgewiesen werden	15
Abb. 13: Entformprozess der <i>Struers FixiForm</i>	15
Abb. 14: Sortierte Partikel nach Fraktionen: Metalle (links), Mineralik (mittig), Glas (rechts).....	17
Abb. 15: Häufigste in der Mineralikfraktion vorkommende Partikel (Erscheinungsbild weiß bis grau-weiß, rötlich, schwarz-weiß und grau)	18
Abb. 16: Häufigste in der Mineralikfraktion vorkommende Partikel (Erscheinungsbild weiß bis grau-weiß, rötlich, schwarz-weiß und grau)	18
Abb. 17: Koaxiallicht-Mikroskopaufnahme der geschliffenen Oberfläche von Probe 11 20	
Abb. 18: Sputtervorgang an Proben 10 und 11. Am rechten Probenkörper ist das angebrachte Kupfer-Klebeband zu erkennen	21

Abb. 19: Besputterte Proben auf Probenpilzen (links oben: Probe 10, rechts oben Probe 11 mit Kupfer-Klebebändern; v.l.n.r. Probe 3, 5, 7 mit Kohlenstoff-Klebebändern und Leitsilber). Durch die Sputterschicht erschienen alle Partikel in einem gräulichen Farbton	22
Abb. 20: Probe 8 (links) und Probe 9 (rechts).....	22
Abb. 21: Diffraktometer-Probe	23
Abb. 22: BSE-Aufnahme des <i>Merlin 450</i> . Rot: Erfasster Bereich des <i>Prisma E</i> , hellblau: Ausgewählter Teilbereich	25
Abb. 23: Schematische Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (<i>Michler 2019</i>)	27
Abb. 24: Wechselwirkungsvolumen und durch Wechselwirkungen entstehende Quanten (<i>Gronwald und Kronseder</i>)	27
Abb. 25: Schematisches Entstehungsprinzip von elementcharakteristischer Röntgenstrahlung (<i>Fels Werkstoffanalytik</i>).....	28
Abb. 26: <i>Thermo Fisher Scientific Prisma E</i> REM am MRM-Institut	28
Abb. 27: Schematische Funktionsweise der XRD-Analyse (<i>Khan et al. 2020</i>).....	29
Abb. 28: <i>Huber Diffraktionstechnik Pulverdiffraktometer G670</i> am MRM-Institut	30
Abb. 29: Schematische Funktionsweise eines STA-Messgeräts (<i>Arvelakis et al. 2004</i>) ..	31
Abb. 30: <i>STA 449 F3 Jupiter</i> von <i>Struers</i> (rechts), gekoppelt mit dem Gaschromatografen <i>7890A</i> von <i>Agilent Technologies</i> (links)	31
Abb. 31: <i>Struers</i> Schleifmaschine <i>Tegramin 25</i>	32
Abb. 32: Sputtergerät <i>Q150V Sputter Coater Evaporator</i> von <i>Quorum</i>	33
Abb. 33: Die überlagerten Element-Maps (oben) sowie ausgewählter Element-Maps einzeln (unten) des rötlichen Partikels von Probe 10 weisen auf hohe stoffliche Heterogenität hin.....	35
Abb. 34: Export der EDX-Maps nur mit weißer Einfärbung (links: SE-Bild, rechts: Kohlenstoff-Map).....	36
Abb. 35: Sichtbarer Intensitätsgradient (Farbintensität nimmt von rechts oben nach links unten ab) eine Element-Map (Blau: Si, Gelb: Al, Grün: O, Rot: Na, Pink: C)	36
Abb. 36: „White-Out“ durch elektrostatische Aufladung der Probe im REM	39
Abb. 37: Probenkörper ohne (links) und mit Kupferklebeband (rechts).....	39

Abb. 38: EDX-Maps von Probe 8 (Helligkeiten normalisiert). Erste Reihe: Eindeutig zuordenbare Elemente. Zweite Reihe: Elemente der Calcium-Alumosilikate; Ca ist dabei nicht überall vertreten (vgl. Buchstabe A). Dritte Reihe: In Spuren vorkommende (Erd-) Alkalielemente. Cr, Ti, Fe, S, Cl lagen unterhalb der empirischen 0,1 at.-% Messwertgrenze und wurden deshalb hier nicht aufgeführt.....	40
Abb. 39: Spektrum des untersuchten Bereichs von Probe 8. Rechts oben: EDX-Ergebnisse in Atomprozent.....	41
Abb. 40: Diffraktogramm eines weißen Partikels von Probe 3.....	42
Abb. 41: Diagramm der STA-Ergebnisse (Grün: Masse der Probe; hellblau: H ₂ O-Ausgasung; türkis: CO ₂ -Ausgasung).....	43
Abb. 42: Mit Probenabtrag (weiß) zugesetztes Schleifpapier (mittig: Geschliffener Probenkörper).....	44
Abb. 43: Kurze Messdauer (3 min, links) vs. lange Messdauer (30 min, rechts) von Probe 11 (Grün: O, Hellblau: Al, Gelb: Si, Rosa: Ca)	46
Abb. 44: Kurze Messdauer (3 min, links) vs. lange Messdauer (30 min, rechts) von Probe 10 (Dunkelblau: O, Orange: Si, Rot: C, Blau: Al, Türkis: Ca)	47
Abb. 45: Natrium (links; 0,5 at.-%) wird über die gesamte Messfläche detektiert, genauso wie Platin (rechts; 0,1 at.-%), was gleichmäßig über die Oberfläche gesputtert wurde. Aufnahme des <i>Zeiss Merlin</i> von Probe 10, rötliches Partikel	48
Abb. 46: Vergleich von Lichtmikroskop-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen mit einer EDX-Aufnahme. Die schwarzen Partikel sind als Fe-Cr-Teilchen ersichtlich; in den Poren liegt C vor („A“); die weißen Bereiche („B“) sind Si	49
Abb. 47: SE-Aufnahme des <i>Prisma E</i> . Rotes Rechteck: Aufgenommener Bereich des <i>Merlin 450</i> ; hellblaues Rechteck: Die Überschneidung als zur Analyse gemessener Teilbereich.....	50

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht über Mengenverhältnisse der Fraktionen verschiedener Quellen.....	10
Tab. 2: Übersicht häufig vorkommender Phasen in der Mineralikfraktion.....	11
Tab. 3: Übersicht über die erstellten und gemessenen Proben.....	17
Tab. 4: Übersicht über für diese Arbeit meistgenutzte Schleifparameter. Schritt 0 dient zum Planschliff der Probenrückseite. Corotation ist die zum Schleiftisch gegensätzliche Rotation des Probenhalters.....	33
Tab. 5: Matrix mit Anwesenheiten verschiedener Elemente im gleichen gemessenen Bereich	34
Tab. 6: Beispielhafte gemessene EDX-Werte ausgewählter Elemente früher Proben.....	37
Tab. 7: EDX-Messwerte ausgewählter Partikel von Probe 10 und 11. Die Elementkürzel stehen für die jeweiligen Oxidverbindungen (Si: SiO ₂ , Al: Al ₂ O ₃ , Ca: CaO, Na: Na ₂ O, Mg: MgO, K: K ₂ O).....	37
Tab. 8: Vergleich EDX-Messwerte (O und C) von schwarz-weißen Partikeln der Probe 3 (Acrylharz) und Probe 5 (Epoxidharz).....	38
Tab. 9: EDX-Ergebnisse der Atomprozente für Probe 3 und 5 nach Trockenverfahren (Messgerät: <i>Prisma E</i>). Unten: Verrechnung der Atomprozente (vgl. Kapitel 4.1).....	41
Tab. 10: Durchschnittliche Standardabweichungen zwischen gemessenen Elementen zweier vergleichbarer Bereiche sowie gesondert für Sauerstoff.....	43
Tab. 11: Vergleich der Standardabweichungen zwischen dem <i>Thermo Fisher</i> Programm und dem <i>AZtec</i> Programm.....	45
Tab. 12 Vergleich der Standardabweichungen zwischen dem <i>Pathfinder</i> Programm und dem <i>AZtec</i> Programm.....	45
Tab. 13: Vergleich der Standardabweichungen zwischen dem <i>Thermo Fisher</i> Programm und dem <i>Pathfinder</i> Programm.....	46
Tab. 14: EDX-Ergebnisse (3 min und 30 min Messung, Probe 11).....	47
Tab. 15: EDX-Ergebnisse (3 min und 30 min Messung, Probe 10).....	47

Abkürzungsverzeichnis

BSE	Backscattered Electrons (Rückstreuelektronen)
DepV	Deponieverordnung
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenz-Kalorimetrie)
EBV	Ersatzbaustoffverordnung
EDF	Elektrodynamische Fragmentierung
EDX	Energy Dispersive X-Ray [Analysis] (Energiedispersive Röntgenanalyse)
EHF	Elektrohydraulische Fragmentierung
GPGP	Great Pacific Garbage Patch
HSE	Hochspannungsentladung
ITAD	Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e.V.
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
MVA	Müllverbrennungsanlage
PXRD	Powder X-Ray Diffraction (Pulver-Röntgendiffraktometrie)
SE	Secondary Electrons (Sekundäre Elektronen)
STA	Simultane Thermische Analyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WDX	Wave Length Dispersive X-Ray [Analysis] (Wellenlängendispersive Röntgenanalyse)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenstrahlbeugung)

1 Einleitung

Charles J. Moore erlangte seine Bekanntheit in erster Linie durch Erfolge im Segelschiff-Rennfahren. Den entscheidenden Beitrag zu seiner öffentlichen Wahrnehmung leistete jedoch seine Entdeckung, die er während einer Rückfahrt von Hawaii nach Amerika durch den Nordpazifik im Jahr 1997 machte:

„[...] as I gazed from the deck at the surface of what ought to have been a pristine ocean, I was confronted, as far as the eye could see, with the sight of plastic. It seemed unbelievable, but I never found a clear spot. [...]”

(National Geographic 2024)

Die Bezeichnung „Great Pacific Garbage Patch“ (zu Deutsch: Großer – nicht großartiger – pazifischer Müllstrudel) oder kurz „GPGP“ hat sich seitdem als Name für dieses Gebiet schwimmenden Mülls etabliert.

Der Großteil des Mülls besteht aus Plastik, welches an oder knapp unter der Meeresoberfläche schwimmt. Da dieser nicht biologisch abbaubar ist (lediglich möglicher Zerfall zu

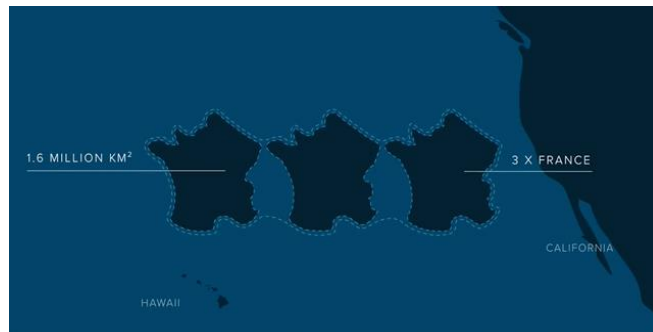


Abb. 1: Größenvergleich des GPGP (*The Ocean Cleanup 2024*)

Mikroplastik) sowie der Lage jenseits nationaler Hoheitsgebiete, akkumuliert sich der Müll seit Jahrzehnten in besorgniserregendem Maße. Die Größe des GPGP wird auf mindestens 1,6 Millionen km² geschätzt, was einer Fläche entspricht, die dreimal so groß ist wie Frankreich (vgl. Abb. 1) und ein Masse von mindestens 79 000 t besitzt (*Lebreton et al. 2018*).

Diese beeindruckende Zahl wird jedoch von Schätzungen in den Schatten gestellt, die davon ausgehen, dass dies nur etwa 30 % der Gesamtmasse entspricht – 70 % des Mülls (ca. 180 000 t) im Meer sinkt demnach auf den Meeresgrund (*The Ocean Cleanup 2024*).

Während in diesem Fall die Materialklasse (Polymere) bekannt ist, besteht Abfall selbstverständlich aus einer Vielzahl weiterer Stoffe. Durch die in Deutschland vorgeschriebene Verbrennung von Abfall in Müllverbrennungsanlagen („MVA“) entstehen u.a. Schlacke sowie verschiedene Arten von Aschen. Deren Bestandteile und Zusammensetzung variiert in Abhängigkeit vieler unterschiedlicher Parameter und kann durch eine Reihe an Analysemethoden untersucht und charakterisiert werden. In Kapitel 2 wird neben einigen abfalltechnischen Grundlagen auf den Prozessweg von Abfall zu MVA-(Rost-)Asche sowie weitere theoretische Grundlagen eingegangen.

Im Rahmen des ingenieurwissenschaftlichen Praktikums an der Universität Augsburg besteht für Studentinnen und Studenten am Institut für Materials Resource Management die Möglichkeit, einen Einblick in die Nutzung derartiger Analysemethoden erlangen und so wertvolle Erfahrungen im labortechnischen Umgang mit Materialien zu sammeln. Der bisher genutzte Versuchsablauf zur Charakterisierung von Rostasche, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche sowie dabei genutzte Analysemethoden werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Alle Versuche galten dabei der Beantwortung folgender Forschungsfragen, die aufgrund von von den Erwartungen abweichenden Messwerten bisheriger Versuche aufkamen:

a. Was ist der Grund für die erhöhten Sauerstoffwerte bei der Analyse mit REM/EDX?

Des Weiteren sollten Optimierungsmöglichkeiten und Änderungen am bisherigen Versuchsablauf vorgeschlagen werden, die dieses Problem umgehen:

b. Wie sieht ein optimierter Versuchsablauf aus, der insbesondere das Problem der zu hohen Sauerstoffwerte eliminiert?

In Kapitel 4 werden die gewonnenen Ergebnisse der Versuche vorgestellt; die anschließende Diskussion der erhaltenen Werte nach der Versuchsauswertung ist Gegenstand von Kapitel 5. In der Zusammenfassung (Kapitel 6) werden die wichtigsten gezogenen Schlüsse kompakt aufgezeigt, abschließend bewertet ob die Forschungsfragen zufriedenstellend beantwortet werden konnten und Anknüpfungspunkte für auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauende Forschung aufgezeigt.

2 Theoretische Grundlagen zu MVA-Rostaschen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick sowohl über allgemeine (gesetzliche) Regelungen zur Abfallwirtschaft in Deutschland, geht anschließend auf Rostasche im Spezifischen und die Besonderheit der elektrodynamischen Fragmentierung des zur Verfügung gestandenen Ausgangsmaterials ein.

2.1 Gesetzliche Grundlagen

Die Anzahl der Gesetze, Verordnungen und Vorschriften, die sich mit dem Thema Abfall beschäftigen, ist beträchtlich. Allein in Deutschland ergibt eine kurze Suche des Stichworts Abfall in Gesetzestexten über 200 Treffer (*Gesetze im Internet - Volltextsuche 2024*). Ziel dieser Arbeit ist es nicht, diese tiefergehend zu behandeln; jedoch ist ein gewisser Überblick über die Einordnung von Abfall, Abfallarten und Co. Basis für ein fundiertes Hintergrundwissen, über welches der Leser verfügen sollte.

Die Mengen an Abfall sind dabei keineswegs unerheblich: Seit einem Jahrzehnt fallen in Deutschland ca. 400 Mio. Tonnen Abfall an (*Umweltbundesamt 2023*), wobei die Tendenz seit 2018 leicht rückläufig ist und 2022 erstmals seit 2013 weniger als 400 Mio. Tonnen angefallen sind (*Statistisches Bundesamt 03.06.2024*).

Im Jahr 2020 initiierte die EU den "European Green Deal", einen Aktionsplan für ihre Mitglieder, der eine Stärkung der Kreislaufwirtschaft auf globaler Ebene und eine Verringerung des Abfallaufkommens zum Ziel hatte. In Deutschland existiert zum ähnlichen Zweck seit 2012 ein kontinuierlich erneuertes Gesetz – das Kreislaufwirtschaftsgesetz, kurz KrWG oder offiziell „Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen“, welches eine tragende Säule für die Umsetzung des European Green Deal in Deutschland ist.

Kernelement ist die sog. „Abfallhierarchie“ (§6 KrWG), in der die Maßnahmen zur Vermeidung und Bewirtschaftung von Abfall ihrem Rang nach geordnet werden (die Maßnahme mit geringstem Schadenspotenzial für Mensch und Umwelt ist jeweils vorrangig anzuwenden). Einen Überblick gibt Abbildung 2 (umseitig): Wenn möglich, soll Vermeidung von Abfall an erster Stelle stehen und den mengenmäßig größten Anteil ausmachen; Abfallbeseitigung (Deponierung) dem gegenüber lediglich als „allerletzte Maßnahme“ genutzt werden.

Je nach Perspektive wird Stufe 3 (Recycling) auch als stoffliche Verwertung beschrieben, während Stufe 4 auch als energetische Verwertung bezeichnet werden kann. Einrichtungen

zur dementsprechenden Müllbehandlung gibt es laut Gesetzestext nur für Stufe 4 (Müllverbrennungsanlagen) und Stufe 5 (Deponien laut Deponieverordnung, DepV).

Dabei werden aus MVA ausgetragene Aschen oftmals deponiert; sie können aber auch anderen Verwendungen zugeführt werden und z.B. als Ersatzbaustoffe (nach der Ersatzbaustoffverordnung, EBV) im Bau von Häusern oder Straßendecken verwendet

werden, soweit sie zusätzliche Grenzwerte einhalten und anteilig nur bis ca. 50 Vol.-% beigemischt werden (*van der Wegen et al. 2013*). Unbehandelter Müll darf seit dem Jahr 2005 laut Gesetz in Deutschland generell nicht deponiert werden (§6 Abs. 1 DepV).

Eine thermische Behandlung von Abfall erfüllt daher u.a. den Zweck, regulatorische Vorgaben zu erfüllen; aber auch eine Gewichts- und Volumenreduktion wird dadurch erreicht: Durch Müllverbrennung sinkt das Gewicht von Abfall um 65-75 %; das Volumen um bis zu 90 % (*Euler; Zhang et al. 2021*). Vor dem Hintergrund endlicher Deponiekapazitäten, Gefahrenpotenziale von Deponiestätten (Entstehung von Methangas, Leckagen, Verlust an Wertstoffen für die Industrie (*Tribaudino et al. 2023*)) sowie steigender Deponiepreise aufgrund zunehmend strengerer Vorgaben ist eine möglichst geringe Menge zu deponierenden Materials also in mehrfacher Hinsicht erstrebenswert. Von den eingangs eingeführten 400 Mio. Tonnen Abfall wurden 2022 ca. 65 Mio. Tonnen auf ungefähr 1000 Deponien verteilt gelagert, was einer Deponiequote von 16 % des Gesamtabfalls entspricht (*Statistisches Bundesamt 03.06.2024*). Die Entwicklung dieser Zahlen ist in Abbildung 3 (umseitig) dargestellt.

Der Großteil des deponierten Materials besteht aus Aschen aus MVA. Die Relevanz einer Erhebung und Analyse von Informationen über dessen Zusammensetzung wurde bereits in Studien zum thermischen Verhalten von Mülldeponien aufgezeigt (*Speiser 2001; Klein 2002*).



Abb. 2: Abfallpyramide nach dem KrWG (Packiro GmbH 2023)

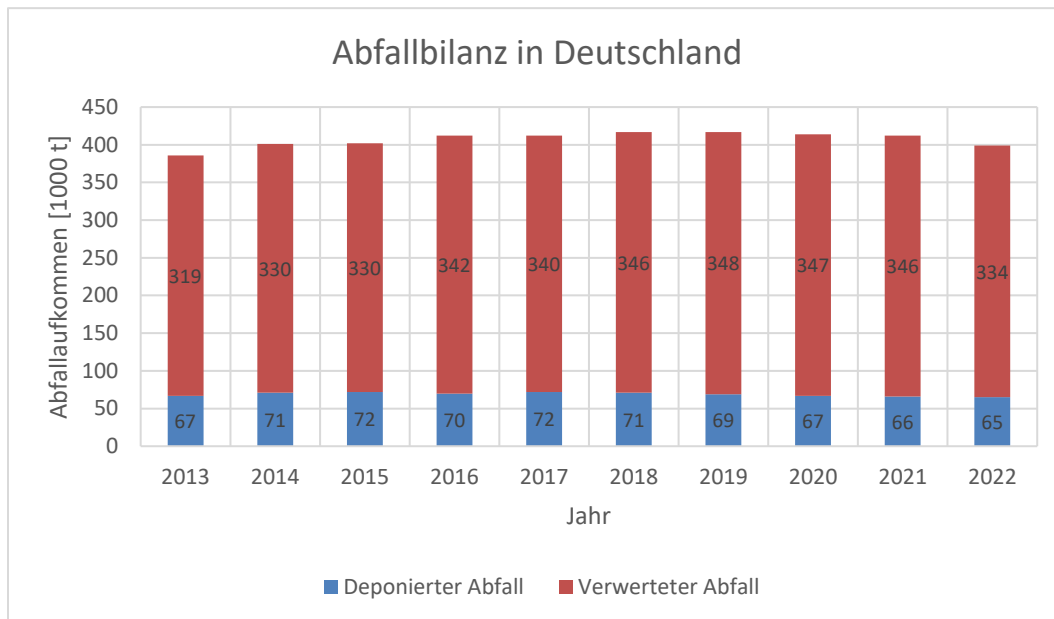


Abb. 3: Zeitreihe der Abfallbilanz in Deutschland. Eigene Darstellung basierend auf Daten des statistischen Bundesamtes (*Statistisches Bundesamt*)

Dabei ist der Entstehungsweg von Rostaschen, die ihrerseits einen Großteil der ausgetragenen Masse aus MVA ausmachen, entscheidend für deren Zusammensetzung. Im nächsten Kapitel wird deshalb der Prozess von Abfall zu Rostasche näher erläutert.

2.2 Prozessweg von MVA-Rostaschen

Die ITAD (Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen) verzeichnet in Deutschland mehr als 90 „Thermische Abfallbehandlungsanlagen“ (*ITAD 2024b*). Die Verbrennung einer Tonne Abfall führt zur Entstehung von 200-300 kg Schlacke (*ITAD 2024a*). Oft werden die Bezeichnungen dabei „Schlacke“ und „Rostasche“ synonym verwendet. Im Allgemeinen sind Rostaschen die nicht brennbaren Rückstände der Rostfeuerung, während gesinterte oder wiedererstartete Schmelzprodukte als Schlacke bezeichnet werden. Schlacke kann also Rostasche, aber auch weitere „Verbackungen“ wie Gläser, Metalle usw. enthalten.

Der Prozess, der in einer MVA abläuft, ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. In der Regel lässt er sich in folgende Schritte unterteilen:

- **Anlieferung:** Der Abfall wird in der Anlage angeliefert und in einem sog. Müllbunker zwischengelagert.
- **Verfeuerung:** Hier wird der zwischengelagerte Abfall meist manuell per Greifkran und Aufgabetrichter auf einen Feuerungsrost gegeben, auf dem er im Verbrennungsofen verschiedene Feuerungszonen durchläuft. Der Rost ist i.d.R. so geneigt, dass die entstandene Asche zum einen Ende herabfällt.

- Entschlacker: Der Ort am Ende des Rostes, wo Rostasche und Schlacke aus dem Ofen ausgetragen wird. Das erfolgt entweder über ein Wasserbecken (Nassaustrag) oder an der Luft (Trockenausstrag).
- Rauchgasreinigung: Um Schadstoffe und Flugasche aus der Abgasluft zu entfernen, können noch mehrere Staubabscheider, -filter und -wäscher angeschlossen werden.

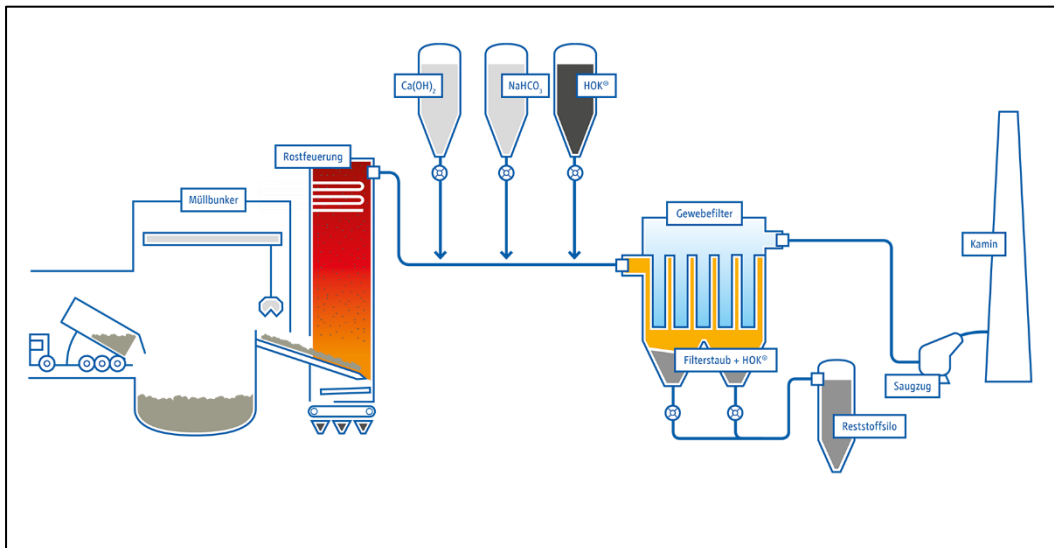


Abb. 4: Schematische Darstellung einer MVA (Rheinbraun Brennstoff 2024, angepasst)

Die konkrete Ausgestaltung der einzelnen Anlagenteile variiert von MVA zu MVA und richtet sich u.a. nach lokalen Gegebenheiten (z.B. Existenz von vor Ort implementierten Recyclingkonzepten für Wertstoffe („Gelber Sack“), Alter der Anlage, usw.).

Eine Gemeinsamkeit aller MVA ist jedoch, dass in Abhängigkeit von der Luftzufuhr, der Verweildauer sowie der Ofenarchitektur in der Verbrennungszone Temperaturen zwischen 850 °C und 1200 °C erreicht werden (Enercity 2021). Diese hohen Temperaturen werden u. a. deshalb gefahren, da die Selbstentzündungstemperatur von Abfall bei 850 °C liegt und so ein noch besserer Verbrennungsgrad erreicht werden kann (swb).

In der EU weit verbreitet ist der Nassaustrag, bei dem die Rostasche durch Untertauchen im Wasserbad aus dem Ofen ausgetragen wird. Das bietet verschiedene Vorteile: Neben der Abkühlung (Abschreckung) bleibt der Ofen durch die Wasserkante luftdicht abgeschlossen, und auch die Staubbildung wird minimiert.

Im Wasser finden außerdem schon verschiedene physikalisch-chemische Prozesse statt (Zementierung bzw. Karbonatisierung, Hydratisierung, Sulfatisierung, Aushärtung und Agglomeration der Partikel, Salz- bildung, Korrosion von Metallen, Sinken des pH-Wertes, ...), die die



Abb. 5: Sichtbarer Unterschied zwischen nass (links) und trocken (rechts) ausgetragener Metallfraktion (Bourtsalas 2015)

Morphologie der Rostasche stark beeinflussen und verändern können (Inkaew *et al.* 2016). Vereinzelt wird auch von weiteren auffälligen Beobachtungen berichtet, wie z.B. eine Zersplitterung der einzelnen Partikel durch die Abschreckung, welche nur bei Nassaustrag auftritt (Saffarzadeh *et al.* 2006). Der optische Unterschied ist in Abb. 5 dargestellt.

Dem gegenüber steht die weit weniger verbreitete (im Jahr 2015 nur von sechs japanischen und zwei schweizerischen MVA genutzte) Methode des Trockenausstrags, die nach momentanem Stand der Forschung v.a. eine größere Rückgewinnungsquote von Eisen- und NE-Metallen ermöglicht, da hierbei Einschlüsse in Schlackematrix, chemische Umwandlungsprozesse von Metallen in Wasser sowie mineralische Anhaftungen („Verbackungen“) nicht eintreten. Da hierbei auch kaum Wasser beteiligt ist, sinkt das Gewicht der Rostasche nochmals um 10 – 20 % (Bourtsalas 2015).

Nachteile sind dabei i.d.R. ein höherer anlagentechnischer Aufwand und damit verbundene Mehrkosten (insb. bei Nachrüstung in bestehenden MVA), sowie eine deutlich stärkere (Fein-) Staubentwicklung, der begegnet werden muss, um Emissionsgrenzwerte für das Rauch-/Abgas einzuhalten.

Im Anschluss an den Austrag wird die Rostasche gelagert, um weitere chemische Reaktionen gefahrlos zu ermöglichen. Das ist nötig, da diese sich nach den hohen Verbrennungstemperaturen und dem heterogenem Abfall-Input noch in einem thermodynamisch instabilen Zustand befindet und somit eine hohe Reaktionsfreudigkeit aufweist. Dies erfolgt in erster Linie durch Karbonatisierung, also Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre, was auch zu einer pH-Wert-Senkung führt (Wei *et al.* 2011; Bayuseno und Schmahl 2010). Weitere ablaufende Prozesse sind u.a. die Hydrierung von Mineralphasen und Sorption von Schwermetallen in der Schlackematrix. Insgesamt ist nach einer Lagerungszeit von 6 – 20 Wochen von einer ausreichenden chemischen Stabilität für die Deponierung auszugehen (Bourtsalas 2015), wobei die Alterung durch kontinuierliche Durchlüftung, lockere, nicht zu hohe Schüttungen und permanente Befeuchtung positiv beeinflusst werden kann (Beck und Kröger 2005).

Ist nach der Lagerung eine Weiterverwendung vorgesehen oder eine Vorbereitung zur Beseitigung (Deponierung) nötig, sind im Anschluss verschiedene Schritte der Aufbereitung erforderlich (vgl. Kapitel 2.4).

Die Anzahl von Stoffen, die in diesem Output von MVAs enthalten sein können, ist zahlreich und deren Art sehr divers. Das folgende Kapitel soll deshalb einen Überblick über die Zusammensetzung von Rostasche geben.

2.3 Stoffliche Zusammensetzung von MVA-Rostasche

Makroskopisch lassen sich die Bestandteile von MVA-Rostasche anhand ihrer physikalischen Eigenschaften und Beschaffenheit in fünf übergeordnete Fraktionen unterteilen (wobei die Korngröße hierbei keine Relevanz hat). Diese sind: Steine & Mineralik, Glas, Eisenmetalle (Fe-Metalle), Nichteisenmetalle (NE-Metalle) und Schmelzprodukte (Seifert *et al.* 2013). Eine Übersicht gibt Abb. 6:



Abb. 6: Überblick über die in MVA-Rostasche (hier als MVA-Schlacke bezeichnet) enthaltenen Stofffraktionen (Seifert *et al.* 2013)

In welchem Mengenverhältnis diese Fraktionen zueinander stehen, wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst (*Tribaudino et al. 2023*). Dazu zählen u.a.:

- Lagerung und Zusammensetzung des Mülls (Mülltrennung der Haushalte),
- Befüllen des Ofens (Füllstand, Durchflussmenge),
- Feuerungsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffzufuhr, Feuchtigkeitsgehalt),
- Verweildauer im Ofen.

Aber auch nicht auf den ersten Blick ersichtliche Faktoren beeinflussen die Zusammensetzung, wie z.B. die Jahreszeit (Feuchtigkeitsgehalt) und der Einzugsort der Müllsammlung (*Šyc et al. 2018*).

Auf mikroskopischer und submikroskopischer Ebene können dabei bis zu 200 Mineralphasen vorhanden sein (*Zhu et al. 2021*), die primären (Durchläufermaterial), sekundären (Entstehung im Verbrennungsprozess) bis tertiären (Entstehung nach Austrag bzw. während der Lagerung) Ursprungs sind (*Vassilev et al. 2013*). Damit ist Rostasche ein äußerst heterogenes Phasengemisch (vgl. Abb. 7), dessen stoffliche Zusammensetzung nicht mit Sicherheit vorhergesagt werden kann.

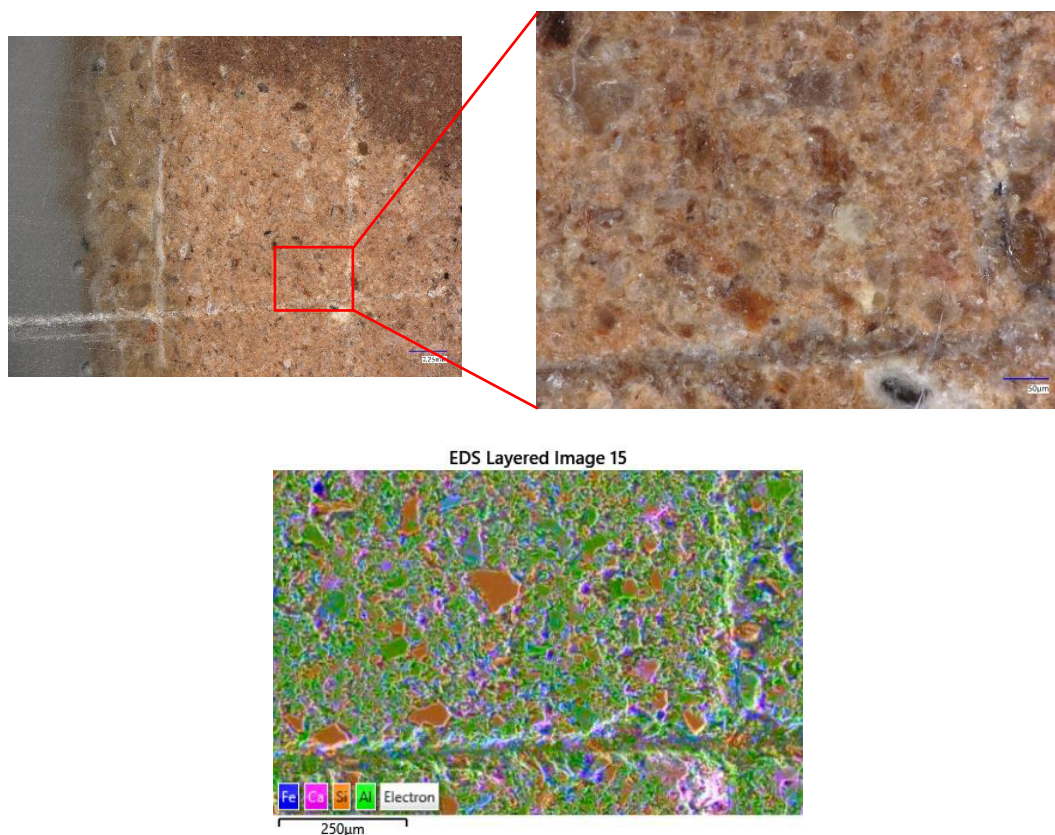


Abb. 7: Lichtmikroskopaufnahme in 100- (links oben) und 500-facher (rechts oben) Vergrößerung sowie einer kombinierten REM / EDX-Aufnahme unten eines angeschliffenen Rostasche-Partikels

Trotz dieser Heterogenität geben verschiedene Quellen einen Überblick über gemessene Werte, in der die Mengenverhältnisse zwischen den Fraktionen in ähnlichen Größenordnungen liegen (vgl. Tabelle 1):

Tab. 1: Übersicht über Mengenverhältnisse der Fraktionen verschiedener Quellen

AutorInnen	Mineralik [%]	Glas [%]	Fe-Metalle [%]	NE-Metalle [%]	Unverbranntes / Organik [%]
<i>(Euler)</i>	85-90		7-10*		1-5
<i>(Šyc et al. 2020)</i>	50-70	10-30	5-15	1-5	1-5
<i>(Šyc et al. 2018)</i>	50-70	15-30	5-13	2-5	1-5
<i>(Pfandl et al. 2018)</i>	85-90		7-10*		1-5
<i>(Holm 2021)</i>	> 80		10*		

*Gesamtanteil aller Metalle

Bei der Gegenüberstellung der Quellen fällt auf, dass die Klassifizierung bestimmter Materialien nicht immer nach einheitlichen Kriterien erfolgt, wie es bspw. die Unterscheidung zwischen Eisen- und Nichteisenmetallen ersichtlich ist. Allerdings zeigen die Ergebnisse eine hohe Übereinstimmung insbesondere bei dem hohen Anteil an Mineralik.

Diese Mineralik-Fraktion besteht hauptsächlich aus Calcium-Aluminium-Silikaten mit größerer Menge Eisen (*Deike*). Die elementaren Hauptbestandteile sind somit Silizium, Calcium, Eisen und Aluminium sowie Natrium, Magnesium, Kalium und Schwefel als Nebenbestandteile (*Speiser 2001*). Wohl nur zufällig spiegelt die Rostasche so die Elementverteilung der Erdkruste wider (nach Sauerstoff mit ca. 50 % Anteil folgen Silizium (ca. 25 % Anteil), Aluminium, Eisen, Calcium und Natrium (*Statista 2024*)).

Die Elemente und v.a. Metalle liegen wie in Kapitel 2.2 dargestellt nicht gediegen vor, sondern in oxidischen Verbindungen. Eine Übersicht über häufig vorkommende (gemessene) Phasen, in denen diese Elemente vorliegen, zeigt Tabelle 2 (umseitig). Die Anwesenheit von Silikaten und Alumosilikaten wurden dabei früh als möglicher Auslöser für die Schwierigkeiten der REM/EDX-Messungen in Betracht gezogen, da diese je nach Zusammensetzung hydrophile Eigenschaften aufweisen und so Hydratwasser bzw. Kristallwasser einlagern können. Diese Materialien werden häufig in Baustoffen wie z.B. bei der Sinterung von Ziegeln oder Feuerfeststeinen genutzt, wo ihre hohe Stabilität von Vorteil ist (*Martens und Goldmann 2015*). Dieser gesamte Aspekt wurde in Kapitel 3 näher untersucht.

Tab. 2: Übersicht häufig vorkommender Phasen in der Mineralikfraktion

AutorInnen	Quarz (SiO ₂)	Calcit (CaCO ₃)	Gehlenit (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	Hämatit (Fe ₂ O ₃) / Magnetit (Fe ₃ O ₄)	Korund (Al ₂ O ₃)	Sonstige Phasen
(Bourtsalas 2015)	✓	✓	✓	✓		
(Inkaew et al. 2016)	✓	✓	✓	✓		Feldspat, Friedelsches Salz, u.a.
(Wei et al. 2011)	✓		✓*			(K-) Feldspat
(Bayuseno und Schmahl 2010)	✓		✓*	✓	✓	
(Speiser et al. 2001; Speiser 2001)	✓			✓	✓	Gebr. Kalk (CaO) u.a.

*Hier allgemeiner als Melilithe genannt

2.4 Elektrodynamische Fragmentierung

In vielen Anwendungsfällen ist nach der Lagerung ein Aufschluss der Rostasche nötig, um z.B. Verbackungen von Mineralik an Metallen zu lösen, die effektives Metallrecycling erschweren oder unmöglich machen. Dazu können verschiedene konventionelle Verfahren, auch in Kombination miteinander, angewendet werden. Diese umfassen vorrangig mechanische und physikalische Verfahren, wie z.B. Mahlen und Sieben, welche dann weitere Abtrennverfahren wie Magnetscheidung oder Wirbelstromscheidung erleichtern. Der Nachteil dieser Verfahren besteht in ihrer Nicht-Selektivität: Selbst durch Feinstmahlung (wodurch die Nutzung der mineralischen Partikel z.B. als Ersatzbaustoff beeinträchtigt wird) kann ein vollständiger Aufschluss bzw. eine vollständige Trennung der Stoffe nicht garantiert werden.

Ein in der Industrie noch recht junges Verfahren, welches diese Nachteile umgeht, ist die elektrodynamische Fragmentierung (EDF). Sie stellt neben der elektrohydraulischen Fragmentierung (EHF) ein Unterverfahren der Hochspannungsentladung (HSE) in Wasser dar, und eignet sich zum Aufschluss von kleinsten verbackenen Partikeln bis hin zu größeren Plastik/Metall-Verbundgeräten wie z.B. Kabeln oder Smartphones aus Elektroschrott, solange diese nicht fest verschraubt oder verschweißt sind (Iseli et al.).

Dieses Verfahren basiert auf dem physikalischen Phänomen, dass die Durchschlagsspannung (E_d) eines Materials keine Konstante, sondern abhängig von der Dauer der elektrischen Entladung ($t_{U_{max}}$) ist. Ein elektrischer Lichtbogen nimmt dabei immer den Weg des geringsten Widerstands; bei zwei in Wasser gelagerten Elektroden, zwischen denen ein Festkörper eingebracht ist, bevorzugt der Lichtbogen immer dann den Weg durch

den Festkörper, wenn dessen Durchschlagsspannung unterhalb der des ihn umgebenden Wassers liegt. Dies ist bei ultrakurzen Stromimpulsen (Spannung 90-200 kV; Entladungszeit < 500 ns (Pestalozzi 2020)) der Fall (vgl. Abb. 8).

Überschreitet die Entladungszeit 500 ns, verläuft der Lichtbogen entlang, d.h. außerhalb, des Festkörpers. Die dabei entstehenden Schockwellen wirken nicht als direkte Zug-, sondern indirekte Druckkräfte von außen auf den Festkörper ein und können so die Oberfläche aufbrechen und zur Zerkleinerung des Partikels führen. In diesem Fall wird von der elektrohydraulischen Fragmentierung gesprochen.

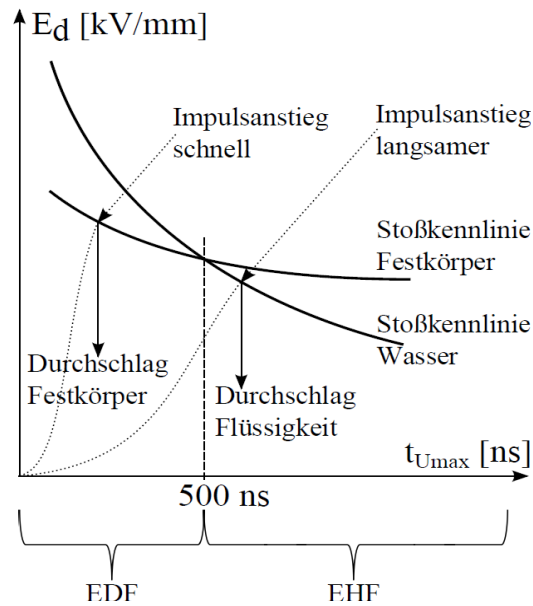


Abb. 8: Schematische Darstellung von Durchschlagsspannungskurven von Wasser und einem beispielhaften Festkörper (Pestalozzi 2020)

Innerhalb des Festkörpers verläuft der Lichtbogen bei der EDF entlang der Korngrenzen, da diese aufgrund der unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften der Phasen den Weg des geringsten Widerstands darstellen. Der sich schließlich ausbildende Plasmakanal erzeugt Druckwellen mit bis zu 10 GPa und Temperaturen von bis zu 10^4 K (Seifert et al. 2013), welche die materialspezifische maximale Zugspannung übersteigen und so den Festkörper selektiv entlang der Korn- bzw. Phasengrenzen aufspalten. Der Prozess ist beispielhaft in Abb. 9 dargestellt.

Die Vorteile der EDF sind vielfältig: Die hohe Selektivität dieses Trennverfahrens ermöglicht einerseits den Aufschluss von Stoffen, die bisher mit konventionellen mechanischen Methoden nicht separiert werden können (z.B. Bausand aus Altbeton, ein zukünftig an Bedeutung gewinnender Rohstoff), was wiederum eine vollständige Schließung des Stoffkreislaufs ermöglicht. Des Weiteren kann die

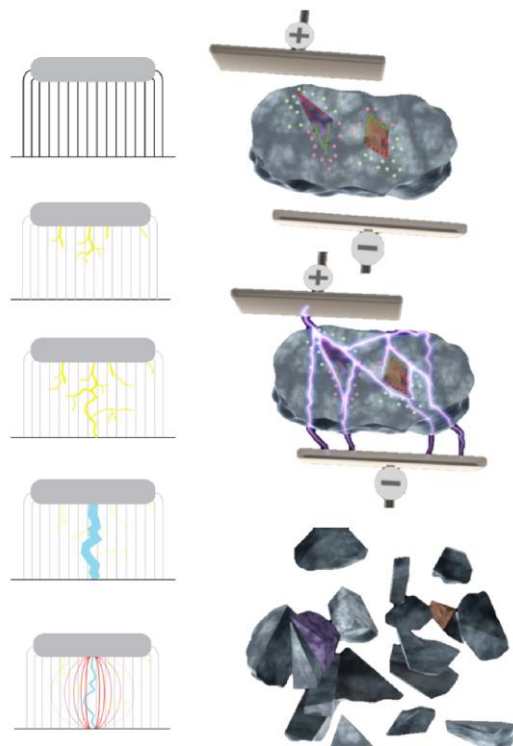


Abb. 9: Entstehung des Plasmakanals im elektrischen Feld (links), EDF-Fragmentierung eines Festkörpers (rechts) (Pestalozzi 2020, angepasst)

Rückgewinnungsquote einiger Nichteisenmetalle von 30 % auf 80 % erhöht werden (*Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP 2024*). Das Verfahren an sich zeichnet sich durch geringe (mechanische) Abnutzung der Anlage, sowie durch völlige Vermeidung von Staubemissionen (Verfahren unter Wasser) aus. Der Stromverbrauch liegt dabei nicht höher als bei konventionellen Verfahren (*Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP*).

Als Nachteile des Verfahrens sind insbesondere dessen relative Neuheit sowie die daraus resultierende niedrige technologische Reife zu nennen. Die Investitionskosten für EDF-Anlagen sind hoch, und Anlagen industrieller Größen (Pilotanlagen) kaum vorhanden. Der Durchsatz bisheriger Laboranlagen (z.B. beim Fraunhofer IBP) liegt bei etwa 1 $\frac{1}{h}$ (*Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP*), wobei die Befüllung manuell erfolgt. Da die Festkörper vollständig in Wasser eingetaucht werden, muss ggf. noch ein zusätzlicher Trocknungsschritt in den Prozess integriert werden, was sich v.a. auf die Kosten negativ auswirkt. Ein industrieller Einsatz dieser Technik sei noch fünf bis zehn Jahre entfernt, so ein Mitarbeiter des Fraunhofer IBP in einem Interview 2019 (*Deutschlandfunk.de 2024*).

3 Material, Versuche und Methoden

In diesem Kapitel erfolgt eine detaillierte Darstellung des für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials. Ebenso erfolgt eine detaillierte Darlegung der bei der Analyse und Charakterisierung angewendeten Prozesse und Methoden.

3.1 Vorgegebener Versuchsablauf

Der Versuchsablauf ist durch eine Versuchsbeschreibung im Rahmen des „ingenieurwissenschaftlichen Praktikums“ am Institut für Materials Resource Management der Universität Augsburg vorgegeben, und stellt sich wie in Abbildung 10 ersichtlich dar:



Abb. 10: Versuchsablauf im ingenieurwissenschaftlichen Praktikum

Dieser unkomplizierte Versuchsablauf ist ideal, um Studentinnen und Studenten innerhalb eines Tages eine labortechnische Untersuchung von Rostaschepartikeln zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieser Prozess zur Charakterisierung genauer untersucht, wo möglich Verbesserungspotenziale gefunden und auftretende Fehlerquellen identifiziert und vermieden werden.

3.1.1 Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial für alle Untersuchungen diente ein Probenbehälter mit Rostaschepartikeln einer österreichischen MVA, welche zuvor am Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP in Stuttgart elektrodynamisch fragmentiert wurden (s. Abb. 11). Eine weitere Behandlung oder Aussortierung der Partikel erfolgte nicht, sodass die in Kapitel 2.3 beschriebenen Fraktionen vorzufinden waren. Insbesondere



Abb. 11: Unsorertes Ausgangsmaterial

eine Separierung der Eisenmetalle wurde nicht durchgeführt, sodass noch magnetische Partikel in der Ausgangsprobe enthalten waren (vgl. Abb. 12).

Weitere Aussagen über das Ausgangsmaterial gestalteten sich aufgrund verschiedener Gegebenheiten schwierig bis unmöglich. So waren über die ursprüngliche Probenahme keine Informationen bekannt, weswegen davon auszugehen war, dass die Probe nicht repräsentativ genommen wurde (und somit keine konkreten Aussagen über die Anlage,



Abb. 12: Vorhandene ferromagnetische Partikel konnten mit einem Permanentmagnet (rechts) nachgewiesen werden

inklusive der Zusammensetzung des Abfallinputs, getroffen werden konnten). Auch in Bezug auf die Entstehungsbedingungen, die wie in Kapitel 2.2 dargestellt entscheidend für die mineralogische Zusammensetzung sind, konnten keine Rückschlüsse gezogen werden. Insbesondere die Art des Austrags (nass bzw. trocken), die sich sonst ohne weitere Nachbehandlung leicht unterscheiden lässt (vgl. Abb. 5), konnte aufgrund der erfolgten elektrodynamischen Fragmentierung nicht bestimmt werden. Da eine Aussage über Repräsentativität oder Vorgeschichte der Probe allerdings weder Ziel noch Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit waren, wurden dahingehend keine weitergehenden Nachforschungen angestellt.

3.1.2 Probenpräparation

Nach der Auswahl von drei bis vier Partikeln aus verschiedenen Fraktionen des Ausgangsmaterials wurden diese in die Einbettformen *FixiForm* der Firma *Struers* gelegt. Das sind spezielle zweiteilige (Boden und Umwandung) Plastikformen, sodass nach erfolgtem Aushärten der Probekörper leichter aus der Form entfernt werden kann, indem der Boden abgenommen und leichter Druck ausgeübt wird, bis der Probekörper herausfällt (s. Abb. 13).



Abb. 13: Entformprozess der *Struers FixiForm*

Als Einbettmasse wurden Kunstharze verwendet, welche sich durch eine einfache Herstellung (Anrühren im Labor) sowie gute mechanische Eigenschaften (zum Fixieren der Partikel) auszeichnen. Beide wurden im Verfahren des Kalteinbettens hergestellt, d.h. ein Aushärten bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Wärmezufuhr. Es standen zwei Arten von Kunstharz zur Verfügung: Ein Acrylharz (*Struers ViaFix*) und ein Epoxidharz (*Struers EpoFix*), wobei beiden Harzen jeweils ein sog. Härter beigemischt werden musste, um die Aushärtung zu initiieren.

Obwohl beide Kunstharze den gleichen Zweck erfüllen (mechanische Fixierung der Probenpartikel), weisen sie einige Unterschiede auf. Chemisch ist (ausgehärtetes) Epoxidharz den Duroplasten zuzuordnen, d.h. die Aushärtung, welche nach Mischung von Harz und Härter eintritt, ist irreversibel (die Glasübergangstemperatur liegt theoretisch über der Zersetzungstemperatur). Das ist bedingt durch Ausbildung eines stark vernetzten Polymernetzwerks, was auch bessere mechanische Eigenschaften wie höhere Temperatur- und Chemiebeständigkeit begründet. Nachteile zeigen sich neben i.A. höheren Preisen und einer schwierigeren Handhabung (das Mischungsverhältnis Harz zu Härter ist präziser zu beachten), sowie in einer längeren Aushärtezeit (ca. 12 h), welche v.a. in Hinsicht auf die angestrebte eintägige Durchführung des Versuchs zu berücksichtigen ist.

Acrylharz dagegen, was je nach Zusammensetzung entweder duroplastisch oder thermoplastisch sein kann, weist (in Relation) geringfügig niedrigere mechanische Eigenschaften auf, was auf eine insgesamt lockerere Verkettung der Monomere zurückzuführen ist. So wird das verwendete *ViaFix* laut Gebrauchsanweisung z.B. von organischen Lösungsmitteln, insbesondere Alkoholen, angegriffen, was v.a. bei Politur mit Diamantsuspensionen mit Alkoholanteil zu beachten ist. Vorteilig ist dafür neben geringeren Kosten und einfacherer Verarbeitung v.a. die schnellere Aushärtung (ca. 20 Minuten für eine 30 mm-Form).

Nachdem das Harz in der Form mit den Rostasche-Partikeln vollständig ausgehärtet war, wurde der Probekörper zum weiteren Schleifen entfernt. Auf Polieren wurde generell verzichtet, da dies vorrangig für hochauflösende und hochqualitative REM-Mikroskopaufnahmen benötigt wird, für EDX-Analysen allerdings auch geringere Oberflächengüten durchaus ausreichend sind und damit Zeit und Ressourcen (z.B. Diamantsuspensionen) gespart werden konnten.

3.2 Durchgeführte Versuche

Dieses Kapitel stellt Schritt für Schritt die Experimente und Untersuchungen vor, welche für diese Arbeit durchgeführt wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit zeigt Tabelle 3 einen

Ausschnitt der für diese Arbeit erstellten Proben sowie einiger Eigenschaften und Untersuchungen. Dabei wurden lediglich Proben berücksichtigt, aus denen für die Versuche der folgenden Unterkapitel nutzbare Ergebnisse gewonnen werden konnten.

Tab. 3: Übersicht über die erstellten und gemessenen Proben

Proben-Nr.	Harz	Schliff	REM / EDX	XRD	STA	El. Kontakt
3	ViaFix	Nass	✓			C-Band, Leitsilber
5	EpoFix	Nass	✓			C-Band, Leitsilber
7	EpoFix	Trocken	✓			C-Band, Leitsilber
8	Ohne	Entfällt	✓	✓	✓	Entfällt
9	Ohne	Entfällt	✓			Entfällt
10	EpoFix	Trocken	✓			Cu-Band
11	EpoFix	Nass	✓			Cu-Band

3.2.1 Verifikation der bisherigen abweichenden Ergebnisse

Um die bisher nur „anekdotisch bekannten“ erhöhten Messwerte bei Elementverteilungen von Sauerstoff in REM-EDX-Untersuchungen zu bestätigen und zu quantifizieren, wurde der Versuchsablauf gemäß des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Prozesses durchgeführt.

Dazu wurde im ersten Schritt die Gesamtprobe in folgende drei Fraktionen aufgeteilt, um weitere Untersuchungen zu ermöglichen: Glas, Metalle und Mineralik (vgl. Abb. 14). Die Einteilung eines Partikels erfolgte dabei vorrangig nach optischen Merkmalen, d.h. es wurde nach augenscheinlicher Zugehörigkeit zu einer Fraktion sortiert. Optische Merkmale bei opaken Partikeln waren v.a. rötlich-rostige Farben, eine glänzende Oberfläche und größere Korngrößen bei metallischen Partikeln (Hinweis auf für (insb. Weich-) Metalle typisch hohe Duktilität) oder höhere Porösität und Sprödigkeit von Mineralen / Keramiken.

Dabei wurden jeweils nur die größten Partikel ausgewählt und manuell per Pinzette separiert. Auf eine Analyse der Korngrößenverteilung oder automatisierte Zerkleinerung bzw. Partikelgrößenangleichung wurde verzichtet, da bisher kein relevanter Einfluss der Partikelgrößen auf den erhöhten Sauerstoffwert erkennbar war.



Abb. 14: Sortierte Partikel nach Fraktionen: Metalle (links), Mineralik (mittig), Glas (rechts)

Für die Mehrzahl der Proben wurden drei bis vier der am häufigsten in der Mineralikfraktion vertretenen Partikel zum Einbetten und Analysieren ausgewählt (s. Abb. 15).



Abb. 15: Häufigste in der Mineralikfraktion vorkommende Partikel (Erscheinungsbild weiß bis grau-weiß, rötlich, schwarz-weiß und grau)

Um das Schleifen der Proben, d.h. Anschleifen der einzelnen Partikel in der Harzmasse, zu erleichtern, wurden die jeweils größeren Partikel bevorzugt für die weitere Bearbeitung genutzt, da bei diesen ein größerer Spielraum bei der abzutragenden Menge beim Schleifen gegeben war. Dieses Vorgehen ist insbesondere bei geringen labortechnischen Vorkenntnissen bezüglich der Probenpräparation als vorteilhaft.

Anfängliche Konversationen mit Kommilitonen und wissenschaftlichen Mitarbeitern legten nahe, dass eine Untersuchung von unbesputterten Rostaschepartikeln im REM mit EDX ohne zu hohen Qualitätsverlust möglich ist. Um diese Behauptung zu überprüfen, wurde bei den ersten hergestellten Proben auf eine Sputterschicht verzichtet, im weiteren Verlauf der Experimente die Proben jedoch besputtert (vgl. Kapitel 3.2.3).

Die anschließende EDX-Analyse galt vorrangig der Klärung, ob die gemessenen Werte den erwarteten erhöhten Sauerstoffanteil widerspiegeln. Dabei ist der Sauerstoffanteil „zu hoch“ bzw. „erhöht“, wenn dieser nicht vollständig mit den anderen vorhandenen Elementen verrechnet werden kann. Folgende Überlegungen liegen dabei zugrunde:

- In einer MVA herrschen stark oxidierende Bedingungen (Temperaturen bis zu 1200 °C), weshalb davon auszugehen ist, dass Rostasche nahezu komplett aus Oxiden besteht.¹
- Sauerstoff ist anionisch, d.h. der Anteil (in Atomprozent) muss mit den vorhandenen kationischen Elementen verrechnet werden (welche in Verbindung mit Sauerstoff als Anion oxidische Verbindungen bilden).

¹ Die in Kapitel 2.1 erwähnten chemischen Reaktionen nach dem Austrag aufgrund der thermodynamischen Instabilität der Rostasche können hier vernachlässigt werden, da diese vorrangig in der Schlackematrix auftreten und diese durch die elektrodynamische Fragmentierung größtenteils von den Rostaschepartikeln dieser Arbeit entfernt wurde.

Als Rechenbeispiel dient Eisen(III)-oxid: Bei der Analyse von reinem Eisenoxid (Fe_2O_3) mit REM/EDX sollten 60 at.-% Sauerstoff und 40 at.-% Eisen angezeigt werden, da atomar $\frac{3}{5} \text{O}_2$ und $\frac{2}{5} \text{Fe}$ vorliegen. Dadurch dass bei allen untersuchten Rostaschepartikeln eine Vielzahl weiterer Atome und Phasen anwesend waren, mussten auch weitere Oxidverbindungen berücksichtigt werden. Dazu zählten oftmals u.a. Siliziumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie die Oxidverbindungen der Alkali- und Erdalkalielemente (CaO , MgO , Na_2O , K_2O). Letztere wurden gesammelt verrechnet, da diese untereinander oftmals in einer Phase austausch- bzw. einlagerbar sind („Substitution“), und auf diversen EDX-Maps gleichzeitig in einem Bereich auftraten.

Mit den ersten Versuchen sollten die im vorigen Absatz getätigten Annahmen überprüft und anschließend die erhöhten Sauerstoffwerte validiert werden.

3.2.2 Vergleich der Einbettharze

Auch einen Einfluss der Harzart auf die Untersuchungsergebnisse, die zum Einbetten und somit zur Herstellung eines Probenkörpers genutzt wird, galt es auszuschließen. Obwohl dies per se unwahrscheinlich erschien, konnte ein sicherer Ausschluss nicht erfolgen, wobei der zusätzliche Aufwand überschaubar blieb.

Dazu wurden zwei Proben (jeweils mit augenscheinlich ähnlichen einzubettenden Partikeln) gefertigt, wobei die beiden in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Harze verwendet wurden (*Struers ViaFix* und *EpoFix*). Diese wurden jeweils laut Gebrauchsanleitung mit ihren Härtern in einem separaten Becher vermengt, sodass eine Gesamtmenge von ca. 10 g pro Einbettform erreicht wurde. Bei *ViaFix* wurden 4,5 g Harz mit 5,5 g Härter (gravimetrisches Verhältnis 9:11); bei *EpoFix* 8,93 g Harz mit 1,07 g Härter vermischt (gravimetrisches Verhältnis 25:3). Hier mussten die unterschiedlichen Aushärtezeiten berücksichtigt werden: Während *ViaFix* in 30 s zu mischen war und eine Topfzeit von 2 Minuten besaß, war die Mischzeit bei *EpoFix* bei 2 Minuten und die Topfzeit bei 30 Minuten.

Anschließend wurde das fertige Gemisch in eine Einbettform gegeben (*Struers FixiForm* mit 30 mm Durchmesser). Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Partikel beim Gießen nicht zu sehr an den Rand verschoben werden, was einem vollständigen Einschluss im Harz und so der Haftung abträglich wäre. Da der Probenkörper nach dem Aushärten in der Regel eine deutlich größere Höhe aufweist als die in ihm eingebetteten Partikel, wurde auch ein Versuch mit einer geringeren Menge an Einbettmasse durchgeführt, um etwaige Möglichkeiten zur Materialeinsparung zu identifizieren.

Der Probenkörper wurde im nächsten Schritt mit der Schleifmaschine so geschliffen, dass möglichst alle eingebetteten Partikel angeschliffen waren und die Oberflächengüte ausreichend für EDX-Analysen im REM war. Abbildung 17 zeigt die durch das Schleifen verursachten Furchen in der Probenoberfläche, die allerdings gleichmäßig tief ausfallen und i.A. nicht zu tief in die Oberfläche eindringen.

Die geraden Kerben sind dabei eingeritzte Striche zur Orientierung unter dem REM. Die sogenannten "Kometenschweife" (Kerben im weichen Matrixmaterial, die durch wiederholtes eindirektionales Schleifen als Hinweise auf zu viel Anpressdruck oder zu grobe Körnung entstehen) sind nicht vorhanden.

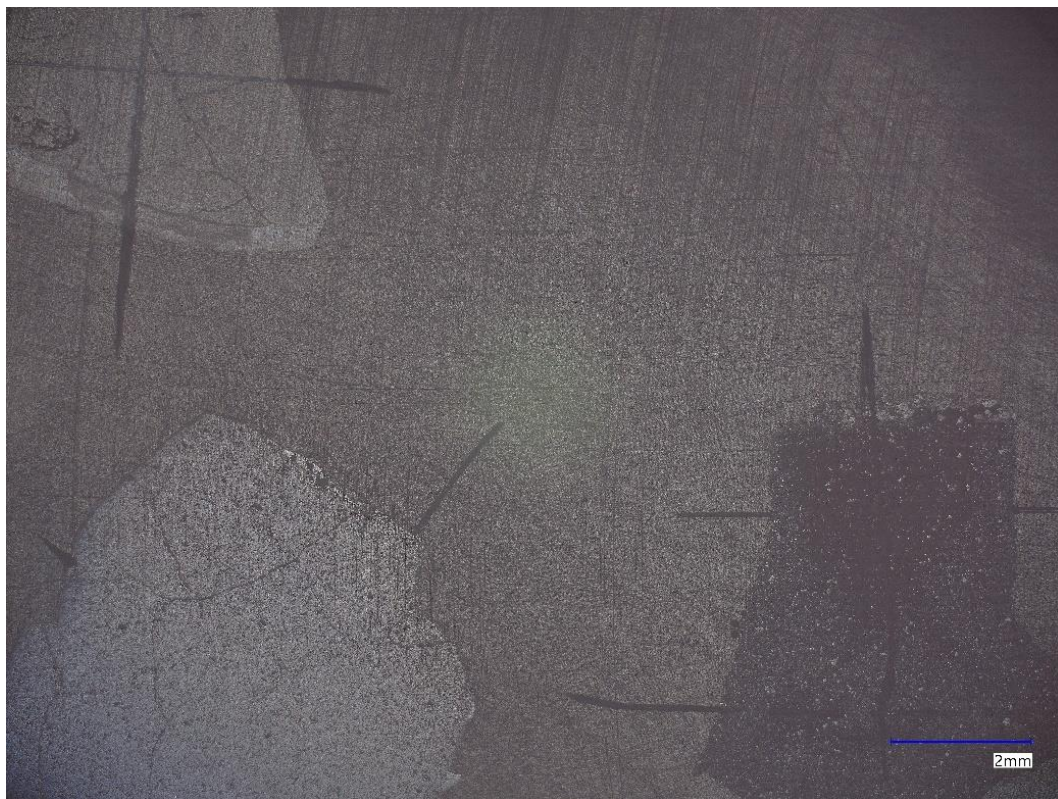


Abb. 17: Koaxiallicht-Mikroskopaufnahme der geschliffenen Oberfläche von Probe 11

3.2.3 Untersuchung des Einflusses des Sputterns

Nach den ersten Untersuchungen ohne Sputtern wurde im weiteren Verlauf entschieden, die Proben doch mit einer leitfähigen Schicht zu versehen. Dazu wurde sowohl (für einen Vorversuch) manuell eine Kohlenstoffschicht, als auch für weitere Versuche eine dünne leitfähige Schicht (3 nm Stärke) Platin auf die Proben gesputtert (vgl. Abb. 18). Diese reichte nach Rücksprache mit dem Geräteverantwortlichen aus; eine 15-20 nm (*Speiser 2001*) dicke Goldschicht war nicht nötig.

Weitere Versuche sollten die Frage klären, ob zusätzlich zum Besputtern der Probenkörperoberfläche Kontakt von der besputterten Oberfläche zum Probenkörperhalter (sog. Probenpilz oder engl. „Stub“) hergestellt werden muss, um eine Aufladung und daraus resultierende „Probendrift“ (über eine Messung kontinuierlich zunehmende Ablenkung des Elektronenstrahls durch elektrostatische Aufladung der untersuchten Oberfläche) unter dem REM zu vermeiden. Grundlage dieser Überlegungen war, dass beim Besputtern lediglich die obere Fläche der Probe mit der leitfähigen Schicht versehen wird, nicht aber die Seite der Probe. Dieser Kontakt wurde entweder über ein leitfähiges Kohlenstoff-Klebeband

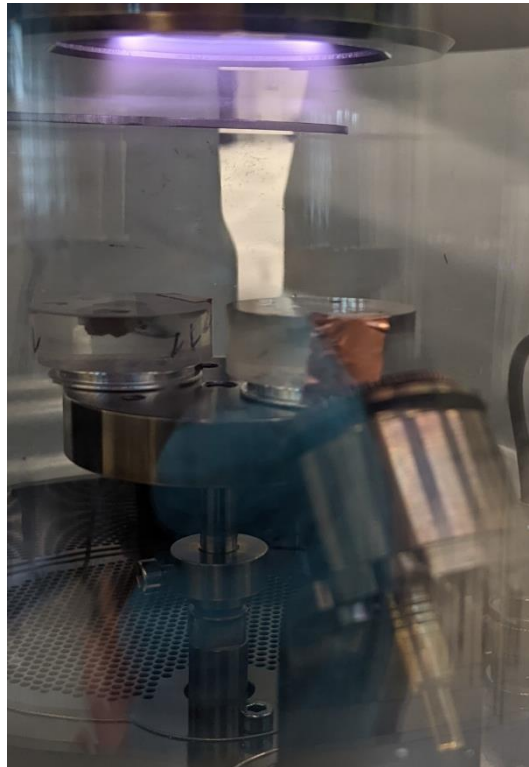


Abb. 18: Sputtervorgang an Proben 10 und 11. Am rechten Probenkörper ist das angebrachte Kupfer-Klebeband zu erkennen

hergestellt, welches über den Probenkörper geklebt und zu einzelnen Partikeln durch Leitsilber verbunden wurde, oder über ein vor dem Besputtern über die Ränder aufgeklebtes Kupfer-Klebeband. Beide Klebebänder wurden über die Seitenflächen geklebt und hatten so Kontakt mit Probenpilz und besputterter Oberfläche (vgl. Abb. 19 umseitig).

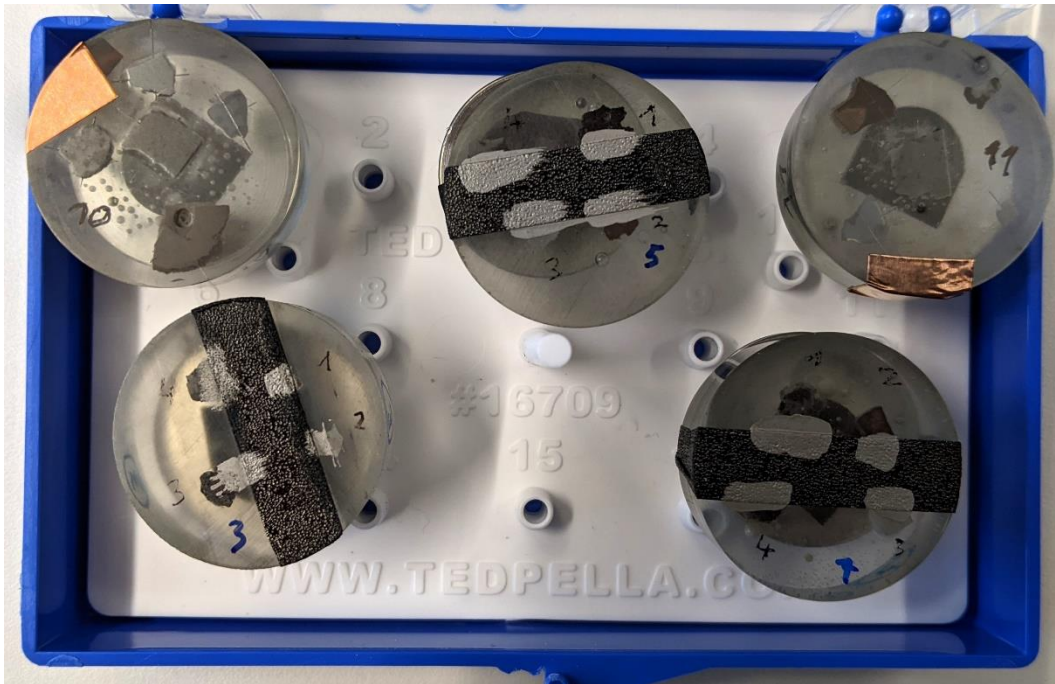


Abb. 19: Besputterte Proben auf Probenpilzen (links oben: Probe 10, rechts oben Probe 11 mit Kupfer-Klebebändern; v.l.n.r. Probe 3, 5, 7 mit Kohlenstoff-Klebebändern und Leitsilber). Durch die Sputterschicht erschienen alle Partikel in einem gräulichen Farbton

Für den direkten Vergleich wurde bei diesem Versuch ein Bereich eines Partikels einer Probe ausgesucht und anschließend einmal vor und einmal nach Aufkleben eines Kupferklebebands untersucht. Um den Effekt eventueller Aufladungen der Proben zu verstärken, wurden 25 kV Beschleunigungsspannung gewählt; die weiteren Parameter wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben blieben gleich.

Zum Vergleich welche Rolle das Einbetten bei der Probenaufladung spielt, wurden noch zwei weitere Partikel (Proben 8 und 9) uneingebettet in einem am Institut für Physik vorhandenen REM untersucht. Probe 8 wurde dabei leicht gemörsert, während bei Probe 9 ganze Partikel auf einem Kohlenstoff-Klebepad mit eingewobenen Nickel-Fäden aufgebracht wurde (vgl. Abb. 20).

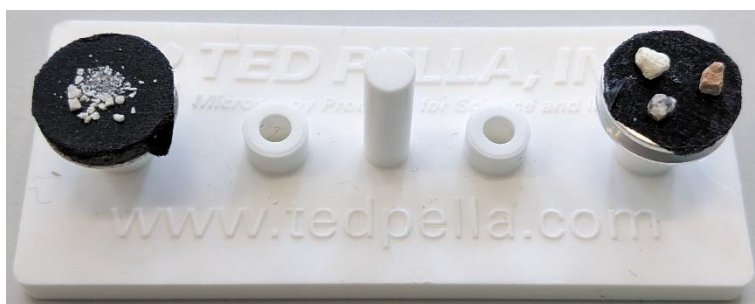


Abb. 20: Probe 8 (links) und Probe 9 (rechts)

3.2.4 Trocknung mit Exsikkator und Umluftofen

Nach den ersten Untersuchungen sollte ausgeschlossen werden, dass Hydratwasser bzw. eingelagerte, adsorbierte Wasserreste („Porenwasser“) für die erhöhten Sauerstoff-Messwerte verantwortlich ist.

Um dieses zweifelsfrei zu entfernen, wurden zwei Ansätze verfolgt: Probe 3 wurde über Nacht vor den Messungen in einem Exsikkator bei ca. 2 mbar aufbewahrt, um zu prüfen, ob dieser Unterdruck ein effektives und einfaches Verfahren zur Entfernung eventuell anwesender Wasserreste ist. Im zweiten Ansatz wurde Probe 5 für 2 h 15 min bei 115 °C in einem Umluftofen gelagert und getrocknet. Da Acrylharz bei höheren Temperaturen plastisch wird, wurde für diesen Versuch nur die Epoxidharz-Probe genutzt.

3.2.5 Röntgendiffraktometrische und simultane thermische Analyse

Um neben den Elementuntersuchungen mit EDX Einsichten in vorhandene Phasen zu erlangen, wurde auch eine Untersuchung im Röntgendiffraktometer durchgeführt. Dazu wurden Partikel der mineralischen Fraktion ausgewählt, die sich augenscheinlich ähnelten, in diesem Fall u.a. ein weißes Partikel (Teil von Probennummer 3, s. Abb. 20). Diese wurden in einem Achatmörser fein zerkleinert und mit Silikonfett auf einer Plastikfolie aufgebracht, welche mit einer zweiten Plastikfolie überspannt, in dem Probenhalter befestigt und anschließend mit dem Gerät gemessen wurde.



Abb. 21: Diffraktometer-Probe

Eine weitere Methode, mit der quantitative Anteile flüchtiger oder sich bei Erwärmung verflüchtigender Stoffe gemessen werden können, ist die simultane thermische Analyse (STA), bei der neben der thermogravimetrischen (TG) auch die dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) analysiert wird. Zur Bestimmung der entstehenden Gase wurde des Weiteren ein Gaschromatografie-Gerät (GC) genutzt.

Für diese Methode wurde ebenfalls ein Partikel der mineralischen Fraktion ausgewählt; dieses hatte eine weiße Färbung und glich optisch gebrochenem Marmor oder Kalkstein. Es wurde in einem Achatmörser zerkleinert und im TGA-Gerät auf bis zu 1000 °C erhitzt, um eine mögliche Ausgasung von Gasen wie H₂O und CO₂ zu messen.

3.2.6 Vergleich von Nassschliff und Trockenschliff

Um durch den Prozess der Probenherstellung (v.a. den Prozessschritt des Schleifens) eingebrachtes Wasser als Ursache für die erhöhten Sauerstoffwerte auszuschließen, wurde ein komplett trockener Versuchsablauf getestet. Beim Schleifen wird Wasser i.A. als Kühlmittel und zum Abtransport des abgetragenen Materials genutzt.

Eine Möglichkeit, Wasser aus diesem Prozessschritt zu eliminieren, ist der Einsatz alternativer Schleif- bzw. Kühlmittel (Substitution). Dafür gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Flüssigkeiten, u.a.:

- Petrolether (Gemisch verschiedener gesättigter Kohlenwasserstoffe (Alkane))
- Kerosin (Gemisch verschiedener nicht aromatischer Kohlenwasserstoffe)
- VM&P ("Varnish Makers & Painters")-Naphtha (Leichtes Lösungsmittel aus Aliphaten)
- Schleiföle oder Schneidöle (aus Hydrocracking-/Polyalphaolefin-Ölen oder Polyglykol)
- Pentanol o.Ä.

Allen genannten Stoffen ist gemein, dass sie kohlenwasserstoffbasiert sind, was stets ein gesteigertes Gefahrenpotenzial birgt und deutlich höhere Sicherheitsvorkehrungen (z.B. bzgl. PSA) beim Arbeiten im Labor erfordert. Dazu kommt erhöhter Aufwand bei der Entsorgung; insbesondere muss das Gemisch aus Schleifrückständen und Schleifmittel aufgefangen und separat entsorgt werden, was auch aus der Perspektive der Nachhaltigkeit unvorteilhaft ist. Aus diesen Gründen wurde die Idee des Einsatzes alternativer Schleifmittel verworfen und stattdessen die Nutzung von Druckluft oder einer Punktabsaugung als ein weiterer Ansatz verfolgt.

Der Vorteil besteht v.a. darin, dass hierbei auf Flüssigkeit jeglicher Art verzichtet wird. Dazu musste zuerst die Frage geklärt werden, ob eine Kühlung (Ableitung der entstehenden Reibungswärme) notwendig ist. Um diese Frage experimentell zu testen, wurde Probe 10 händisch geschliffen, wobei eine Punktabsaugung durch ein direkt neben der Probe platziertes Rohr eines Staubsaugers simuliert wurde und die Temperatur nach jedem Schleifschritt überprüft wurde. Druckluft wurde nicht verwendet, um die beim Schleifen entstehenden Staubpartikel nicht in der Raumluft bzw. dem Abzug zu verteilen.

Um die für den Vergleich untersuchten Bereiche auf den Partikeln so repräsentativ zu gestalten wie möglich, wurden nach dem Schleifen auf jedem Partikel entlang zweier zueinander senkrechten Achsen Linien mit einem Cuttermesser eingeritzt. Diese dienten als Orientierung bei der Auswahl der untersuchten Bereiche, da diese „topographischen Marker“ unter dem REM noch sichtbar sind (anders als bei Farben, Strichen, etc.).

Anschließend wurden Bereiche augenscheinlich gleicher Materialzusammensetzung bestimmt, was aufgrund der teilweise extremen stofflichen Heterogenität der Rostaschepartikel von großer Wichtigkeit war und unter dem Lichtmikroskop aufgenommen, um eventuelle Zusammenhänge zwischen optischem Erscheinungsbild und EDX-Maps aufzeigen zu können.

Im nächsten Schritt wurden die Proben, um ihre elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten, besputtert. Die präparierten Proben, Probe 10 (trocken geschliffen) und 11 (nass geschliffen), wurden anschließend in beiden zur Verfügung stehenden REM untersucht.

3.2.7 Vergleich der REM-Mikroskope

Zusätzlich zum am MRM-Institut verfügbaren Elektronenmikroskop der Firma *Thermo Fisher Scientific* konnten ausgewählte Proben mit dem am Institut für Physik vorhandenen Elektronenmikroskop der Firma *Carl Zeiss Microscopy Deutschland* gemessen werden. Ziel dabei war es, die Vergleichbarkeit der Messdaten zu überprüfen und so auszuschließen, dass die erhöhten Sauerstoffmesswerte auf gerätespezifische Fehlfunktionen, Fehlkalibration, Verunreinigungen o.Ä. zurückzuführen sind.

Hierzu wurden, analog zum vorherigen Kapitel, die Proben 10 und 11 verwendet, wobei darauf geachtet wurde, mit allen Auswertungsprogrammen jeweils den identischen Bereich zu messen (vgl. Abb. 22). Waren die Bereiche nicht identisch, wurde der größere gemessene Bereich auf den kleineren eingeschränkt (Abb. 22, rotes Rechteck). Wo möglich und sinnvoll, wurden kleinere Teilbereiche mit beiden REM-Mikroskopen untersucht (Abb. 22, hellblaues Rechteck).

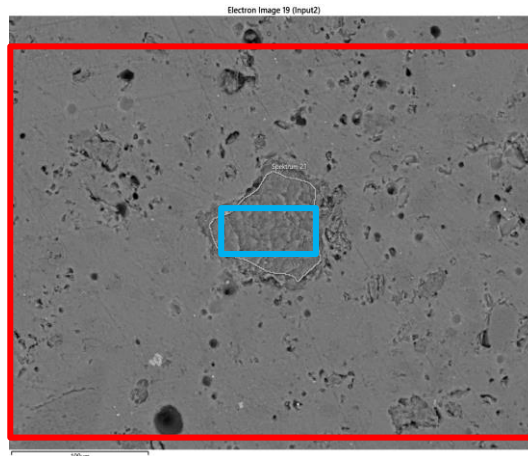


Abb. 22: BSE-Aufnahme des *Merlin 450*. Rot: Erfasster Bereich des *Prisma E*, hellblau: Ausgewählter Teilbereich

3.2.8 Vergleich der REM-Auswertungsprogramme des *Prisma E*

Für die Auswertung der Messungen am *Prisma E* des MRM-Instituts stehen zwei verschiedene Computerprogramme zur Verfügung: Ein allgemeineres Programm, welches sich durch eine hohe Benutzer- und Einsteigerfreundlichkeit auszeichnet und auch zur Steuerung des Gerätes verwendet wird – im Weiteren bezeichnet als *Thermo Fisher* –, und das Programm *Pathfinder*, welches auf die Analyse spezialisiert ist. Obwohl beide

Programme von denselben Rohdaten ausgehen, zeigten sich abweichende Analyseergebnisse schon in Vortests, weshalb die Ergebnisse der beiden Programme verglichen und etwaige Diskrepanzen mit belastbaren Methoden offengelegt werden sollten.

Als Proben dienten hierbei die zwei schon in Kapitel 3.2.6 genutzten Proben 10 und 11.

Der Vorteil dieser Versuchsgestaltung besteht darin, dass für den Vergleich der beiden Programme des *Prisma E* lediglich Bereiche zur Berechnung herangezogen wurden, die mit absoluter Sicherheit identisch waren. Dazu wurde der in der Live-Messung aufgenommene Bereich der *Thermo Fisher* Software zusätzlich im Nachhinein mit dem *Pathfinder*-Programm analysiert, wodurch eine identische Datengrundlage (Rohdaten) gewährleistet wurde.

3.2.9 Vergleich der EDX-Messdauer

In einer letzten Untersuchung wurde der Einfluss der Verweildauer des Elektronenstrahls im REM auf die Messwerte analysiert. Dabei kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass mit einer Verlängerung der Verweildauer des Elektronenstrahls die Anzahl der von der Probe ausgehenden und gemessenen Röntgenstrahlen zunimmt. Die Qualität der EDX-Ergebnisse korreliert folglich mit der Messzeit, dementsprechend sollte (analog zur Belichtungszeit konventioneller Kameras) bei einer längeren Verweildauer auch eine höhere Detaildichte zu erwarten sein. Dies wurde anhand der Proben 10 und 11 untersucht, welche mit der *Thermo Fisher* Software jeweils für drei Minuten und für 30 Minuten analysiert wurden. Alle weiteren Parameter blieben dabei unverändert.

3.3 Analysemethoden

Um einen Überblick über die für alle im vorigen Kapitel vorgestellten Versuche verwendeten Analysemethoden und Analysegeräte zu geben, wird in diesem Kapitel jeweils eine kurze Einführung gegeben.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Der Begriff Mikroskop setzt sich aus den zwei griechischen Wörtern *mikrós* (klein) und *skopein* (betrachten) zusammen, und bezeichnet ein Gerät, mit dem kleine Gegenstände vergrößert betrachtet werden können. Erreicht wird diese Vergrößerung über verschiedene physikalische Prinzipien: Bei Lichtmikroskopie z.B. über eine bestimmte Anordnung von

Glaslinsen, die Lichtstrahlen so streuen und bündeln, dass das resultierende Bild eine direkte, aber vergrößerte Abbildung des kleinen Gegenstands ist. Mit dieser Methode ist die maximale Vergrößerung allerdings (unter Idealbedingungen) durch die Wellenlänge des Lichts auf ca. 200 nm beschränkt (sog. Abbe-Limit).

Um noch größere Auflösungen zu erreichen, muss monochromatische elektromagnetische Strahlung mit kürzerer Wellenlänge, z.B. Elektronen, genutzt werden. Dabei ähnelt der Aufbau des Mikroskops insoweit schematisch dem eines Lichtmikroskops (vgl. Abb. 23), dass auch verschiedene (hier elektromagnetische) Linsen den Elektronenstrahl streuen und fokussieren.

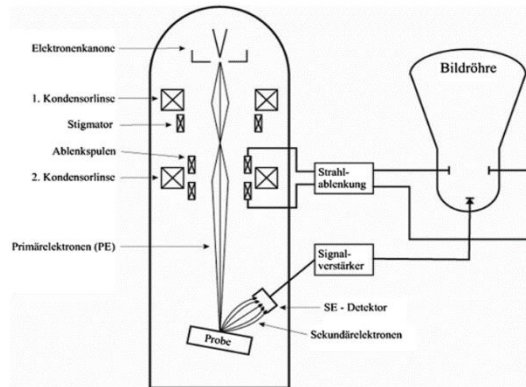


Abb. 23: Schematische Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (Michler 2019)

Ein wichtiger Unterschied ist allerdings, dass die von der Probe emittierten Elektronen von einem Detektor gemessen werden, wobei das resultierende Bild aus einem Raster aus vielen einzelnen Bildpunkten aufgebaut wird, welche nacheinander gemessen werden. Dabei wird nur ihre Intensität gemessen, sodass die entstehenden Bilder nur schwarz-weiß-Kontraste darstellen können.

Durch Wechselwirkungen der Primärelektronen aus dem Elektronenstrahl mit dem Probenmaterial (elastische und unelastische Streuung) können verschiedene Arten von emittierten Quanten unterschieden werden, darunter vorrangig SE (Sekundärelektronen, eignen sich hauptsächlich zur Bildgebung und Untersuchung der Oberflächentopologie), BSE (Back-Scattered Electrons, also zurückgestreute Elektronen) und elementcharakteristische Röntgenstrahlung (vgl. Abb. 24). Diese Wechselwirkungen

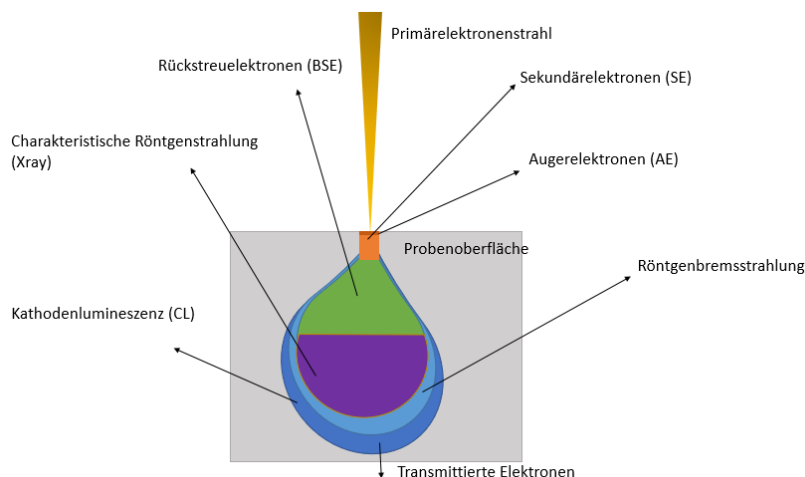


Abb. 24: Wechselwirkungsvolumen und durch Wechselwirkungen entstehende Quanten (Gronwald und Kronseder)

finden nicht auf der Probenoberfläche, sondern in einem Wechselwirkungsvolumen darunter statt, dessen Ausdehnung durch die mittlere Ordnungszahl der Elemente an dieser Stelle sowie der Beschleunigungsspannung abhängig ist.

Die Röntgenstrahlen können aufgrund ihrer elementtypischen Wellenlänge (WDX-Analyse, sog. wellenlängendispersive Röntgenanalyse) oder Energie (EDX-Analyse, sog. energiedispersive Röntgenanalyse) dazu genutzt werden, Vorhandensein, räumliche Verteilung und relative Häufigkeit von Elementen zu messen und darzustellen. Zugrunde liegendes Prinzip der charakteristischen

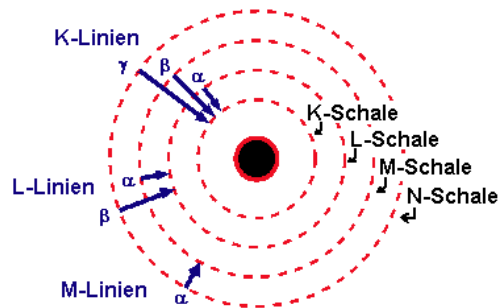


Abb. 25: Schematisches Entstehungsprinzip von elementcharakteristischer Röntgenstrahlung (Fels Werkstoffanalytik)

Röntgenstrahlung ist die Anregung von Elektronen in Atomen in höhere Orbitale. Die bei Rückkehr der Elektronen in das niedrigere (ursprüngliche) Orbital freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenquanten emittiert, welche ein für den jeweiligen Übergang spezifisches Energieniveau aufweist (die $K\alpha$ Linie steht z.B. für den Übergang der L-Schale zur K-Schale, vgl. Abb. 25). Ein so gemessenes Energiespektrum kann durch Computerauswertung nach den einzelnen Elementen aufgelöst werden.

Die Ausgabe der EDX-Messergebnisse erfolgt als optische Darstellung des untersuchten Bereiches (sog. „Element-Map“), wobei die gemessenen Intensitäten pro Pixel für jeweils ein Element farblich hervorgehoben werden. Je mehr Atome eines Elements an einer Stelle des Bildes vorhanden sind, desto intensiver ist die Färbung dort.

Für die Untersuchungen am MRM-Institut wurde das *Prisma E Environmental Scanning Electron Microscope* der Firma *Thermo Fisher Scientific* verwendet (Abb. 26). Dieses nutzt ein Wolfram-Kathode (Filament) zur Erzeugung des Elektronenstrahls. Wenn nicht anders erwähnt, wurde eine Aufnahmezeit von ca. 180 s, Auflösung von 768 x 512 px und Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Abhängig von der Count Rate, d.h. Anzahl der detektierten rückgestrahlten Elektronen pro Sekunde (Counts per second, cps), wurde so eine

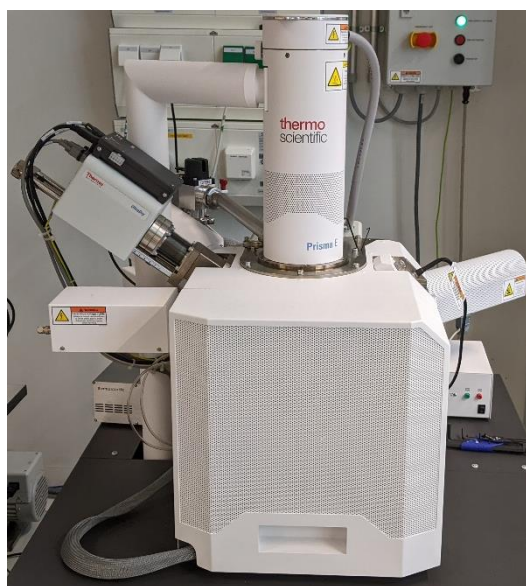


Abb. 26: Thermo Fisher Scientific Prisma E REM am MRM-Institut

Anzahl von mehreren Millionen Counts erreicht. Die Spot Size musste mitunter stark den jeweiligen Proben angepasst werden (je nach untersuchtem Partikel reichte schon eine Änderung um 0,5 für einen „Blackout“ der cps), lag im Allgemeinen aber bei höheren Werten um 6,0. Genutzt wurde ein Everhart-Thornley Detektor (ETD), da der Directional Backscattered (DBS)-Detektor oftmals nur eingeschränkt bis nicht nutzbar war. Das Vakuum der Probenkammer erreichte typischerweise einen Wert von 10 bis 0,1 mbar.

Das REM am Institut für Physik ist das *Merlin 450* von *Carl Zeiss Microscopy Deutschland*, welches mit einer Feldemitterkathode und zwei EDX-Detektoren ausgestattet ist. Da die Messungen hier extern sowie automatisiert durchgeführt wurden, konnten nicht alle Parameter abgeglichen werden. Die Auflösung betrug allerdings 1024 x 768 px bei einer Beschleunigungsspannung von ebenfalls 20 kV. Die Count Rate lag im Durchschnitt deutlich höher als beim *Prisma E*, da länger und mit zwei Detektoren gemessen wurde.

Für alle Messungen bzw. Auswertungen galten dabei zwei nicht zu verachtende, empirische Einschränkungen:

- Rücksprachen mit wissenschaftlichen Mitarbeitern ergaben, dass die EDX-Spektrallinien eines Elements umso sicherer sind, je größer die Ordnungszahl des Elements ist. Auch wenn Feststoffe ab Lithium theoretisch gemessen werden können, sollte den Messwerten erst ab Kohlenstoff vertraut und diese erst ab Natrium als vollständig belastbar angesehen werden. Im niederenergetischen Bereich werden die elementspezifischen Spektrallinien oft durch Spektrallinien anderer, schwererer Elemente überlagert.
- Die empirische untere Messgrenze des *Prisma E* lag so bei etwa 1 at.-%, mit der höheren Genauigkeit des *Merlin 450* bei 0,1 at.-%. Messwerte unter diesen Grenzen sollten nicht berücksichtigt werden.

3.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie (auch PXRD abgekürzt) ist eine nicht destruktive Materialanalysemethode, bei der über die elastische Rückstreuung bzw. Beugung monochromatischer elektromagnetischer Strahlung in der atomaren Kristallstruktur Rückschlüsse über die Kristallstruktur und

damit im Probenmaterial enthaltenen Materialphasen gewonnen werden können. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 27 dargestellt. Wichtigstes Kriterium für die

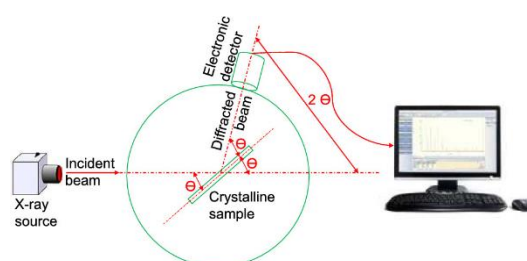


Abb. 27: Schematische Funktionsweise der XRD-Analyse (Khan et al. 2020)

Beugung dabei ist, dass die Wellenlänge λ kleiner als der Abstand der Beugungszentren (Kristallebenen) sein muss. Da die Gitterkonstanten (Abstand der Netzebenen d_{hkl}) in der Größenordnung von 200 – 400 nm liegen, kommen für XRD nur Röntgenstrahlung oder Hochenergie-Elektronen in Betracht.

Gebeugt werden dabei nur Röntgenstrahlen, die der Bragg-Gleichung folgen:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

mit n : Beugungsordnung ($n \in \mathbb{N}$), d_{hkl} : Netzebenenabstand bzw. Gitterkonstante und θ : Eintrittswinkel der Röntgenstrahlen.

Die Röntgenstrahlen werden (der Bragg-Gleichung folgend) in diskreten Richtungen gebeugt und anschließend auf einem fotosensitiven Film aufgefangen, welcher nach Ende der Messung ausgelesen wird. Auf Basis der so erhaltenen Reflexe können schließlich Rückschlüsse auf die Positionen der Atome in der Einheitszelle der Materialphase gewonnen werden.

Da bei PXRD an vielen verschiedenen Kristallen gleichzeitig Röntgenbeugung auftritt, überlagern sich die Reflexe teilweise. Das Diffraktogramm zeigt daher eher kegelförmige Peaks, die erst im Abgleich mit einer Datenbank schon bekannter Materialphasen identifiziert und ggf. herausgerechnet werden müssen.

Für die XRD-Untersuchungen wurde das am MRM-Institut vorhandene Pulverdiffraktometer G670 der Firma Huber Diffractionstechnik genutzt (vgl. Abb. 28). Dafür wurden zermahlene Partikel zwischen zwei Folien im Probenhalter mit Silikonfett montiert und anschließend 30 Minuten im XRD untersucht. Die Auswertung erfolgte mithilfe des Computerprogramms *Match!*.



**Abb. 28: Huber Diffractionstechnik
Pulverdiffraktometer G670 am MRM-Institut**

3.3.3 Simultane thermische Analyse (STA) mit Gaschromatografie (GC)

Die STA vereinigt zwei Verfahren: Die thermogravimetrische Analyse (TGA) und die dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Bei der TGA wird der Massenverlust der Probe über den gesamten Aufheizprozess gemessen. Da dieser oft wegen der Ausgasung flüchtiger Gase zustande kommt, ist die Massenänderung meist so gering, dass ein feiner Wiegemechanismus verbaut ist, der Änderungen im

Mikrogramm-Bereich messen kann. Ein schematischer Aufbau eines STA-Geräts ist in Abbildung 29 gezeigt.

Über eine Kopplung mit einem Gaschromatografen können die entstandenen Gase anschließend analysiert und identifiziert werden. Mit der DSC, welche über ein Heizelement und einen Vergleichskörper u.a. Phasenänderungstemperaturen registriert, können kalorische Effekte über den Wärmefluss gemessen werden.

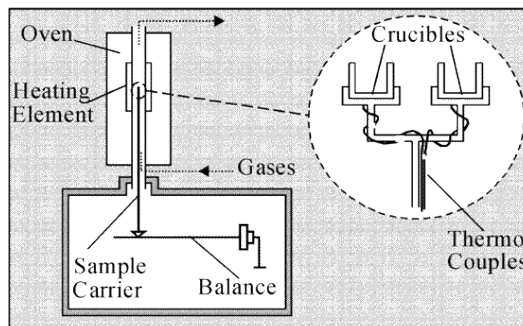


Abb. 29: Schematische Funktionsweise eines STA-Messgeräts (Arvelakis et al. 2004)

Da diese Gerätschaften sowohl hohe Temperaturen erreichen können (bis 1000 °C) als auch hohe Präzision liefern, sind es meist große und sperrige Geräte (vgl. Abb. 30).

Für die STA-Untersuchungen wurde das Gerät *STA 449 F3 Jupiter* der Firma *Netzsch-Gerätebau* in Kopplung mit dem Gaschromatografen *7890A GC* von *Agilent Technologies* genutzt.



Abb. 30: *STA 449 F3 Jupiter* von *Struers* (rechts), gekoppelt mit dem Gaschromatografen *7890A* von *Agilent Technologies* (links)

3.3.4 Sonstige Methoden zur Probenpräparation

Dieses Unterkapitel fasst verschiedene weitere Methoden zusammen, die zur Analyse und Probenpräparation verwendet wurden.

- Lichtmikroskopie

Wie in Kapitel 3.3.1 erwähnt, kann mit Lichtmikroskopie eine vergrößerte Aufnahme eines Objekts angefertigt werden. Für alle Aufnahmen dieser Art wurde für diese Arbeit das

Digitalmikroskop *VHX-7000* der Firma *Keyence* verwendet, welches u.a. auch über das Feature einer digitalen Tiefenkomposition verfügt (Aufnehmen scharfer Bilder auch bei Oberflächentopografien, die eine größere Variation der Höhe aufweisen). Über die Wahl der Beleuchtungsart (Ringlicht oder Koaxiallicht) konnten dabei verschiedene Merkmale der Probenoberfläche hervorgehoben werden.

- Schleifen

Zum Aufschluss der eingebetteten Partikel wurde für alle Versuche mit Nassschliff die Schleifmaschine *Tegamin 25* der Firma *Struers* verwendet (vgl. Abb. 31).

Aufgrund der höheren Härte, welche das zu schleifende Material im Vergleich zu den eingesetzten Schleifmitteln aufweisen muss, wurde auf SiC-Schleifpapiere zurückgegriffen. Zur Eignungsfeststellung kann folgende Überlegung angestellt werden: Einer der härtesten Bestandteile



Abb. 31: *Struers* Schleifmaschine *Tegamin 25*

von MVA-Rostasche ist Quarz mit einer Mohshärte von 7, was bedeutet, dass er Fensterglas schneiden kann. Siliziumkarbid (SiC) hingegen ist das neben Diamant härteste natürlich vorkommende Mineral und besitzt eine Mohshärte von 9,6. Die Reihenfolge der Schleifpapier-Körnungen wurde dabei nach der Faustformel, in jedem Schritt die Körnung in etwa zu verdoppeln, festgelegt. Das gewährleistet zum einen ausreichenden Abtrag von Probenmasse; zum anderen wird vermieden, in einem Schleifschritt zu tiefe Kerben in das Material zu schleifen, die im darauffolgenden Schleifschritt nicht mehr ausgeglichen werden können (vgl. Abb. 17).

Gleichzeitig ist es bei zunehmender Feinheit der Körnung von Vorteil, die Anpresskraft zu verringern und die Schleifdauer stattdessen zu erhöhen, da sich der Zweck des Schleifens vom reinen Freilegen der Partikel hin zur Erhöhung der Oberflächengüte verlagert. Die Nutzung von Schleifpapier mit Körnung 2000 ermöglicht allerdings schon eine hohe Oberflächengüte (im Vergleich dazu polierte (*Speiser 2001*) schon nach einem Schleifschritt mit 1200er-Schleifpapier die Oberfläche mit Diamantsuspensionen).

Einen Überblick der Parameter, die sich für die Probenpräparation dieser Arbeit etablierten, ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Übersicht über für diese Arbeit meistgenutzte Schleifparameter. Schritt 0 dient zum Planschliff der Probenrückseite. Corotation ist die zum Schleiftisch gegensätzliche Rotation des Probenhalters

Schleifschritt	Körnung Schleifpapier	Dauer [s]	Kraft [N]	Rotation [rpm]	Corotation [rpm]
0	180	5 - 10	10	300	150
1	320	30 - 60	15	300	150
2	500	60	10	300	150
3	1000	60	10	300	150
4	2000	120	5	300	150

Bei dem Versuch des Trockenschliffs wurde mit dem Schleifgerät *Metaserv Motopol 8* der Firma *Buehler* bei ca. 300 rpm (ohne Corotation) geschliffen.

- Sputtern

Zum Besputtern von Proben mit einer Platinschicht wurde das Sputtergerät *Q150V Sputter Coater Evaporator* der Firma *Quorum* genutzt (vgl. Abb. 32). Der große Vorteil dieses Geräts lag im automatisierten Sputtervorgang, der im Gegensatz zu dem für einen Vorversuch genutzten Kohlenstoff-Sputtergerät am Institut für Physik eine vorher definierte und konstant dicke leitfähige Schicht aufträgt.



Abb. 32: Sputtergerät *Q150V Sputter Coater Evaporator* von *Quorum*

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der wesentlichen Resultate und Erkenntnisse, welche aus den in Kapitel 3.2 geschilderten Experimenten gewonnen wurden.

4.1 Verifikation der bisherigen abweichenden Ergebnisse

Die in Kapitel 3.2.1 aufgestellten Behauptungen wurden überprüft, indem bei stichprobenartig ausgewählten EDX-Maps eine Matrix der vorkommenden Elemente erstellt und eingetragen wurde, an welchen Stellen eines Probenpartikels welche Elemente gleichzeitig auftraten. Ausgewählte Element-Maps sowie die dazugehörige Matrix sind in Tabelle 5 und Abbildung 33 (umseitig) dargestellt. Bei den Element-Maps ist zu beachten, dass die Intensitäten (Helligkeit der Farben) zueinander normalisiert wurden, und bis auf Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium alle Elemente im einstelligen Atomprozent-Bereich verteilt sind. Die große Menge an Farben ist lediglich zum leichteren Verständnis mit gleicher mittlerer Helligkeit dargestellt.

Tab. 5: Matrix mit Anwesenheiten verschiedener Elemente im gleichen gemessenen Bereich

Übereinstimmung	Si	O	C	Al	Na	Ca	Mg	Fe	Ti	K
Si		Ja	Nein	Etwas	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
O	Ja		Nein	Etwas	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
C	Nein	Nein		Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Al	Etwas	Etwas	Nein		Etwas	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Na	Nein	Ja	Nein	Etwas		Nein	Nein	Nein	Nein	Nein
Ca	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein		Nein	Nein	Nein	Nein
Mg	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein		Ja	Nein	Nein
Fe	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja		Nein	Nein
Ti	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein		Nein
K	Nein	Ja	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	

Ist in der Tabelle ein „Ja“ verzeichnet, sind die beiden Elemente überwiegend in bestimmten Bereichen gleichzeitig vorhanden; bei „Nein“ kommen sie nicht an gleichem Ort zusammen vor während beim Eintrag „Etwas“ der Zusammenhang nicht eindeutig zu erkennen ist (bspw., wenn ein Element latent über der gesamten Fläche detektiert wird). Diese Beobachtungen basieren auf subjektiven Einschätzungen, die sich aus den Element-Maps ergaben.

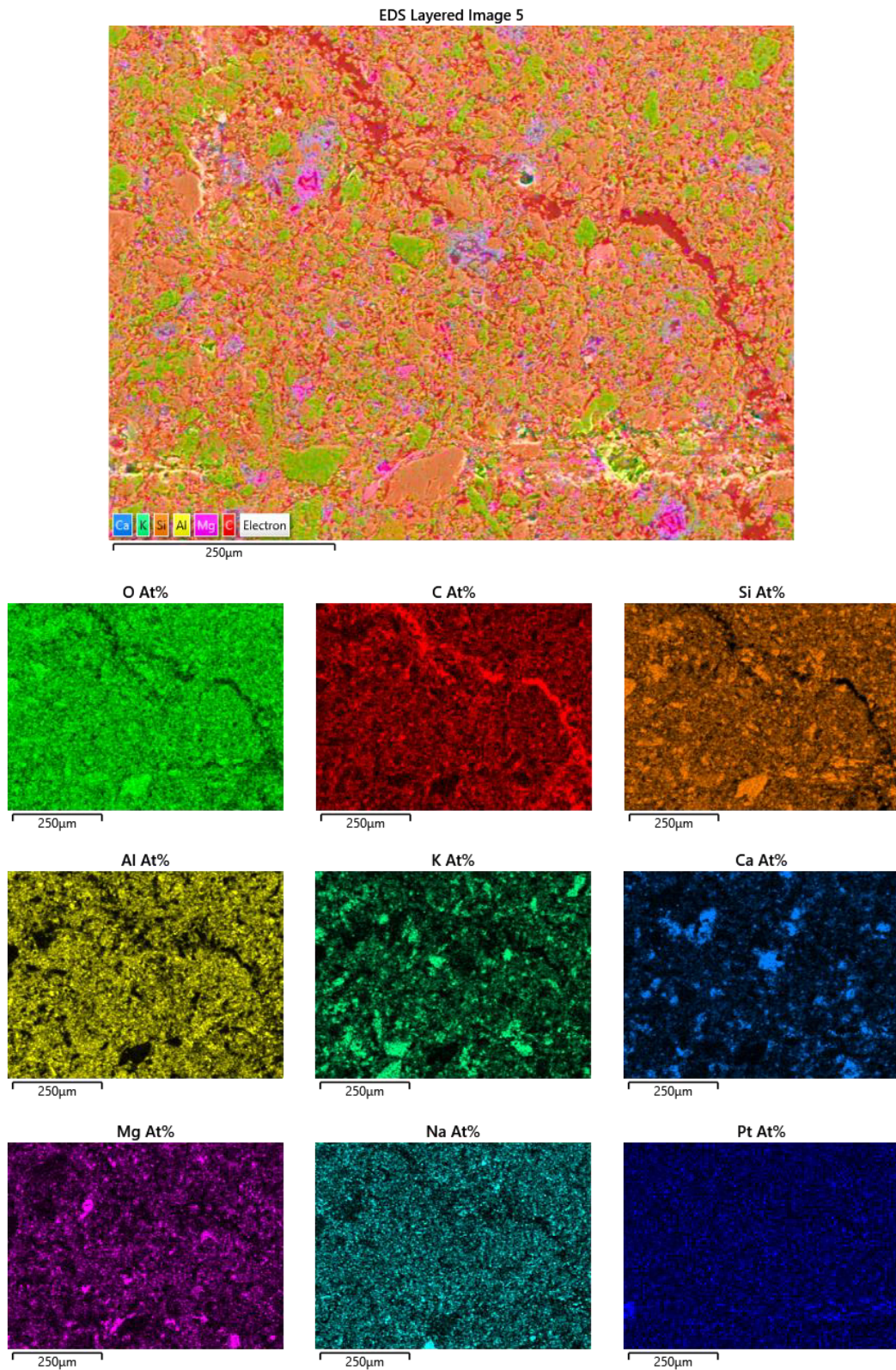


Abb. 33: Die überlagerten Element-Maps (oben) sowie ausgewählter Element-Maps einzeln (unten) des rötlichen Partikels von Probe 10 weisen auf hohe stoffliche Heterogenität hin

In den ersten Versuchen gestaltete sich dabei die Arbeit mit dem REM schwierig, da oft Probleme mit dem Export der Daten, im späteren Verlauf auch mit dem ABS (Angular Backscattered)-Detektor (Elektronendetektor speziell für BSE) oder der Bedienung der Programme existierten. So war der Export der Messdaten anfangs nur per Bildschirmaufnahme möglich; im *Pathfinder*-Programm war die Farbe der Mappings nicht einstellbar (vgl. Abb. 34); oder die aufgenommenen Element-Maps zeigten einen Intensitätsgradienten zu einem Bereichsrand hin (vgl. Abb. 35), d.h. die von der Probe ausgehenden Elektronen wurden abhängig vom Ort unterschiedlich gut detektiert. Diese Probleme traten nicht konsistent, jedoch des Öfteren, über mehrere Messungen auf.

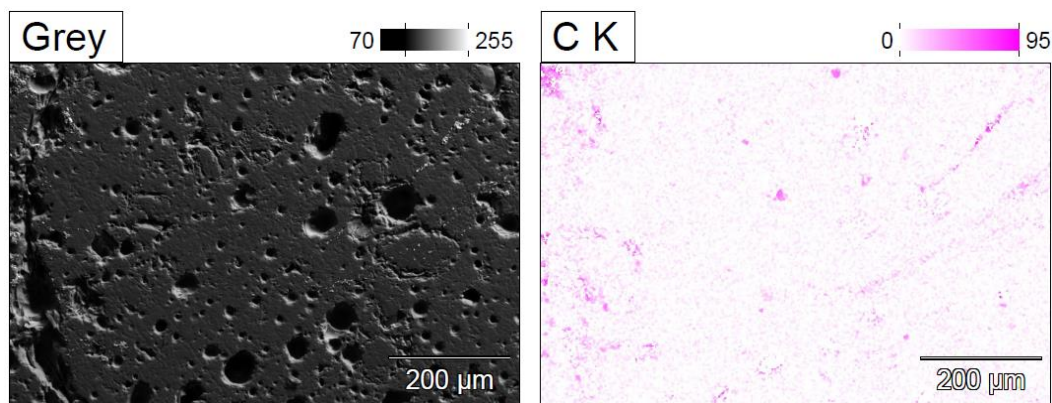


Abb. 34: Export der EDX-Maps nur mit weißer Einfärbung (links: SE-Bild, rechts: Kohlenstoff-Map)

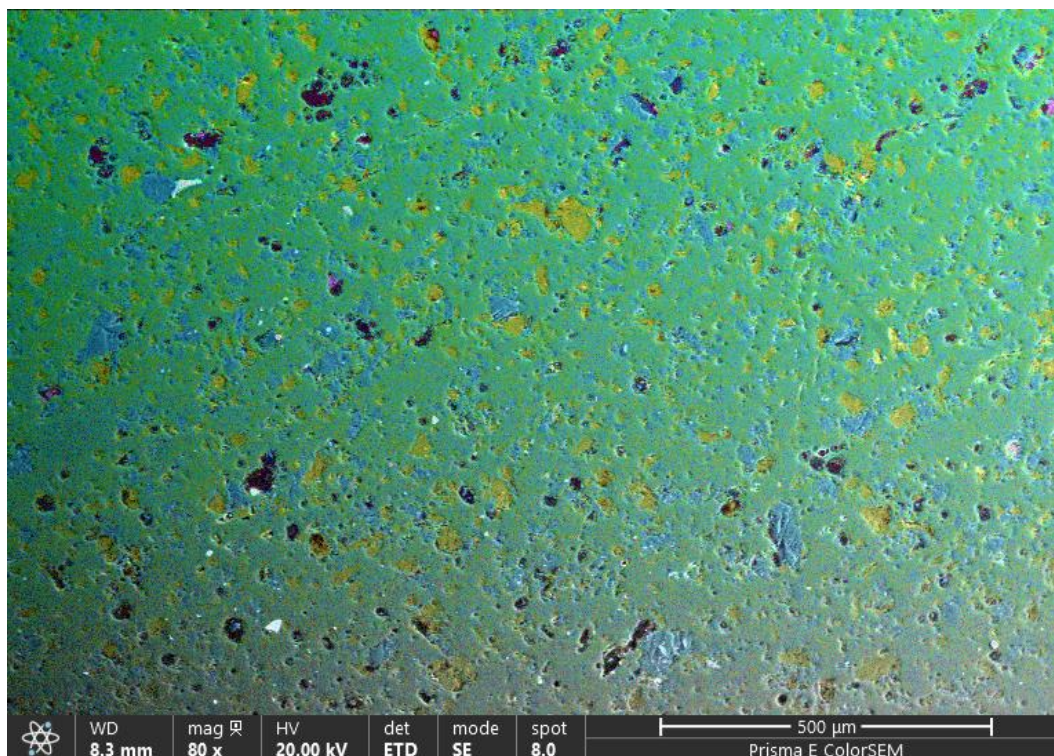


Abb. 35: Sichtbarer Intensitätsgradient (Farbintensität nimmt von rechts oben nach links unten ab) eine Element-Map (Blau: Si, Gelb: Al, Grün: O, Rot: Na, Pink: C)

Trotz dieser Probleme war schon früh die Tendenz erhöhter Sauerstoffanteile, wie sie in Tabelle 6 stichprobenhaft dargestellt sind, ersichtlich:

Tab. 6: Beispielhafte gemessene EDX-Werte ausgewählter Elemente früher Proben

Elemente	Probe 1 Part. 1 [at.-%]	Probe 1 Part. 2 [at.-%]	Probe 5 Partikel rot [at.-%]	Probe 5 Partikel weiß [at.-%]	Probe 5 Partikel weiß 2 [at.-%]
O	74,5	40,9	85,7	87,7	70,4
C	11,3	58,4	-	-	6,2
Si	5,3	0,4	8,2	5,5	0,3
Na	4,5	-	2,0	2,8	-
Al	3,6	0,2	3,3	4,0	1,9
Ca	-	0,1	-	-	6,8

Mit Proben, welche im späteren Verlauf der Arbeit hergestellt und untersucht wurden konnten dagegen belastbare Daten exportiert und analysiert werden. Diese belegten die erhöhten Sauerstoffwerte, die zur besseren Übersicht gleich mit der „Verrechnung“ tabellarisch in Tab. 7 gezeigt sind:

Tab. 7: EDX-Messwerte ausgewählter Partikel von Probe 10 und 11. Die Elementkürzel stehen für die jeweiligen Oxidverbindungen (Si: SiO₂, Al: Al₂O₃, Ca: CaO, Na: Na₂O, Mg: MgO, K: K₂O)

Probe 10 Graues Partikel		Probe 10 Grau-weißes Partikel		Probe 11 Rötliches Partikel	
Element	At.-%	Element	At.-%	Element	At.-%
O	45,8	O	54,1	C	47,6
C	27,5	C	21,0	O	35,3
Si	16,8	Ca	13,8	Si	10,6
Al	6,0	Mg	10,8	Al	2,8
K	1,5	Pt	0,2	K	1,0
Na	0,9	S	0,1	Ca	0,9
Ca	0,8	Si	0,1	Fe	0,7
Mg	0,4	Cl	0,0	Mg	0,5
Fe	0,2	Fe	0,0	Na	0,4
Pt	0,2	Al	0,0	Pt	0,1
Ti	0,1			Ti	0,1
Sauerstoff-Anteil		Sauerstoff-Anteil		Sauerstoff-Anteil	
45,8		54,1		47,6	
Minus Si		Minus Si		Minus Si	
12,3		54,0		26,4	
Minus Al		Minus Al		Minus Al	
3,3		54,0		22,2	
Minus Ca+Na+Mg+K		Minus Ca+Na+Mg+K		Minus Ca+Na+Mg+K	
0,9		29,4		20,1	

Zu diesen Messwerten ist anzumerken, dass sie von Messungen am *Merlin 450* stammen. Messungen vom *Prisma E* wichen teils deutlich ab, bis hin zu negativen Ergebnissen bei der Verrechnung der Atomprozent (vgl. Anhang).

4.2 Vergleich der Einbettharze

Ein direkter Vergleich von Probe 3 (Acrylharz) und Probe 5 (Epoxidharz) ergab keinen messbaren Einfluss der Art des Einbettharzes auf die EDX-Messergebnisse bzw. den erhöhten Sauerstoffgehalt. Beispielhaft hierfür seien die Messergebnisse zweier Messungen von Probe 3 und Probe 5, jeweils eines schwarz-weißen Partikels, angeführt (Tab. 8), bei denen die Werte für C und O in jeweils etwa gleicher Größenordnung vorliegen (Standardabweichung 2,9 %).

Tab. 8: Vergleich EDX-Messwerte (O und C) von schwarz-weißen Partikeln der Probe 3 (Acrylharz) und Probe 5 (Epoxidharz)

Probe 3 Schwarz-weißes Partikel		Probe 5 Schwarz-weißes Partikel	
Element	At.-%	Element	At.-%
O	58,4	O	54,3
C	8,2	C	5,6

Die Reduktion der Gesamtmasse des Einbettharzes auf weniger als die von *Struers* empfohlenen 10 g pro 30 mm Probenform führte dazu, dass die Höhe des Probenkörpers nach wenigen Schleifdurchgängen unter der minimalen Höhe lag, die Proben aufweisen müssen, um von den Druckköpfen des Schleiftisches auf die Schleifscheiben gedrückt zu werden. Insbesondere bei einem Planschliff der Probenrückseite, beispielsweise zur Entfernung der hochstehenden Ränder des Harzes an den Wänden der Probenform beim Aushärten, wurde die Probe unschleifbar und somit unbrauchbar.

4.3 Untersuchung des Einflusses des Sputterns

In Extremfällen konnten unbesputterte eingebettete Proben nicht im REM untersucht werden. Das zeigte sich durch eine Aufladung, die zu einem „White-Out“ des Bildes führte, oder eine extreme Probendrift. Ein Beispiel ist in Abbildung 36 auf der folgenden Seite dargestellt.

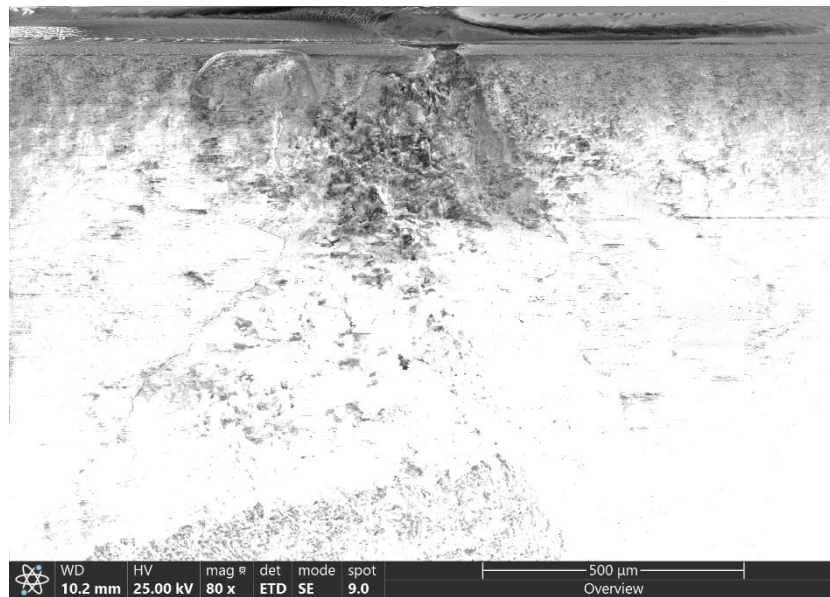


Abb. 36: „White-Out“ durch elektrostatische Aufladung der Probe im REM

Das Aufbringen von leitfähigen Klebebändern führte dagegen zu einer Qualitätssteigerung der Aufnahmen und Element-Maps. Ohne ein leitfähiges Klebeband zeigten sich noch leichte Artefakte durch Probenaufladung (z.B. Schlieren im Bild, vgl. Abb. 37 links); dazu war eine Erhöhung der Count Rate zu erkennen. Für Messungen nicht leitfähiger Materialien sind Werte ab etwa 9000 cps akzeptabel, mehr ist immer besser. Bei dem Versuch an der Probe von Abb. 37 erhöhten sich die gemessenen Counts per second von 12310 cps auf 24754 cps, also in etwa um den Faktor zwei.

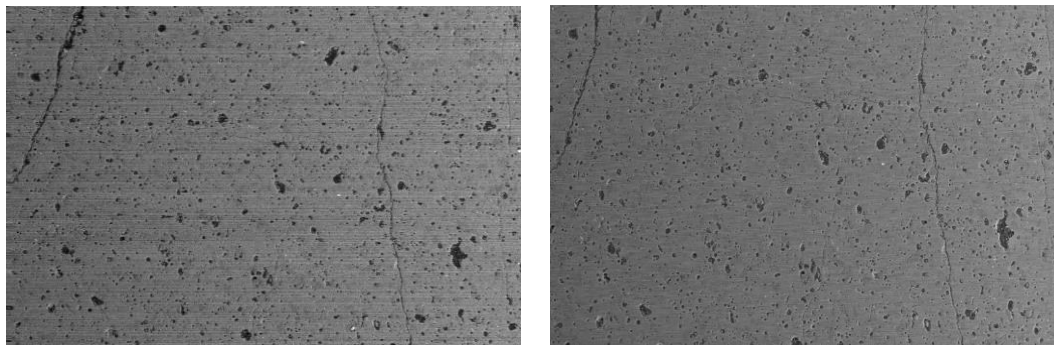


Abb. 37: Probenkörper ohne (links) und mit Kupferklebeband (rechts)

Die Ergebnisse (Atomprozente der einzelnen Elemente) der EDX-Elementverteilungen zeigten lediglich leichte Veränderungen auf, blieben allerdings in derselben Größenordnung.

Die Messungen der uneingebetteten Partikel (Proben 8 und 9) zeigten eine Vielzahl verschiedener Elemente auf (vgl. Abb. 38 umseitig). Gut zu erkennen sind dabei die im Kohlenstoff-Klebeband (roter Untergrund) eingearbeiteten Nickelfäden, sowie die in den meisten (nicht allen, s. mit „A“ gekennzeichnete Ca-Map) Bruchstücken vorkommenden

Elemente Ca-Al-Si, Vertreter der (Calcium-) Alumosilikate mit eventuellen Substitutions-Alkali- und Erdalkalielelementen Na, K und Mg.

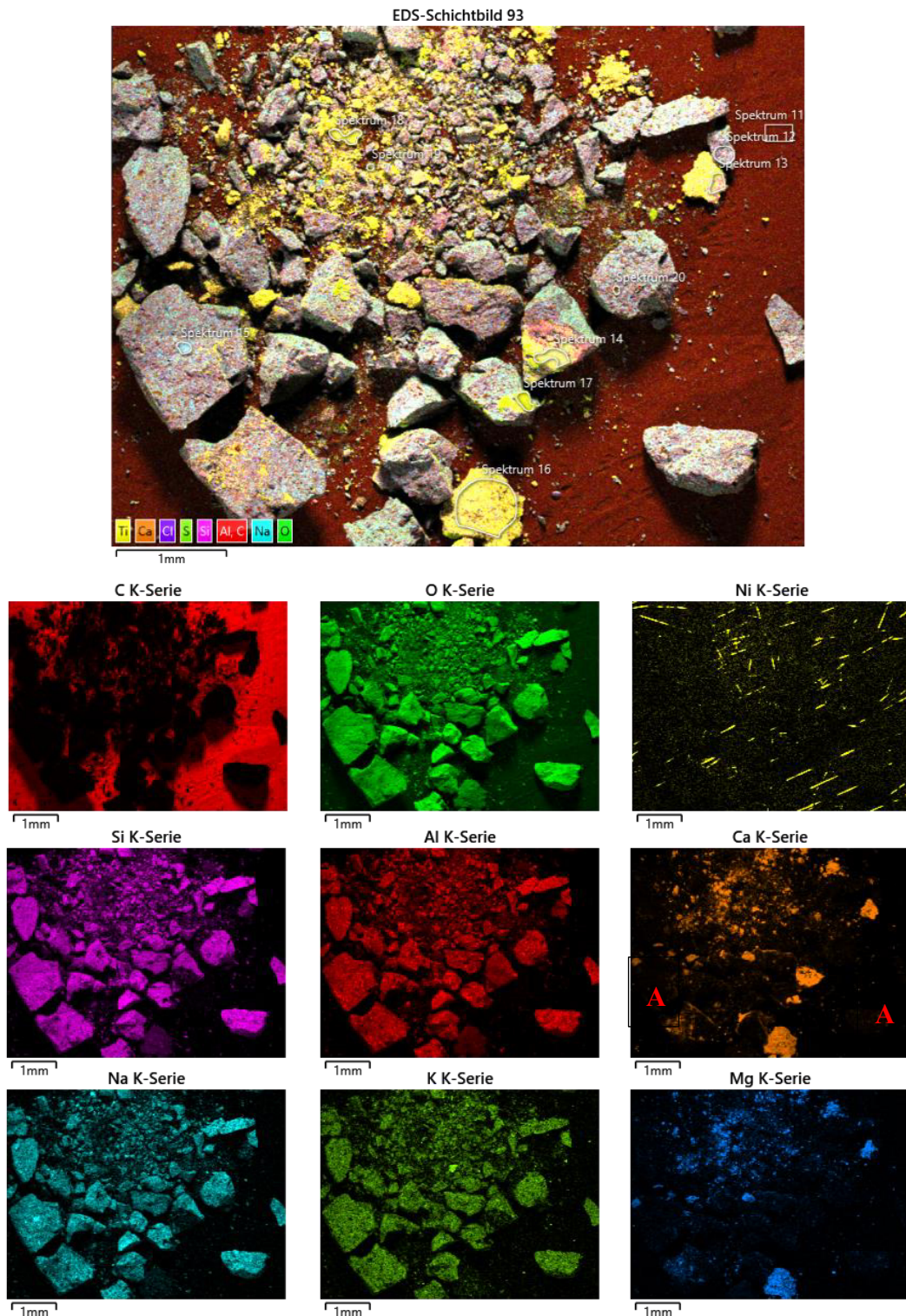


Abb. 38: EDX-Maps von Probe 8 (Helligkeiten normalisiert). Erste Reihe: Eindeutig zuordenbare Elemente. Zweite Reihe: Elemente der Calcium-Alumosilikate; Ca ist dabei nicht überall vertreten (vgl. Buchstabe A). Dritte Reihe: In Spuren vorkommende (Erd-) Alkalielemente. Cr, Ti, Fe, S, Cl lagen unterhalb der empirischen 0,1 at.-% Messwertgrenze und wurden deshalb hier nicht aufgeführt

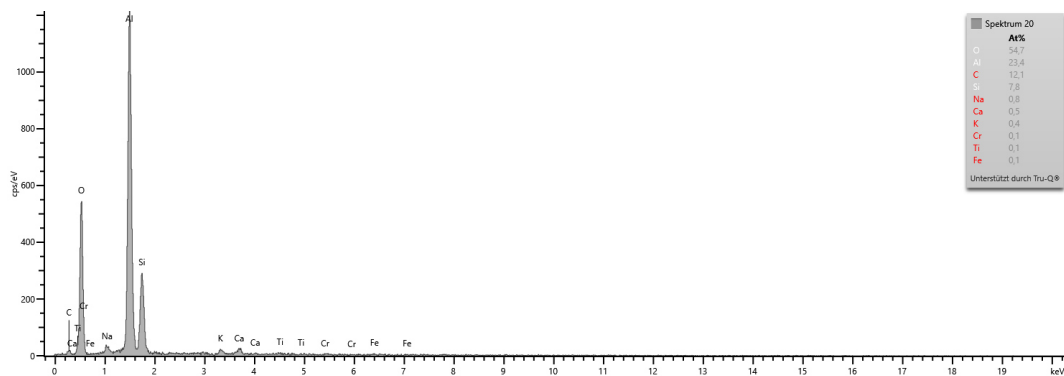


Abb. 39: Spektrum des untersuchten Bereichs von Probe 8. Rechts oben: EDX-Ergebnisse in Atomprozent

Einige Elemente (K, Cr, Ti, Fe) mussten bei der Spektralanalyse von *AZtec* (vgl. Abb. 39) manuell eingeschlossen werden, obwohl diese auf den Element-Maps des Programms automatisch angezeigt wurden.

4.4 Trocknung mit Exsikkator und Umluftofen

Der Versuch der Trocknung mit Exsikkator oder Umluftofen brachte in keinem der beiden Fälle eine nennenswerte Verbesserung oder Änderung der hohen Sauerstoffwerte (vgl. Tabelle 9). Das Ergebnis der Verrechnung der Atomprozent (Verfahren analog zu Kapitel 4.1) lag weiterhin deutlich über 0 at.-%.

Tab. 9: EDX-Ergebnisse der Atomprozent für Probe 3 und 5 nach Trockenverfahren (Messgerät: *Prisma E*). Unten: Verrechnung der Atomprozent (vgl. Kapitel 4.1)

Elemente	Probe 3 Schwarz-weißes Partikel [at.-%]	Probe 5 Schwarz-weißes Partikel [at.-%]
O	43,5	61,1
C	56,2	12,6
Si	0,2	15,6
Al	0,1	7,3
Ca	-	1,4
K	-	1,1
Mg	-	0,9
Ni	0,0	-
Sauerstoffanteil	43,5	61,1
Minus Si	43,1	29,9
Minus Al	43,0	19,0
Minus Ca+Na+Mg+K	43,0	16,1

4.5 Röntgendiffraktometrie und simultane thermische Analyse

Die Messung des weißen Partikels mit XRD ergab folgendes Diffraktogramm (Abb. 40):

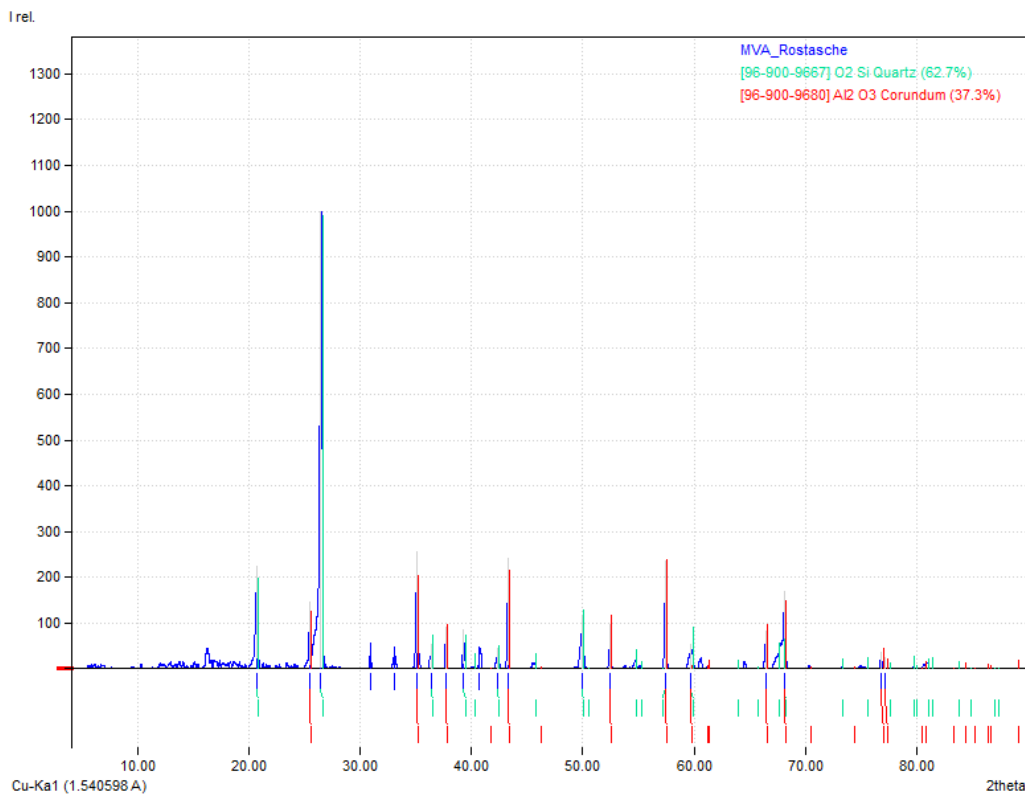


Abb. 40: Diffraktogramm eines weißen Partikels von Probe 3

Im gemessenen Diffraktogramm konnten die Hauptreflexe mit großer Sicherheit den Phasen Quarz (SiO₂) und Korund (Al₂O₃) zugeordnet werden.

Auf eine weitere Zuordnung der nicht so stark ausgeprägten Reflexe wurde im Weiteren verzichtet, die Gründe hierfür sind in Kapitel 5 angeführt.

Das Ergebnis einer der simultanen thermischen Analysen ist umseitig in Abbildung 41 dargestellt. Dort zeigte sich ein eindeutiger CO₂-Peak bei ca. 650 °C, dagegen ein wesentlich ambivalenterer H₂O-Peak zwischen 100 °C und 200 °C, während der H₂O-Peak zwischen 100 °C und 200 °C eine wesentlich ambivalenterer Charakteristik aufwies, jedoch keinen deutlich sichtbaren Ausschlag zeigte. Die Probenmasse zeigte zwar eine nur geringfügige Abnahme von ca. 1 Gew.-%, jedoch erfolgte diese kontinuierlich. Dabei ist ein zum CO₂-Peak korrespondierender Knick zu beobachten. Die DTA-Kurve (dunkelblau), aus welcher Informationen über Phasenübergänge gewonnen werden können, zeigt ein deutliches Plateau (endotherme Reaktion) bei ca. 180 °C.

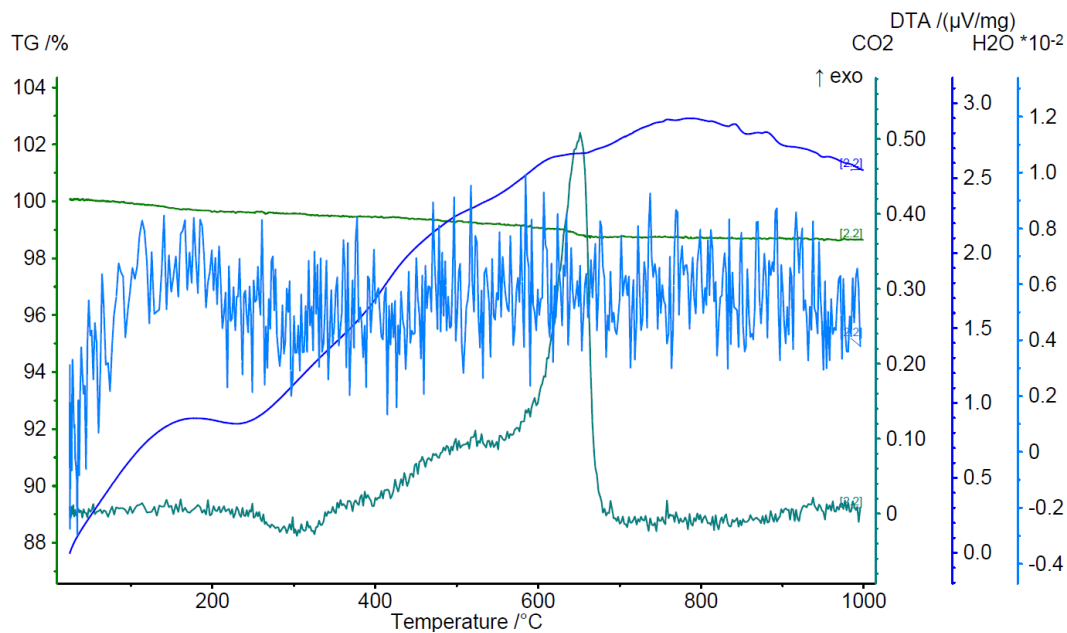


Abb. 41: Diagramm der STA-Ergebnisse (Grün: Masse der Probe; hellblau: H₂O-Ausgasung; türkis: CO₂-Ausgasung)

4.6 Vergleich Nassschliff zu Trockenschliff

Für den Vergleich wurden insgesamt zehn Bereiche gemessen. Zur Auswertung wurde die Standardabweichung der beiden Werte (von Probe 3 und von Probe 5) der Elemente eines Bereichs berechnet, wobei nur Werte über 0,1 at.-% berücksichtigt wurden (empirische untere Messgrenze des *Merlin 450*). Anschließend wurde aus den berechneten Standardabweichungen sowohl der Durchschnitt für den jeweiligen Bereich, als auch die Standardabweichung für Sauerstoff gesondert berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tab. 10: Durchschnittliche Standardabweichungen zwischen gemessenen Elementen zweier vergleichbarer Bereiche sowie gesondert für Sauerstoff

Partikel	Region	Durchschnitt	Abweichung Sauerstoff
Grau	Heller Bereich	1,02%	2,23%
Grau-weiß	Hellerer Bereich	0,26%	0,34%
	Dunklerer Bereich	0,22%	0,14%
Rötlich	Dunklerer Bereich	0,55%	0,20%
Schwarz-weiß	Heller (weißer) Bereich	1,68%	2,84%
	Dunklerer Bereich	2,32%	3,62%
	Schwarzer Bereich	0,87%	1,54%
Weiß	Hellere Stellen	2,48%	3,61%
Kupferband & Harz	Kupferband	1,35%	0,25%
	Harz	0,78%	0,70%
Ergebnis		1,15%	1,54%

Als Gesamtdurchschnitt der Standardabweichungen der zehn Bereiche ergab sich ein Wert von 1,15 % (Maximum 2,48 %, Minimum 0,22 %), und bei dem Gesamtdurchschnitt der Sauerstoff-Abweichung 1,54 % (Maximum: 3,62 %, Minimum 0,20 %). Die gemessenen Abweichungen zwischen den Proben sind damit gering.

Die Konsequenz des Schleifens ohne Schleifmittel zeigt sich allerdings deutlich am Schleiftisch, da der Abtrag an Probenmaterial nicht mehr von einer Flüssigkeit abtransportiert wurde und sich somit auf dem Schleifpapier zwischen den SiC-Schleifpartikeln festsetzte und kumulierte (s. Abb. 42). Die Punktabsaugung hatte darauf wenig bis keinen Einfluss, sodass das Schleifpapier bereits nach einem Schleifdurchgang unbrauchbar wurde. Auch die Entfernung von Harzstaub aus Kavitäten in Partikeln der Probe war



Abb. 42: Mit Probenabtrag (weiß) zugesetztes Schleifpapier (mittig: Geschliffener Probenkörper)

nicht zufriedenstellend möglich (s. Abb. 42: Der weiße Punkt auf dem unteren rötlichen Partikel war Harzstaub aus dem Schleifprozess). Die Anforderungen an die PSA waren ebenfalls höher (Mund-Nasen-Schutzmaske) als beim automatisierten Nassschliff an der Schleifmaschine.

Eine Kühlung erwies sich dagegen als nicht notwendig; der geschliffene Probenkörper entwickelte zu keiner Zeit Temperaturen über Handwärme.

4.7 Vergleich der REM-Mikroskope

Zum Vergleich der beiden REM-Mikroskope wurde analog zum Vorgehen in Kapitel 4.6 zuerst die Standardabweichung der jeweiligen Elemente in einem untersuchten (Teil-) Bereich berechnet und daraus die durchschnittliche Standardabweichung aller Elemente dieses Bereichs sowie gesondert für Sauerstoff berechnet. Der Durchschnitt dieser Werte ergab folgende Zahlen:

- Gesamtdurchschnitt der Abweichungen des *Thermo Fisher* Programms zum *AZtec* Programm (vgl. Tabelle 11):
 - 3,08 % über alle Elemente (Maximum 3,85 %, Minimum 2,37 %)
 - 3,94 % für Sauerstoff (Maximum 4,93 %, Minimum 3,24 %)

Tab. 11: Vergleich der Standardabweichungen zwischen dem *Thermo Fisher* Programm und dem *AZtec* Programm

Partikel	Durchschnittliche Standardabweichung	Standardabweichung O ₂
10_grau	-	-
10_grau-weiß	-	-
10_rötlich	3,30%	4,65%
10_schwarz-weiß	-	-
10_weiß	3,75%	4,93%
11_grau	2,49%	3,36%
11_grau-weiß	3,85%	3,24%
11_rötlich	2,69%	4,70%
11_schwarz-weiß	-	-
11_weiß	2,37%	2,77%
11_Kupferband	-	-
Ergebnis	3,08%	3,94%

- Gesamtdurchschnitt der Abweichungen des *Pathfinder* Programms zum *AZtec* Programm (vgl. Tabelle 12):
 - 3,69 % für alle Elemente (Maximum 10,07 %, Minimum 1,82 %)
 - 4,55 % für Sauerstoff (Maximum 6,96 %, Minimum 0,27 %)

Tab. 12 Vergleich der Standardabweichungen zwischen dem *Pathfinder* Programm und dem *AZtec* Programm

Partikel	Durchschnittliche Standardabweichung	Standardabweichung O ₂
10_grau	3,50%	6,42%
10_grau-weiß	3,38%	5,84%
10_rötlich	1,92%	0,27%
10_schwarz-weiß	3,50%	3,86%
10_weiß	3,80%	6,56%
11_grau	1,82%	3,02%
11_grau-weiß	3,29%	5,34%
11_rötlich	3,48%	6,96%
11_schwarz-weiß	2,36%	2,78%
11_weiß	3,47%	5,78%
11_Kupferband	10,07%	3,25%
Ergebnis	3,69%	4,55%

4.8 Vergleich der REM-Auswertungsprogramme des *Prisma E*

Beim Vergleich der Auswertungsprogramme des *Prisma E* (des intrinsisch integrierten *Thermo Fisher* Programms sowie des Programms *Pathfinder*) ergaben sich folgende Zahlen für den Gesamtdurchschnitt der Abweichungen (vgl. Tabelle 13):

- 1,46 % für alle Elemente (Maximum 4,28 %, Minimum 0,63 %)
- 2,64 % für Sauerstoff (Maximum 4,92 %, Minimum 1,22 %)

Tab. 13: Vergleich der Standardabweichungen zwischen dem *Thermo Fisher* Programm und dem *Pathfinder* Programm

Partikel	Durchschnittliche Standardabweichung	Standardabweichung O ₂
10_grau	0,89%	2,60%
10_grau-weiß	2,25%	1,64%
10_rötlich	1,62%	4,92%
10_schwarz-weiß	1,00%	2,60%
10_weiß	0,69%	1,79%
11_grau	0,63%	1,88%
11_grau-weiß	1,08%	1,22%
11_rötlich	1,02%	3,27%
11_schwarz-weiß	1,74%	4,38%
11_weiß	0,87%	2,19%
11_Kupferband	4,28%	2,51%
Ergebnis	1,46%	2,64%

4.9 Vergleich der EDX-Messdauer

Die Untersuchung des Einflusses der Verweildauer auf die Güte der Messergebnisse führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Wie in Abbildung 43 dargestellt, führte eine zehnmal längere Messzeit bei einem Partikel von Probe 11 zu einer deutlich rauschärmeren Element-Map, jedoch auch zu geringen Änderungen mancher Atomprozentanteile (vgl. Tab. 14 umseitig).

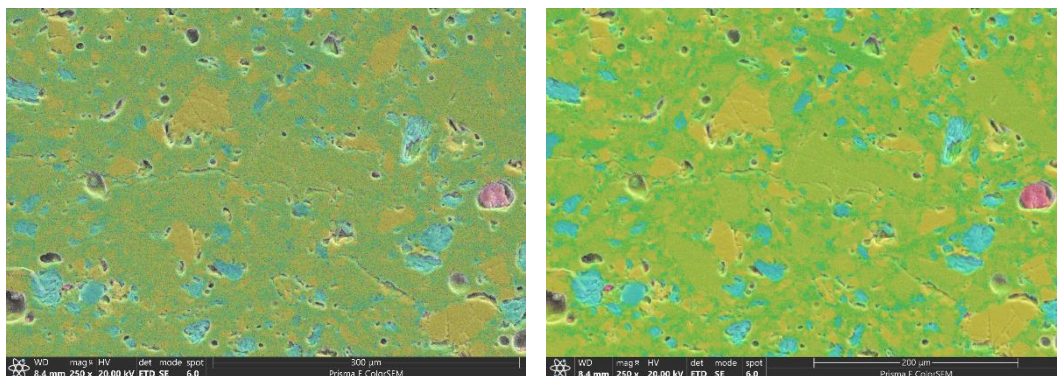


Abb. 43: Kurze Messdauer (3 min, links) vs. lange Messdauer (30 min, rechts) von Probe 11 (Grün: O, Hellblau: Al, Gelb: Si, Rosa: Ca)

Tab. 14: EDX-Ergebnisse (3 min und 30 min Messung, Probe 11)

Elemente	3 min [at.-%]	30 min [at.-%]	Unterschied [at.-%]
O	57,8	57,0	0,8
Si	21,1	21,1	0,0
Al	10,9	10,9	0,0
C	6,6	7,9	1,3
Na	2,0	1,9	0,1
K	0,8	0,8	0,0
Zr	0,4	-	0,4
Ca	0,2	0,2	0,0
Ti	0,1	0,1	0,0
Fe	0,1	0,1	0,0

Abb. 44 zeichnet hingegen ein anderes Bild: Während hier die längere Messung zu einem deutlich verwaschenerem Mapping führte, glichen die gemessenen Atomprozente bis auf geringe Abweichungen denen der kürzeren Messung (s. Tab. 15).

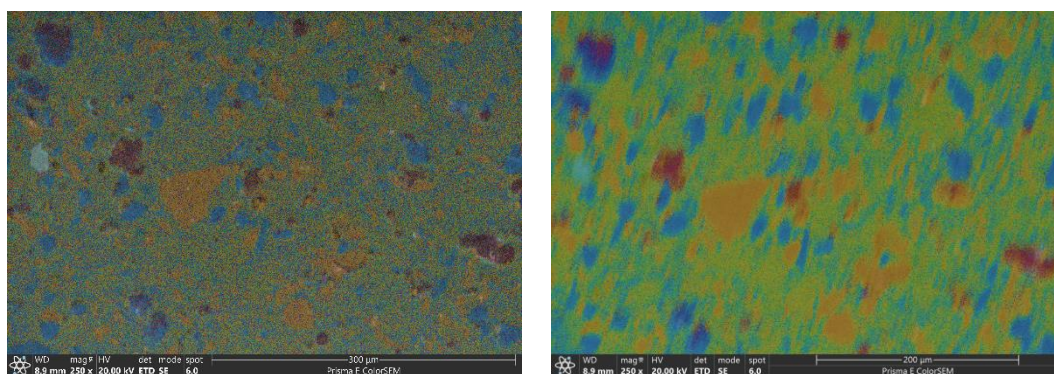


Abb. 44: Kurze Messdauer (3 min, links) vs. lange Messdauer (30 min, rechts) von Probe 10 (Dunkelblau: O, Orange: Si, Rot: C, Blau: Al, Türkis: Ca)

Tab. 15: EDX-Ergebnisse (3 min und 30 min Messung, Probe 10)

Elemente	3 min [at.-%]	30 min [at.-%]	Unterschied [%]
O	50,7	50,6	0,1
Si	21,5	21,2	0,3
C	12,9	13,5	0,6
Al	11,1	11,0	0,1
Na	2,2	2,2	0,0
K	0,8	0,8	0,0
Mg	0,3	0,3	0,0
Ca	0,2	0,2	0,0
Pt	0,2	0,2	0,0
Ti	0,1	0,1	0,0

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse bezüglich ihrer Repräsentativität betrachtet und mögliche Fehlerquellen sowie ungeklärte Phänomene aufgezeigt. Anschließend wird jeweils bewertet, wie die Ergebnisse im Gesamtkontext zu interpretieren sind.

Validierung bisheriger abweichender Ergebnisse

Die erhöhten Sauerstoffwerte konnten über fast alle Messungen hinweg bestätigt werden. Die Höhe der Abweichungen besaß nach der Verrechnung eine Spannweite von fast 40 at.-% bis zu –13 at.-% unzureichender Atomprozent (vgl. Anhang A). In der für diese Arbeit zurate gezogenen Literatur findet eine solche Problematik keine Erwähnung, was die Notwendigkeit der Untersuchung dieses Phänomens aber nur unterstreicht.

Auffällig ist, dass sich viele der Elemente, die im unteren Atomprozent-Bereich vorliegen, nicht nur auf einen oder wenige räumlich begrenzte Orte konzentrieren. Häufig ist ein „Grundrauschen“ des Elements über die gesamte Element-Map zu sehen (vgl. Abb. 45), was nicht auf Messungenauigkeiten des Geräts zurückgeführt werden kann, da die Aufnahme des besser auflösenden *Merlin 450* diese Beobachtung bestätigte. Dieses „latente“ Auftreten ist bei dieser Messung neben Natrium und Platin z.B. auch bei Mangan (Abb. 33) aber auch Titan, Chlor, Magnesium und Eisen zu sehen; es ist unwahrscheinlich bis ausgeschlossen, dass alle diese Elemente eine gemeinsame Phase über den gesamten Messbereich gebildet haben. In der Literatur finden derartige Beobachtungen keine Erwähnung. Auch eine flächige Verteilung durch den Schleifprozess ist bei einer solchen Gleichmäßigkeit als unwahrscheinlich einzustufen.

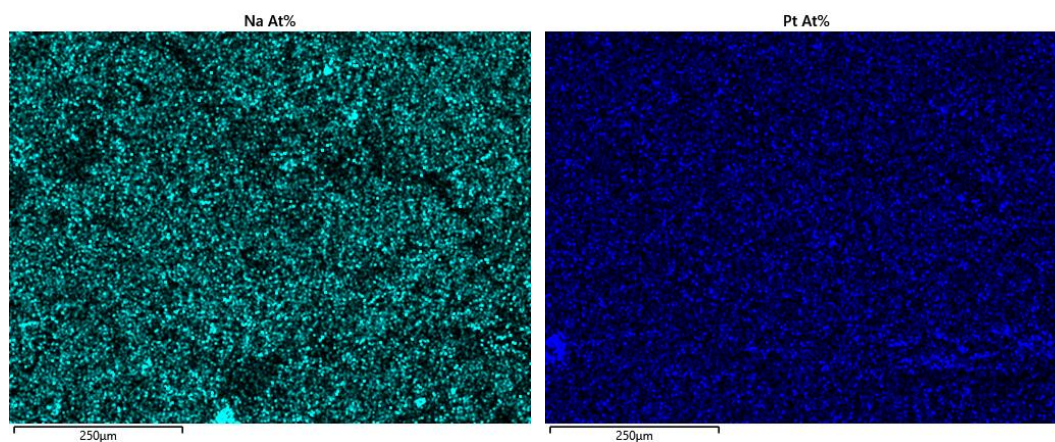


Abb. 45: Natrium (links; 0,5 at.-%) wird über die gesamte Messfläche detektiert, genauso wie Platin (rechts; 0,1 at.-%), was gleichmäßig über die Oberfläche gesputtert wurde. Aufnahme des *Zeiss Merlin* von Probe 10, rötliches Partikel

Dass die Verrechnung der Atomprozentage trotzdem bei manchen Partikeln bzw. Bereichen auf diesen Partikeln auf fast 0 at.-% funktionierte (vgl. Anhang), zeigt allerdings, dass die durchgeführten EDX-Messungen nicht fernab der Realität liegen; oftmals funktionierte die Zuordnung einzelner Teilchen in dem Probenbereich bei häufig vorkommenden Elementen (Si, Al, Ca) sowie unter dem Lichtmikroskop sichtbaren „Phasensprenkeln“ (also Teilchen, die sich deutlich gegenüber ihrer Matrixphase abheben, vgl. Abb. 46), deren Zusammensetzung gut erkennbar war. Insbesondere Kumulationen von Kohlenstoff in Rissen und Poren der Probenoberfläche waren deutlich zu erkennen. Vielmehr konnte über die Gesamtheit der Messungen keine sicheren Zusammenhänge erkannt werden.

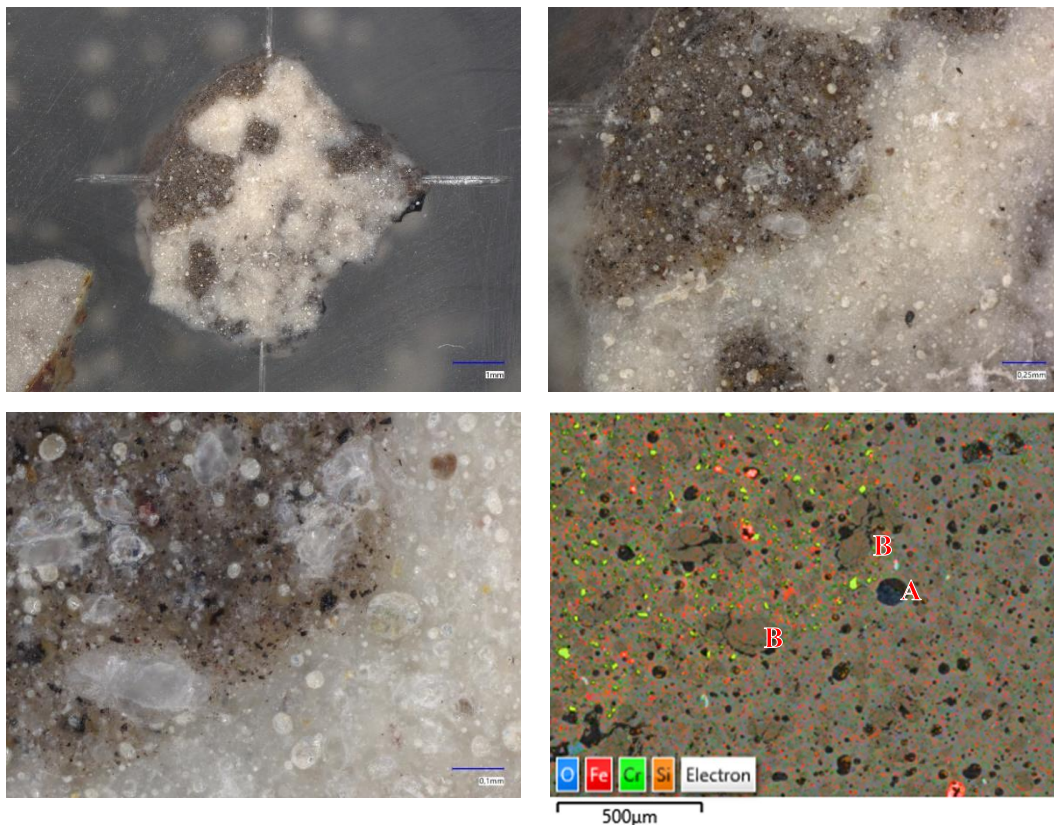


Abb. 46: Vergleich von Lichtmikroskop-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen mit einer EDX-Aufnahme. Die schwarzen Partikel sind als Fe-Cr-Teilchen ersichtlich; in den Poren liegt C vor („A“); die weißen Bereiche („B“) sind Si

Auch die Auswertung der Versuche gestaltete sich schwieriger als erwartet. So identifizierten die Programme des *Prisma E* in manchen Fällen bei der Analyse des Spektrums Elemente fehlerhaft, die dann manuell ausgeschlossen werden mussten (was sich v.a. bei sehr leichten Elementen wie z.B. Beryllium häufte). Dabei bestand eine gewisse Unsicherheit, welche Elemente genau ausgeschlossen werden konnten und mussten, da MVA-Rostasche generell sehr heterogen mit Beteiligung vieler Elemente in vielerlei Phasen ist. Hinzu kam die Schwierigkeit, dass v.a. die K-Energienlinien leichter Elemente (ca. < 1 keV) oft von L-Linien schwerer Elemente überlagert werden, was genaue

Zuordnung bei Anwesenheit schwerer und leichter Elemente erschwert. Wo möglich, wurde daher nach kurzer Prüfung der Elementzuordnung des Programms vertraut.

Pathfinder zeigte allerdings teilweise sogar unterschiedliche Ergebnisse zwischen der Analyse während der bzw. im direkten Anschluss zur Live-Messung und der Analyse nach Schließen und erneutem Öffnen des Programms. Dies konnte zwar leicht umgangen werden indem nur die Ergebnisse nach dem ersten Schließen und Öffnen des Programms berücksichtigt wurden, warf dies in negatives Licht auf das Programm selbst.

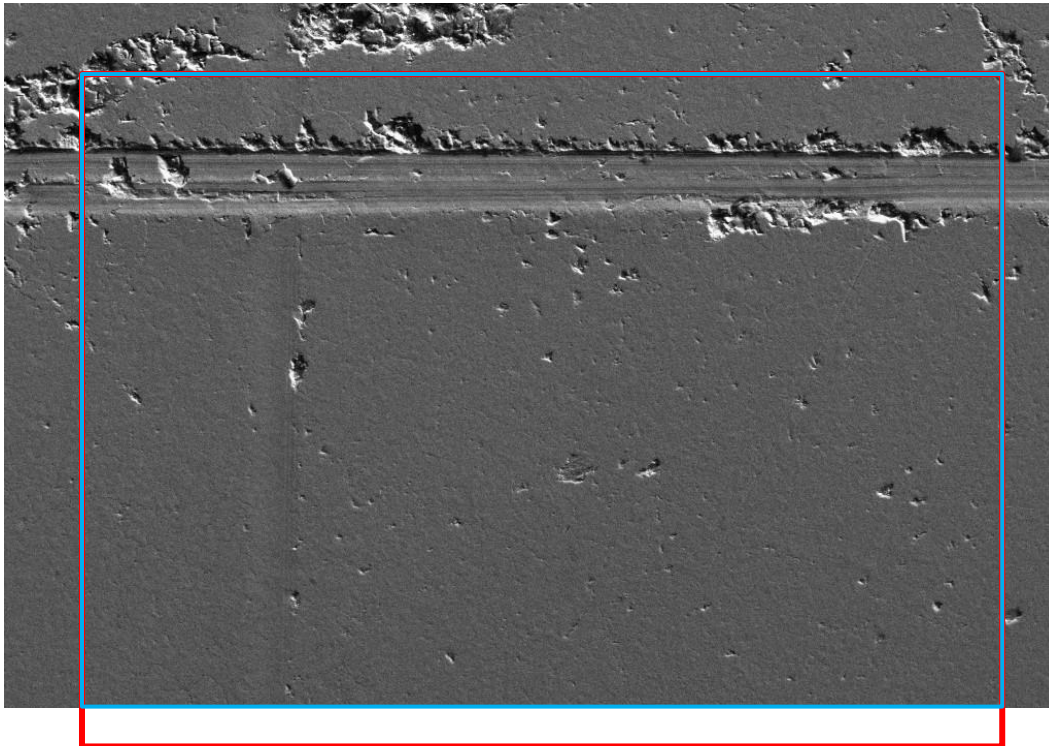


Abb. 47: SE-Aufnahme des *Prisma E*. Rotes Rechteck: Aufgenommener Bereich des *Merlin 450*; hellblaues Rechteck: Die Überschneidung als zur Analyse gemessener Teilbereich

Eine weitere Schwierigkeit in diesem Zusammenhang war das Ziehen identischer Analysebereiche (vgl. Abb. 47). Dass sich die Messbereiche beider REM komplett überschneiden gelang nur selten; meist musste per Hand ein Rechteck zur Eingrenzung des Analysebereichs über den Messbereich gelegt werden. Da schon geringe Abweichungen merkbare Unterschiede bei den Messwerten bedeuteten, musste hier sehr genau gearbeitet werden, was aber eine weitere Fehlerquelle darstellt.

Problematischer, da weder zu sehen noch zu beeinflussen, war die Möglichkeit, dass die Stoffzusammensetzung im Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls unter der Probenoberfläche eine andere war als an der Oberfläche. Das ist bei homogenen Proben üblicherweise kein Problem; bei Rostaschen dagegen kann dies zu einem nur schwer auszuräumenden Faktor werden. Das war auch einer der Gründe, weshalb der Messgerätverantwortliche EDX-Messungen lediglich als „semiquantitativ“ bezeichnete,

und für eine exakte quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung auf Messmethoden wie RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) oder TGA verwies.

Die Repräsentativität der EDX-Analyseergebnisse dieser Arbeit ist aufgrund verschiedener, nur schwer zu ändernder Umstände eingeschränkt. Dies führt zu einer eingeschränkten Aussagekraft bezüglich der quantitativen Zusammensetzung der Proben; allerdings zeigen die Ergebnisse im Großen und Ganzen eine Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten und erwarteten Messwerten.

Vergleich der Einbettharze

Bei dem Vergleich der Einbettharze konnte kein messbarer Unterschied festgestellt werden. Es ist unklar, ob das auf allgemeine Schwierigkeiten bei den REM-Messungen zurückzuführen ist, oder ob die Kunstharze untereinander keine großen Unterschiede aufweisen. In der Literatur findet die Art des gewählten Harzes meist keine Erwähnung, weshalb davon auszugehen ist, dass diese Auswahl irrelevant ist, solange die Einbettmasse geeignete (mechanische) Eigenschaften besitzt (Benetzung, guter Kontakt mit Partikeln, o.Ä.).

Untersuchung des Einflusses des Sputterns

Bei uneingebetteten Proben (Proben 8 und 9) zeigte sich, dass eine Besputterung nicht notwendig ist und die im Klebepad eingewobenen Nickelfäden eine elektrostatische Aufladung effektiv ableiten können. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Zusammensetzung an der Oberfläche gemessen wird, die bedeutend mehr Umwelteinflüssen, Verschmutzungen o.Ä. ausgesetzt ist und damit ggf. deutlich von der tatsächlichen inneren Zusammensetzung des Partikels abweichen kann. Zusätzlich dazu ist zu beachten, dass durch den größeren Anteil des Kohlenstoff-Klebepads am untersuchten Bereich die Element-Anteile des zu untersuchenden Partikels am EDX-Ergebnis geringer ausfallen, sodass Messungenauigkeiten stärker ins Gewicht fallen. Eine solche Probenpräparation ist daher nur eingeschränkt für die Analyse der Probenzusammensetzung zu empfehlen.

Untersuchungen für eingebettete Proben ergaben dagegen, dass das Besputtern ein notwendiger Schritt der Probenpräparation ist, um diese in einem REM untersuchen zu können. Dies war intuitiv zu erwarten und empfohlen in vielen Literaturwerken sowie der Gebrauchsanleitung des REM. Grund dafür ist vermutlich, dass durch das Harz (elektrischer Isolator) jeglicher Kontakt der Partikel zur Stage des REM verhindert wird.

Wurde der Kontakt von besputterter Probenoberfläche zu dem Probenhalter und somit der Stage des REM durch ein leitfähiges Klebeband noch verbessert, erhöhten sich sowohl die

Bildqualität als auch die Genauigkeit der EDX-Ergebnisse (durch eine höhere Count Rate). Das Aufbringen eines leitfähigen Klebebands ist somit empfohlen, aber nicht notwendig.

Das Aufbringen von Leitsilber, um direkten Kontakt von mineralischen Partikeln zum Klebeband herzustellen, ist nur nötig für Aufnahmen mit Anspruch an allerhöchste Qualität, welche dann allerdings polierte Proben voraussetzen, und war im Rahmen der Versuche dieser Arbeit dementsprechend nicht nötig.

Trocknung mit Exsikkator und Umluftofen

Da schon trotz des vorhandenen Vakuums bei Messungen im REM die erhöhten Sauerstoffwerte gemessen wurden, war es erwartbar, keine Änderung durch die Lagerung im Exsikkator zu erzielen. Der Versuch sollte vielmehr zeigen, dass sich auch nach einem mehrstündigen Aufenthalt der Proben im Vakuum keine Änderungen ergeben, um diese Methode als „sparsames Trockenverfahren“ auszuschließen, was nach der Auswertung der Fall war.

Dass auch Temperaturen im Umluftofen über dem Siedepunkt von Wasser keine Änderungen hervorriefen, widerlegt die anfängliche These der hydrophilen Phasen, welche Kristallwasser eingelagert haben könnten.

Röntgendiffraktometrische und thermische Analyse

Auf eine Charakterisierung der Rostaschepartikel mit XRD oder STA wurde verzichtet, da diese keine Erkenntnisgewinne in Bezug auf die Forschungsfragen dieser Arbeit boten und beide Methoden nicht sinnvoll in den Versuch des ingenieurwissenschaftlichen Praktikums integrierbar sind (aufgrund der komplizierten Auswertung bzw. der langen Messzeit). Auch die Testversuche wurden, aus folgenden Gründen, nicht weitergehend ausgewertet:

- XRD: Um Diffraktogramme umfassend auszuwerten, ist grundlegendes Wissen über die Herkunft und Zusammensetzung der Probe nötig. Da die Probe weitestgehend unbekannt war und Literaturrecherche zu Rostasche eine hohe Heterogenität und Zahl vorhandener Phasen nahelegte, schienen XRD-Analysen nicht zielführend.
- STA: Auch der Erkenntnisgewinn der STA fiel nicht aus wie erhofft. Zwar konnte bei der Wasserdampf-Kurve kein klarer Peak um 100 °C erkannt werden, was sich mit der oben aufgestellten Widerlegung der Hydratwasserthese deckt; die Wasserdampf-Kurve ist allerdings viel zu unpräzise, um belastbar ausgewertet werden zu können. Im Vergleich dazu zeigt die CO₂-Kurve einen eindeutigen Anstieg ab 600 °C mit Peak bei etwa 650 °C, was in etwa der Zersetzungstemperatur von CaCO₃ entspricht. Das Plateau der DTA-Kurve könnte unter der Berücksichtigung eines Defekts an der Wärmeisolierung der Kopplung

zwischen STA und GC während der Messungen zur Wasserdampf-Freisetzung korrespondieren. Belastbare Aussagen sind auch hier nur eingeschränkt zu tätigen.

Zusammengefasst war die Forschungsfrage, warum im EDX erhöhte Sauerstoffwerte gemessen werden, mit keinem der beiden Verfahren zu beantworten während sonstige erhoffte Erkenntnisgewinne ausblieben.

Vergleich Nassschliff zu Trockenschliff

Bei direkten Vergleichen lohnt sich die Frage, ob eine blinde Zuordnung der Messergebnisse, d.h. ohne Vorwissen und nur aufgrund eindeutig sichtbarer Unterschiede, möglich wäre. Eine solche Blindzuordnung von trocken- und nass geschliffenen Proben war nicht möglich, da die Unterschiede allein der Messwerte zu gering ausfielen (durchschnittlich 1,15 % Standardabweichung über alle Elemente und 1,54 % über Sauerstoff), was v.a. bei den bisherigen unzuverlässigen EDX-Messwerten unterhalb der im Messprozess erwarteten Schwankungen lag. Makroskopisch wäre zwar anhand des sich in Poren abgesetzten Harzstaubs der Trockenschliff zu erkennen gewesen; rein anhand der EDX-Messwerte war er das jedoch nicht.

Vergleich der REM-Mikroskope

Sowohl die *Thermo Fisher* Software als auch *Pathfinder* zeigten Abweichungen von lediglich 3-4 % über alle Elemente und 4-5 % für Sauerstoff zu mit *AZtec* ausgewerteten Messungen des *Merlin 450*. Das waren zwar Werte, die im günstigen Fall die Verrechnungen so beeinflussen konnten, dass die Sauerstoff-Atomprozentage vollständig verteilt werden konnten; im ungünstigen Fall reichten aber auch diese Schwankungsbereiche nicht dafür aus. Hinzu kam, dass die Schwankungsrichtung arbiträr war – d.h. es war kein klarer Trend zu erkennen, in welche Richtung die Werte schwankten. Auch Trends zwischen zwei optisch ähnlichen Partikeln ließen sich kaum erkennen: Während der Sauerstoff-Wert z.B. beim rötlichen Partikel für Probe 10 bei beiden REM fast identisch war (Standardabweichung von 0,27 %), war die Abweichung für Probe 11 um den Faktor 25 höher (Standardabweichung 6,96 %, vgl. Tab. 12).

Ein Grund hierfür könnte gewesen sein, dass die Messungen des *Merlin 450* mit modernerer und umfangreicherer Ausrüstung erfolgten. Durch automatisierte Messungen konnten zusätzlich deutlich längere Messzeiten realisiert werden. Das *Prisma E* dagegen nutzte eine herkömmliche Wolfram-Kathode und nur einen EDX-Detektor. Diese Ausstattung ist für einen „ersten Schuss“ und damit groben Überblick ausreichend, allerdings inzwischen laut Aussage des Geräteverantwortlichen nicht mehr Stand der Technik.

Vergleich der REM-Auswertungsprogramme des *Prisma E*

Trotz der identischen Datengrundlage für beide Auswertungsprogramme des REM (identischer Bereich), zeigten sich Abweichungen. Diese fielen zwar insgesamt gering aus (1,46 % über alle Elemente, 2,64 % für Sauerstoff, vgl. Tabelle 13), jedoch gab es auch hier Ausreißer wie z.B. im Bereich des Kupferbands (4,28 %, was bei zwei Messwerten einen absoluten Unterschied von 8,56 at.-% ausmacht). Da eine erneute Messung eines bestimmten Bereichs mit der *Thermo Fisher* Software nicht möglich war (vgl. Kapitel 3.8), konnten diese Werte nicht nochmals überprüft werden.

Auch hier zeigt sich also, dass den Auswertungsdaten des *Prisma E* kein blindes Vertrauen geschenkt werden kann oder soll.

Vergleich der EDX-Messdauer

Ein zur generellen Optimierung des Versuchsablauf untersuchter Aspekt war der Einfluss der Messzeit auf die Messergebnisse, u.a. auch durch den Rat des Geräteverantwortlichen des *Prisma E*, dass eine längere Messdauer der Güte der EDX-Ergebnisse immer zuträglich wäre. Intuitiv zu erwarten war durch die Verzehnfachung der Messdauer v.a. eine bessere Qualität der EDX-Maps, was beim untersuchten Bereich von Probe 11 deutlich ersichtlich war (vgl. Abb. 43).

Das dadurch verwischte Bild bei Probe 10 (Abb. 44) ist wohl als Ausreißer zu werten, da in keiner der vorherigen Messungen Probleme dieser Art bestanden und nicht nur die EDX-Maps, sondern auch das SE-Hintergrundbild verwischt war. Der Grund für das Verwaschen bleibt dabei unklar; Probendrift als Resultat elektrostatischer Aufladung allerdings kann ausgeschlossen werden, da die dabei ebenfalls auftretenden Artefakte (in Form weißer Streifen im SE-/BSE-Bild) nicht zu sehen waren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Rostaschepartikel mit gängigen Methoden der Materialcharakterisierung zu analysieren und durch die Untersuchungsergebnisse Ungereimtheiten im dazugehörigen bisherigen Versuchsablauf des ingenieurwissenschaftlichen Praktikums an der Universität Augsburg aufzuklären.

Dazu wurden in den ersten Kapiteln die thematischen Grundlagen gelegt, die dem Leser das Verständnis der Thematiken rund um Entstehung von Abfall, dessen Stoffzusammensetzung und möglicher Prozesse nach Austrag aus der MVA erleichtern sollte. Wo möglich, wurde verschiedene Literatur zum Vergleich herangezogen oder neue Verfahren wie die elektrodynamische Fragmentierung den konventionellen Verfahren gegenübergestellt. Auch die genutzten Messmethoden und -Geräte wurden kurz eingeführt.

Im Hauptteil der Arbeit wurde zuerst der Versuchsablauf des ing.-wiss. Praktikums skizziert und darauf aufbauend (zur Klärung der Forschungsfragen) durchgeführte eigene Versuche beschrieben sowie deren Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Die ersten Versuche galten der Verifikation, dass bisher nur anekdotisch bekannte erhöhte Sauerstoffwerte tatsächlich weiterhin Bestand hatten, was bestätigt werden konnte. Versuche, sowohl vor dem Prozess eventuell anwesendes (Kristall-) Wasser mit Exsikkator oder Umluftofen zu entfernen, als auch im Prozess zu vermeiden (Trockenschliff) brachten dabei nicht die gewünschte Wirkung. Versuche, die der Optimierung spezifischer Schritte des Versuchsablauf galten, zeigten teils intuitiv sinnvolle Ergebnisse: Das Besputtern der Probenoberfläche erwies sich bei eingebetteten Proben als notwendig, bei uneingebetteten Proben als optional. Eine zusätzliche Verbindung über den Probenrand durch leitfähiges Klebeband wirkte sich positiv auf die Qualität der Messungen aus. Die Art des Kunstharzes war irrelevant; eine längere Messdauer für die Güte der EDX-Ergebnisse dagegen in den meisten Fällen von Vorteil. Vergleichsmessungen zwischen den REM zeigen fast komplette Übereinstimmung der Messwerte bis zu Diskrepanzen im niedrigen zweistelligen Atomprozentbereich an; die beiden Auswertungsprogramme des *Prisma E* weisen geringere, aber messbare, Unterschied auf – trotz in diesem Fall identischer Rohdaten.

Für die eingangs gestellten Forschungsfragen bedeuten diese Ergebnisse, dass keine zufriedenstellenden Antworten gefunden werden konnten. Die Frage nach dem Grund der erhöhten Sauerstoffwerte konnte anhand der durchgeführten Versuche und deren Auswertung nicht beantwortet werden; Optimierungspotenziale für den Versuchsablauf konnten jedoch in Bezug auf einzelne Prozessschritte (Schleifen mit optimierten Parametern, Präzisierung, wann gesputtert werden muss, Einfluss der Messdauer) vorgeschlagen werden.

An die gewonnen Erkenntnissen dieser Arbeit kann weitere Forschung anknüpfen. Vorstellbar wären die Durchführung ähnlicher Versuchsreihen mit homogenisierten Rostaschepartikeln (z.B. durch Mahlen hergestellte Pulver), welche mit EDX untersucht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Untersuchung von Rostaschen, über deren Entstehung und Zusammensetzung im Vorfeld mehr Informationen bekannt sind, wodurch eine quantitative XRD-Analyse ermöglicht würde. Auch EDX-Messungen eines Materials bekannter Zusammensetzung (z.B. Kalibrierungsmaterial oder hochreine Stoffe) können die Abweichungen der beiden in dieser Arbeit genutzten REM exakt bestimmen, und so einerseits die Qualität der Messungen des REM vor Ort bestimmen, und andererseits ggf. ermöglichen, einige Ergebnisse dieser Arbeit neu zu interpretieren.

Abschließend muss betont werden, dass die Möglichkeiten, welche Studentinnen und Studenten im ing.-wiss. Praktikum gegeben wird, in ihrer Wichtigkeit für einen bewussten Umgang mit Ressourcen nicht zu unterschätzen sind. Dass Messinstrumente und Verfahren, die noch bis vor wenigen Jahren ausschließlich Experten vorbehalten waren, von Studentinnen und Studenten genutzt werden können und dürfen ist außerordentliches Privileg und Inspiration zugleich; Inspiration für angehende Forscherinnen und Forscher, die sich so den Problemen unserer Zeit stellen können. Problemen wie z.B. dem Aufräumen des eingangs erwähnten GPGP. Derzeitigen Schätzungen zufolge ist dies aufgrund der schiereren Ausdehnung gleichermaßen kaum machbar und unwirtschaftlich, wie auch Charles J. Moore festgestellt hat: „[...] cleaning up the garbage patch would „bankrupt any country“ that tried it“ (*National Geographic* 2024). Es wird also inspirierte und einfallsreiche Forscherinnen und Forscher brauchen, zukünftig derartiger Probleme Herr zu werden.

Literaturverzeichnis

Arvelakis, Stelios; Jensen, Peter Arendt; Dam-Johansen, Kim (2004): Simultaneous Thermal Analysis (STA) on Ash from High-Alkali Biomass. In: *Energy Fuels* 18 (4), S. 1066–1076. DOI: 10.1021/ef034065%2B.

Bayuseno, A. P.; Schmahl, W. W. (2010): Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 30 (8-9), S. 1509–1520. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.03.010.

Beck, Ralf; Kröger, Werner (2005): Aschen aus der Müllverbrennung - Baustoff auf Deponien oder Abfall zur Ablagerung? Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Bayerisches Landesamt für Umwelt. Online verfügbar unter <https://www.abfallratgeber.bayern.de/publikationen/abfallverwertung/doc/asche.pdf>, zuletzt geprüft am 29.07.2024.

Bourtsalas, Athanasios (2015): Processing the Problematic Fine Fraction of Incinerator Bottom Ash Into a Raw Material for Manufacturing Ceramics. Dissertation. Imperial College London, London. Department of Civil and Environmental Engineering. Online verfügbar unter <https://www.semanticscholar.org/paper/Processing-the-problematic-fine-fraction-of-bottom-Bourtsalas/7a647841947476e48950c987405b1aa7027bb9cc>, zuletzt geprüft am 26.07.2024.

Deike, Rüdiger: Möglichkeiten des Recyclings von HMV-Schlacke. VDI Wissensforum. Online verfügbar unter https://www.gks-sw.de/images/pdf2012/vdi-therm-abfallbehandlung-12-schlackerecycling_deike.pdf, zuletzt geprüft am 09.08.2024.

Deutschlandfunk.de (2024): Tolle Idee – Was wurde daraus? - Mülltrennung mit Blitzschlägen. Deutschlandfunk.de. Online verfügbar unter <https://www.deutschlandfunk.de/tolle-idee-was-wurde-daraus-muelltrennung-mit-blitzschlaegen-100.html>, zuletzt aktualisiert am 11.08.2024, zuletzt geprüft am 11.08.2024.

Enercity (2021): Energie aus Müll: Thermische Abfallverwertung erklärt. Unter Mitarbeit von Jens Lehmann. Hg. v. Enercity AG. Online verfügbar unter <https://www.enercity.de/magazin/unsere-welt/wie-funktioniert-thermische-abfallverwertung>, zuletzt aktualisiert am 25.07.2024.

Euler, Tilman: Ressourcenschutz in der Abfallwirtschaft – MVA-Aschen als Sekundärrohstoffquelle für Metalle. Bachelorarbeit. Hochschule RheinMain, Wiesbaden. Online verfügbar unter

https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/abfall/ressourcenschutz/MVA_Aschen_BA_geaendert.pdf, zuletzt geprüft am 09.08.2024.

Fels Werkstoffanalytik: Mineralbestimmung: EDX-Analysen. Hg. v. Fels Werkstoffanalytik. Online verfügbar unter <http://www.mikroanalysen.de/kapitel/21edx.htm>, zuletzt geprüft am 08.08.2024.

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP: Innovatives Recycling-Verfahren für Altbeton mittels elektrischen Hochspannungs-Impulsen. Unter Mitarbeit von Volker Dr. Thome. Online verfügbar unter https://www.brd.nrw.de/document/RR2019_75PA_TOP4_Votr.pdf, zuletzt geprüft am 11.08.2024.

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP (2024): Elektrodynamische Fragmentierung. Online verfügbar unter <https://www.ibp.fraunhofer.de/de/kompetenzen/mineralische-werkstoffe-baustoffrecycling/aufbereitungsverfahren/elektrodynamische-fragmentierung.html>, zuletzt aktualisiert am 11.08.2024, zuletzt geprüft am 11.08.2024.

Gesetze im Internet - Volltextsuche (2024). Online verfügbar unter https://www.gesetze-im-internet.de/cgi-bin/htsearch?config=Gesamt_bmjhome2005&method=and&words=abfall&suche=Suchen, zuletzt aktualisiert am 15.07.2024, zuletzt geprüft am 15.07.2024.

Gronwald, Imke; Kronseder, Matthias: Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlolithographie. Anleitung zum Nanowissenschaftlichen Praktikum. Institut für Experimentelle und Angewandte Physik II, Universität Regensburg. Online verfügbar unter https://phyutils.app.uni-regensburg.de/nap/pub/Anleitungen/Anleitung_ESL-V1.pdf, zuletzt geprüft am 13.08.2024.

Holm, Olaf (2021): ATR Aufschluss, Trennung und Rückgewinnung von ressourcenrelevanten Metallen aus Rückständen thermischer Prozesse mit innovativen Verfahren. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Inkaew, Kanawut; Saffarzadeh, Amirhomayoun; Shimaoka, Takayuki (2016): Modeling the formation of the quench product in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 52, S. 159–168. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.03.019.

Iseli, Cédric; Streicher-Porte, Martin; Martino, Rémi; Gaydardzhiev, Stoyan; Weh, Alexander: RecyDepotech 2016. Elektrodynamische Fragmentierung von Elektroschrott. In: . Online verfügbar unter <https://orbi.uliege.be/handle/2268/201352>, zuletzt geprüft am 10.08.2024.

ITAD (2024a): Reststoffe (allgemeine Informationen). Hg. v. ITAD. Online verfügbar unter <https://www.itad.de/wissen/reststoffe>, zuletzt aktualisiert am 25.07.2024.

ITAD (2024b): Unsere Mitgliedsanlagen. Hg. v. ITAD. Online verfügbar unter <https://www.itad.de/ueber-uns/anlagen>, zuletzt aktualisiert am 25.07.2024.

Khan, Hayat; Yerramilli, Aditya S.; D'Oliveira, Adrien; Alford, Terry L.; Boffito, Daria C.; Patience, Gregory S. (2020): Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— XRD. In: *Can J Chem Eng* 98 (6), S. 1255–1266. DOI: 10.1002/cjce.23747.

Klein, Ralf (2002): Wasser-, Stoff- und Energiebilanz von Deponien aus Müllverbrennungsschlacken. Dissertation. Technische Universität München, München. Online verfügbar unter <https://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss2002061007095>, zuletzt geprüft am 25.07.2024.

Lebreton, L.; Slat, B.; Ferrari, F.; Sainte-Rose, B.; Aitken, J.; Marthouse, R. et al. (2018): Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. In: *Scientific reports* 8 (1), S. 4666. DOI: 10.1038/s41598-018-22939-w.

Martens, Hans; Goldmann, Daniel (2015): Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis. 2. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.

Michler, Goerg H. (2019): Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.

National Geographic (2024): Great Pacific Garbage Patch. Online verfügbar unter <https://education.nationalgeographic.org/resource/great-pacific-garbage-patch/>, zuletzt aktualisiert am 15.07.2024, zuletzt geprüft am 15.07.2024.

Packiro GmbH (2023): Reduce, reuse, recycle – Die drei ??? um die 3 R's. Hg. v. Packiro GmbH. Online verfügbar unter <https://packiro.com/de-de/magazin/reduce-reuse-recycle-und-die-abfallhierarchie>, zuletzt geprüft am 09.08.2024.

Pestalozzi, Samuel Fadri (2020): Selektive Elektrodynamische Fragmentierung : Zerkleinerungsmechanismen und Einsatzmöglichkeiten zur Rückgewinnung von Wertstoffen. Unter Mitarbeit von Universität Stuttgart.

Pfandl, Kerstin; Stockinger, Gerhard; Höllen, Daniel; Pomberger, Roland (2018): Rohstoffpotenzial von MVA-Rostaschen für Metallrückgewinnung und Karbonatisierung. In: *Österr Wasser- und Abfallw* 70 (3-4), S. 147–160. DOI: 10.1007/s00506-018-0464-x.

Rheinbraun Brennstoff (2024): Wirtschaftliche Abgasreinigung. Hg. v. Rheinbraun Brennstoff. Online verfügbar unter <https://www.rheinbraun-brennstoff.de/produkte-fuer->

industrie-und-umwelt/herdofenkoks-hokr/abgasreinigung/, zuletzt aktualisiert am 25.07.2024.

Saffarzadeh, Amirhomayoun; Shimaoka, Takayuki; Motomura, Yoshinobu; Watanabe, Koichiro (2006): Chemical and mineralogical evaluation of slag products derived from the pyrolysis/melting treatment of MSW. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 26 (12), S. 1443–1452. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.12.005.

Seifert, Severin; Thome, Volker; Karlstetter, Christof; Maier, Matthias (2013): Elektrodynamische Fragmentierung von MVA-Schlacken - Zerlegung der Schlacken und Abscheidung von Chloriden und Sulfaten. Online verfügbar unter <https://publica.fraunhofer.de/entities/publication/7fda1991-6944-4ca0-b4ae-f9f54b0f64db/details>, zuletzt geprüft am 10.08.2024.

Speiser, C.; Baumann, T.; Niessner, R. (2001): Characterization of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash by scanning electron microscopy and quantitative energy dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX). In: *Fresenius' journal of analytical chemistry* 370 (6), S. 752–759. DOI: 10.1007/s002160000659.

Speiser, Claudia (2001): Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz. Dissertation. Technische Universität München, München. Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie. Online verfügbar unter <https://mediatum.ub.tum.de/doc/601188/file.pdf>, zuletzt geprüft am 25.07.2024.

Statista (2024): Erdkruste häufigste Elemente | Statista. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1124582/umfrage/haeufigste-elemente-der-erdkruste/>, zuletzt aktualisiert am 10.08.2024, zuletzt geprüft am 10.08.2024.

Statistisches Bundesamt: Kurzübersicht Abfallbilanz - Zeitreihe. Hg. v. Statistisches Bundesamt. Online verfügbar unter <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Abfallwirtschaft/Tabellen/liste-abfallbilanz-kurzuebersicht.html#>, zuletzt geprüft am 13.08.2024.

Statistisches Bundesamt (03.06.2024): Pressemitteilung Nr. 216. Online verfügbar unter https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2024/06/PD24_216_321.html, zuletzt geprüft am 24.07.2024.

swb: Wie funktioniert eine Müllverwertungsanlage? Hg. v. swb. Online verfügbar unter <https://www.swb.de/ueber-swb/swb-magazin/swb-insider/wie-funktioniert-eine-muellverwertungsanlage>, zuletzt geprüft am 25.07.2024.

Šyc, Michal; Krausová, Aneta; Kameníková, Petra; Šomplák, Radovan; Pavlas, Martin; Zach, Boleslav et al. (2018): Material analysis of Bottom ash from waste-to-energy

plants. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 73, S. 360–366. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.045.

Šyc, Michal; Simon, Franz Georg; Hykš, Jiri; Braga, Roberto; Biganzoli, Laura; Costa, Giulia et al. (2020): Metal recovery from incineration bottom ash: State-of-the-art and recent developments. In: *Journal of hazardous materials* 393, S. 122433. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122433.

The Ocean Cleanup (2024): The Great Pacific Garbage Patch | The Ocean Cleanup. Online verfügbar unter <https://theoceancleanup.com/great-pacific-garbage-patch/>, zuletzt aktualisiert am 04.01.2024, zuletzt geprüft am 15.07.2024.

Tribaudino, Mario; Vollprecht, Daniel; Pavese, Alessandro (Hg.) (2023): Minerals and waste. Cham: Springer (Earth and environmental sciences library).

Umweltbundesamt (2023): Abfallaufkommen. Hg. v. Umweltbundesamt. Umweltbundesamt. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/abfallaufkommen#deutschlands-abfall>, zuletzt geprüft am 24.07.2024.

van der Wegen, Gert; Hofstra, Ulbert; Speerstra, John (2013): Upgraded MSWI Bottom Ash as Aggregate in Concrete. In: *Waste Biomass Valor* 4 (4), S. 737–743. DOI: 10.1007/s12649-013-9255-6.

Vassilev, Stanislav V.; Baxter, David; Vassileva, Christina G. (2013): An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. In: *Fuel* 112, S. 391–449. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.043.

Wei, Yunmei; Shimaoka, Takayuki; Saffarzadeh, Amirhomayoun; Takahashi, Fumitake (2011): Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phases. In: *Journal of hazardous materials* 187 (1-3), S. 534–543. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.070.

Zhang, Shipeng; Ghoulah, Zaid; He, Zhen; Hu, Lingling; Shao, Yixin (2021): Use of municipal solid waste incineration bottom ash as a supplementary cementitious material in dry-cast concrete. In: *Construction and Building Materials* 266, S. 120890. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120890.

Zhu, Jingyu; Wei, Zhou; Luo, Zhenyi; Yu, Lei; Yin, Ke (2021): Phase changes during various treatment processes for incineration bottom ash from municipal solid wastes: A review in the application-environment nexus. In: *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 287, S. 117618. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117618.

Anhang: Atomprozent-Verrechnungstabellen

Bei zwei untersuchten Bereichen auf demselben Partikel (10 oder 11 bezeichnet die Probennummer) wurde die Überschrift nicht wiederholt. Die obere Tabellenreihe bezieht sich auf Messungen mit *Pathfinder (Prisma E)*; die untere mit *AZtec (Merlin 450)*.

[illegible]

[illegible]

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe, und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat. Alle Ausführungen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Niklas Alexander Diller

Königsbrunn, den 19.08.2024