

Visualisierung des Anionen- und Kationentransportes sowie die Quantifizierung des Cl- und S-Gehaltes mittels Laserinduzierter Breakdown-Spektroskopie (LIBS)

DI André Molkenthin
Dipl.-Phys. Gerd Wilsch
Dr. Friedrike Weritz
DI Alexander Taffe
DI Dieter Schaurich
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin

1 Einführung

Mit der laserinduzierten Breakdown-Spektroskopie (LIBS) steht der modernen Baustoffanalytik ein seit wenigen Jahren praktiziertes Verfahren zur Verfügung, um oberflächenanalytisch die chemische Zusammensetzung von Baustoffproben zu erkunden. Hiermit erfolgt aufgrund spezifischer optischer Spektren die Bestimmung des chemischen Elementgehaltes [1] sowie dessen Verteilung auf festen Baustoffen. Ebenso kann dieses Verfahren auch für die Untersuchungen von flüssigen und gasförmigen Körpern eingesetzt werden.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin verwendet seit mehr als 10 Jahren erfolgreich LIBS für die Detek-

tion an mineralischen Baustoffen [2] und betreibt eine intensive Weiterentwicklung dieser Methode für ausgesuchte Fragestellungen der Bauschadensanalytik.

In anderen Industriezweigen findet LIBS bereits Anwendung in der Online-Überwachung von heißen Metall- und Glasschmelzen sowie in der Sortierung von Plastik- und Aluminium-Reststoffen.

Das Wirkungsprinzip beruht auf der optischen Atomemissionsspektroskopie (AES), wobei jedem Element des Periodensystems (PSE) spezifische Spektren zugeordnet werden können.

Die Messeinrichtung gliedert sich im Aufbau in die anregenden Komponenten und die analytischen Geräte (Abb. 1).

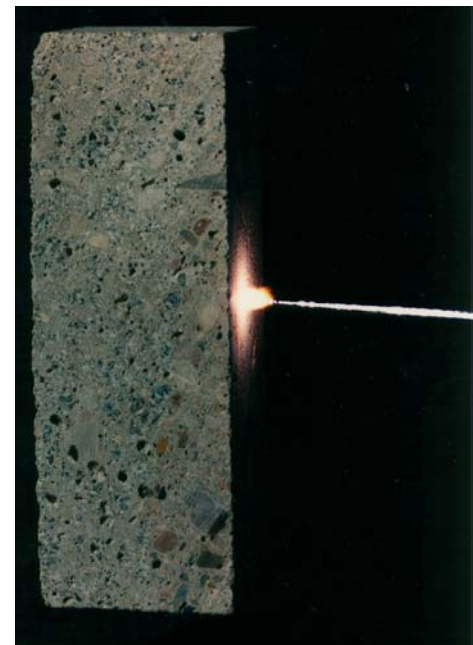
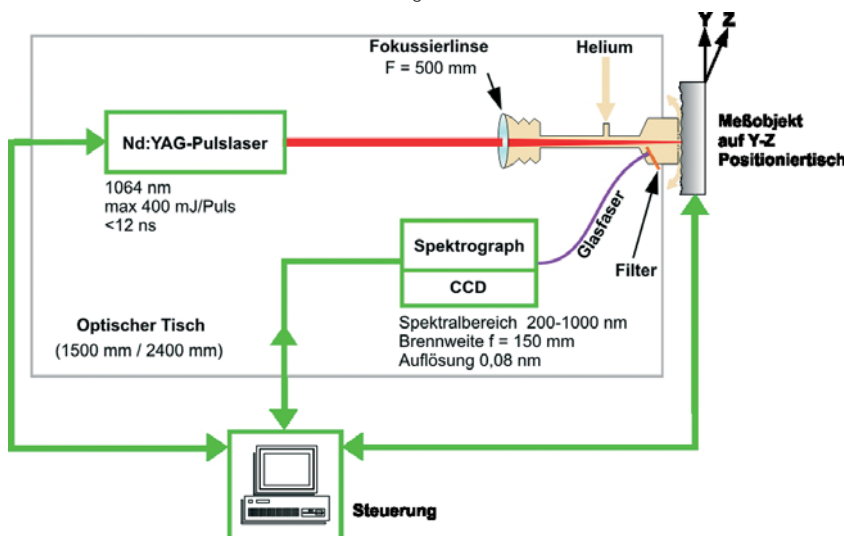


Abb. 2: Plasmaanregung auf einer Baustoffprobe

Abb. 1: Schematischer Aufbau der Messeinrichtung



Ausgehend von einem Nd-YAG-Puls laser trifft ein fokussierter Laserstrahl (Abb. 2) auf die Oberfläche der Baustoffprobe und entwickelt aufgrund der hohen Energiedichte ein Plasma (Anregung). Die so entstehenden hohen Temperaturen führen zur Auflösung sämtlicher molekularer Bindungen.

Die bei Ausdehnung und Abkühlung des Plasmas emittierte Lichtstrahlung wird dem Spektrografen zugeleitet und in die elementspezifischen Spektren zerlegt (Analyse).

Grundsätzlich können alle Elemente des PSE nachgewiesen werden, jedoch beschränken sich die meisten Untersuchungen aufgrund der baupraktischen Fragen auf ausgesuchte Elemente.

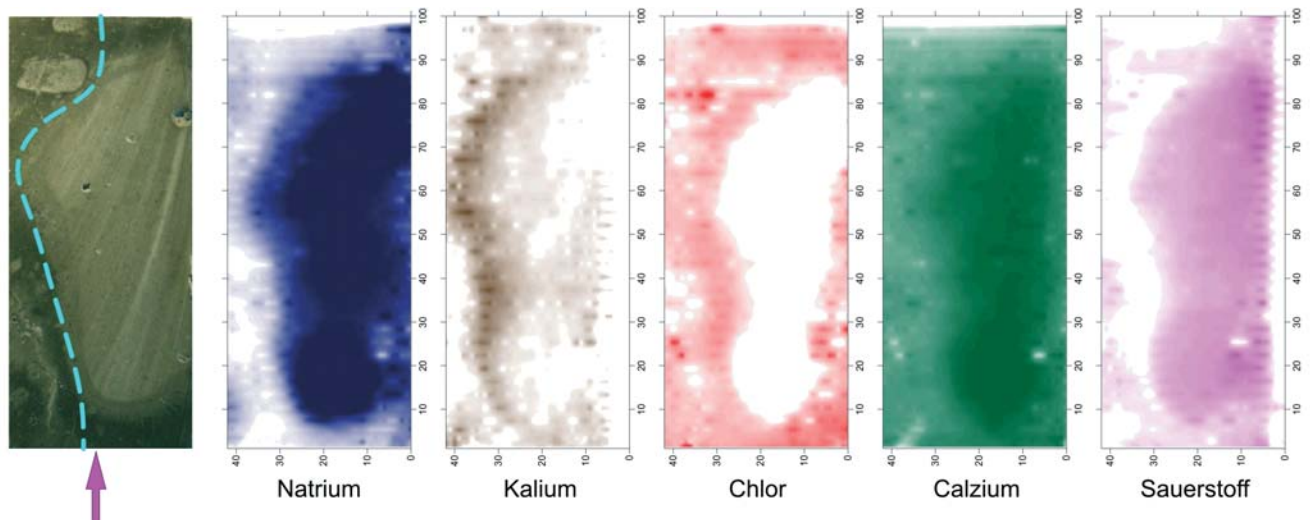


Abb. 3: Elementverteilung bei Zufuhr von 1-mol.-KCl-Lösung in Zementstein (CEM II/B-V 32,5) entlang eines Risses

2 Problemstellung

Für die fortgeschrittene Erkundung von Bau-schadensprozessen und deren Mechanismen sind wesentliche Kenntnisse über den Ionenhaushalt und dessen Veränderung in mineralisch gebundenen Baustoffen notwendig. Die Heterogenität solcher Baustoffe, insbesondere die chemische Zusammensetzung des Bindemittels als auch physikalische Parameter der Porenstruktur beeinflussen auf unterschiedliche Weise die Transport-, Austausch- und Sorptionsvorgänge von löslichen Ionen. Die Umwälzungen solcher Prozesse werden durch die äußere Zufuhr von Ionen wesentlich vielschichtiger.

Neben dem baustoffeigenen Gehalt bestimmter löslicher Kationen (Alkali- und Erdalkalimetalle, Chrom) und löslicher Anionen liegt das vorrangige Interesse darin, die Beteiligung „fremder“ Ionen bei schadensauslösenden Vorgängen zu erforschen.

Die Dauerhaftigkeit maritimer Bauwerke oder Verkehrsanlagen des ruhenden (Parkflächen) sowie bewegten Verkehrs hängt erheblich vom Einfluss der jeweiligen salzartigen Umgebung ab. Ob Auftaumittel oder die Salinität des Meerwassers, der Angriff der freien Chloridionen auf den Bewehrungs- oder Spannstahl führt zu starken Korrosionsprozessen. Die korrosionsaus-

lösende Rolle von ungebundenen Chloriden ist bereits insoweit bekannt, als dass geeignete Präventionen und zielgerichtete Sanierungen zu deutlichen Erfolgen führen.

Aber gleichlaufend zu diesem Prozess beteiligen sich auch Kationen an Schadensvorgängen wie der Alkalizuschlagreaktion [4], der Carbonatisierung und dem Sulfat-angriff.

Reaktive Kationen rückten jedoch in der Vergangenheit aufgrund ihrer oft sekundären Beteiligung in den Hintergrund. Trotz jüngster Forschungserfolge [5] fehlen derzeit noch grundsätzliche Erkenntnisse über das Anlagerungsverhalten, die reaktiven Anteile und Depotwirkungen.

3 Beispiele

Nachfolgend sollen die Einsatzmöglichkeiten des Verfahrens an ausgewählten Beispielen demonstriert werden:

3.1 Taumittelzufuhr auf Zementstein

In einem derzeit noch laufenden, umfangreichen Untersuchungsprogramm befinden sich insgesamt acht verschiedene Zemente im Test. Diese erhärteten Zemente erhalten eine Beaufschlagung von jeweils 17 verschiedenen Zufuhrlösungen. Hierbei finden nicht allein chloridhaltige Auftaulösungen (wie NaCl, KCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$) Anwendung, vielmehr erstrecken sich die Untersuchungen auch auf Alkalimetallhydroxide (KOH, NaOH) und lösliche Verbindungen des Lithiums. Ziel der Untersuchungen ist es, das Vordringverhalten sowie die Anlagerung der Taumittel und die Veränderung des Ionenhaushalts im Zementstein darzustellen.

Die ersten Analysen mit LIBS zeigen, dass in diesen nicht carbonatisierten Proben die spezifischen Zufuhrlösungen eine deutliche Veränderung der Ionenverteilung hervorrufen.

Ungewollt gerissene Proben lieferten zudem erste Erkenntnisse über die Sorption zugeführter Ionen und die Verdrängung zement-eigener Bestandteile in Rissnähe.

Abbildung 3 verdeutlicht beispielhaft die Umwälzung der Elementverteilung bei

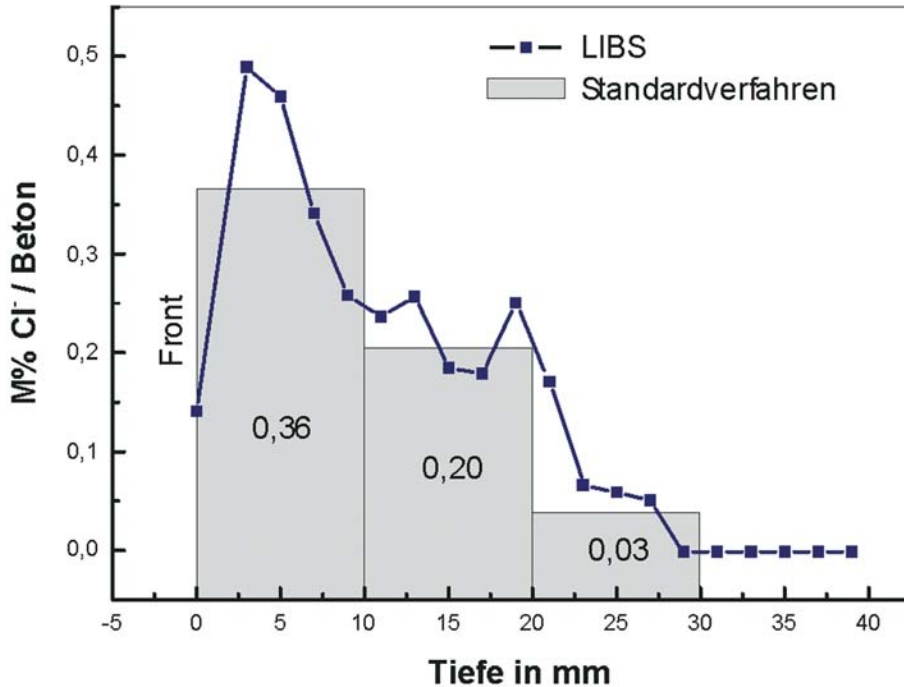


Abb. 4: Chlorgradient in einer Parkhausdecke; Vergleich zwischen naßchemischen Standardverfahren und LIBS

Zufuhr einer 1-mol.-KCl-Lösung über einen Zeitraum von 26 Tagen. Der ungewollte Riss (siehe Strichlinie) in der Probe stellt hierbei einen Hauptweg dar, unter dessen maßgeblichen Einfluss die Verteilung der Lösungsbestandteile in der Probe stattfindet. Natrium- und Calziumeigene Bestandteile des Zementes bilden dagegen im rechten Teil der Probe einen stabilen Bereich heraus, in den die Taumittelösung nicht vorstoßen konnte.

3.2 Chlorgradient in Beton

Baupraktisch stellt sich für sachkundige Planer und Sanierungsunternehmen oft die Aufgabe, die Chloridverteilung in den betroffenen Betonbauteilen hinreichend genau und zeitnah zu erfassen. Dies gilt sowohl für die Erkundung eines Bauwerks als auch für die operative Instandsetzungsphase. Die eingeführten Standardverfahren der nasschemischen Titration (Säure- als auch Heißwasseraufschluss) und der Fotometrie sind, beginnend bei der Probengewinnung über die Probenaufbereitung bis hin zum eigentlichen Test, aufwändig und zeitintensiv.

LIBS liefert demgegenüber die Bestimmung des Gesamtchloridgehalts über die Tiefe binnen weniger Minuten. Ferner entfällt die Abschätzung des Zementgehalts, da mit dem Verfahren die Messwerte auf der Gesteinskörnung und der Zementmatrix unterschieden werden können.

Mit einem – noch in der Entwicklung befindlichen – Baustellengerät wäre überdies die Möglichkeit gegeben, Messungen vor Ort vorzunehmen und quasi online zur Verfügung zu stellen.

Abbildung 4 zeigt den Vergleich der Tiefenprofile des Chlors an einem gespaltenen Bohrkern. Die Darstellung des mit LIBS ermittelten Gradienten zeigt gegenüber dem Standardverfahren der Titration eine höhere Ortsauflösung und damit eine differenziertere Darstellung des Eindringbildes.

Insbesondere der charakteristische Verlauf des Gradienten über Auslaugungs- und Anlagerungszone sowie das Verringern der Chlormenge bei zunehmender Bauteiltiefe sind mit LIBS anschaulich darstellbar [3].

3.3 Schwefelangriff in Abwasseranlagen

Die Forschungen über mikrobiologische Betonkorrosion in den letzten Jahren führten zu tieferen Erkenntnissen über den Angriff von Organismen auf Abwasseranlagen. Besonders tritt hierbei die biogene Schwefelsäurekorrosion (BSK) hervor. Grundlage dafür bilden Schwefelverbindungen im Abwasser, die durch Bakterien in flüchtige Schwefelverbindungen umgesetzt werden. Damit einhergehen muss eine Carbonatisierung der Randzonen, da bei starkem alkalischen Milieu eine organische Besiedlung entfällt.

An Bohrkernen aus einem geschädigten Abwasserbauwerk erfolgten nasschemische Untersuchungen des Schwefelgehaltes und parallele Messungen mit LIBS. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Verfahren ist in Abbildung 5 ersichtlich.

Hierbei liefert wiederum LIBS die höhere Auflösung und trägt somit besser zur Darstellung des Gradienten im oberflächennahen Bereich bei. Der nach etwa 10 mm Tiefe sich relativ konstant einschwingende Schwefelgehalt ist als Grundmenge im Baustoff zu deklarieren.

4 Ausblick

Aufgrund der fortschreitenden Verbesserung von Gerätekomponenten ist die Möglichkeit gegeben, in wenigen Jahren eine kompakte, baustellentaugliche LIBS-Apparatur für die gängigsten Untersuchungen bereitzustellen. Erste Entwicklungserfolge liegen bereits vor.

Dadurch entstehen neue Möglichkeiten in der Bauwerkserkundung und im operativen Instandsetzungsprozess, da in kürzester Zeit am Bauwerk genaue Messergebnisse vorliegen.

Beispielhaft führen solche Untersuchungen zu einer Optimierung der Instandsetzungsarbeiten, da die tatsächlichen Schadensbedingungen situationsnah festgestellt werden können. Ebenfalls ist eine umfassende Qualitätssicherung möglich.

Zudem schreitet die baustoffliche Erforschung auf den vorgenannten Gebieten voran. Die zeitliche Ersparnis, geringe Untersuchungskosten gegenüber nasschemischen Verfahren und ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Auflösung und Messzyklus sind die ausbaufähigen Vorteile von LIBS. Insbesondere auf dem Gebiet der Nachweise von Chlor, Schwefel und Alkalien liegen gesicherte Erkenntnisse vor, die durch aktuelle Forschungen ausgebaut werden.

Literatur

- [1] Miziolek, A. W. (Hrsg.); V. Palleschi (Hrsg.); I. Schechter (Hrsg.); Laser-induced Breakdown Spectroscopy (Libs): Fundamentals and applications, 2006, Cambridge University Press.
- [2] Wilsch, G.; Weritz, F.: Anwendung der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen. Bauphysik-Kalender 2004, ed. E. Cziesielski. 2004, Berlin: Ernst und Sohn. S. 386–392.
- [3] Weritz, F.; Wilsch, G.: Einsatz der laser-induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur Bestimmung des Chloridgehalts in Beton. Bauphysik-Kalender ed. E. Cziesielski. 2004, Berlin: Ernst und Sohn. S. 393–397.
- [4] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton: Richtlinie vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton, Berlin, 2001.
- [5] Thoke-Weidlich, Susanne: Alkaliionen-diffusion in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone, Dissertation, Hannover, 2002.
- [6] Taffe, A.; Wilsch, G.; Schaurich, D.; Weritz, F.: Einsatz der Laserinduzierten Breakdown Spektroskopie im Bauwesen, Teil 1 und 2; Beton- und Stahlbetonbau 99 (2004), S. 693–695 und S. 761–762.

Abb. 5: Schwefelgradient in einem Abwasserkanal; Vergleich zwischen naßchemischen Standardverfahren und LIBS

