

## **Bauteil-integrierbarer faseroptischer pH-Sensor zur Schadensfrüherkennung im Stahlbeton- und Spannbetonbau**

N. Dantan, W.R. Habel, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin;  
B. Hillemeier, Technische Universität Berlin;  
R. Hüttl, Gesellschaft für Materialprüfung und Baustoffforschung, Berlin;  
K. Dietz, Stump Spezialtiefbau, Langenfeld

### **Zusammenfassung**

Korrosionsschäden an der Stahlbewehrung in Betonbauteilen verursachen jährlich immense Kosten. Durch Absinken des pH-Wertes der zementgebundenen Matrix im Umfeld von Stahl ist der Korrosionsschutz gefährdet. Zur Zeit gibt es nur wenige kommerziell erhältliche Messsysteme zur Permanentüberwachung des chemischen Zustands des Betons. In diesem Beitrag wird die Entwicklung eines baustoff-integrierbaren faseroptischen Sensors für das Monitoring des pH-Wertes in stark korrosionsgefährdeten Bauwerken aus Stahlbeton vorgestellt. Zu diesem Zweck wurden übliche Messverfahren der faseroptischen pH-Sensorik erprobt und verglichen. Als Ergebnis dieser Untersuchungen liegt ein Einkanal-Funktionsmuster vor, das die erforderliche Empfindlichkeit und eine vorläufig nachgewiesene Zeitstabilität von einem Jahr aufweist.

### **Einleitung und Problemstellung**

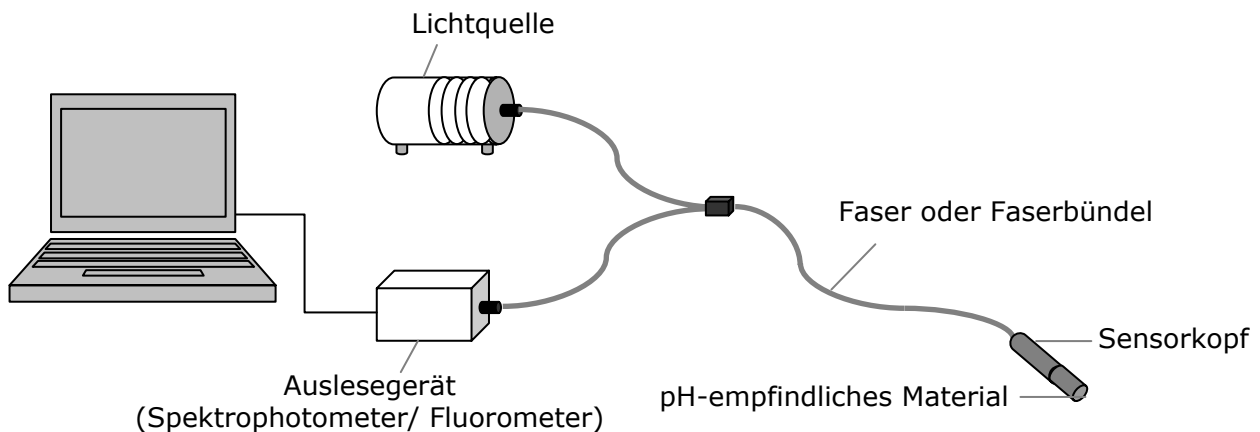
Immer wieder treten beträchtliche Korrosionsschädigungen an Stahl- und Spannbetonbauwerken, insbesondere in aggressiver Umgebung (z.B. Fundamentbetone im Wasserbaubereich oder Abwasserkanäle), auf. Werden derartige Schäden in fortgeschrittenem Stadium entdeckt, sind die dann notwendigen Instandsetzungsmaßnahmen aufwendig und teuer. Kommt es zu einer kritischen Verminderung der Stahlfestigkeit ohne vorherige Anzeichen, ist auch mit einer unmittelbaren Gefährdung von Mensch und Umwelt zu rechnen. Der hohe pH-Wert des Betons hat dabei eine entscheidende Bedeutung, da er die Stahlbewehrung durch Passivierung vor dem Rosten schützt /1-4/. Wird jedoch ein Beton chemisch angegriffen (z.B. durch Säure), sinkt der pH-Wert und der Korrosionsschutz geht verloren. Die Schädigung des Bewehrungsstahls kann dann einsetzen, wenn ausreichend Sauerstoff und Feuchtigkeit vorhanden sind. Liegen Informationen über die Alkalität des Betons permanent vor, könnte der drohende oder bereits erfolgte Verlust der Passivierung erkannt und somit rechtzeitig vor Beginn der Korrosion gewarnt werden.

Die wenigen Sensorsysteme, die heutzutage zum In-situ-Monitoring des pH-Wertes des Betons in Nähe der Stahlbewehrung eingesetzt werden /5/, sind allerdings aus unterschiedlichen Gründen (u.a. Querempfindlichkeiten, Probleme mit der Langzeitstabilität) umstritten. Als optimal erscheint für die kontinuierliche Überwachung des chemischen Zustands von Betonbauwerken ein Messsystem auf Basis der faseroptischen Sensorik, das viele Vorteile, wie geringe Abmessungen, geometrische Vielseitigkeit, zerstörungsfreie Messung, mit sich bringt. Als stromloses Verfahren wird diese Technik zudem nicht durch Feuchtigkeitsschwankungen der Betonmatrix beeinflusst. Die in der Literatur beschriebenen faseroptischen pH-Sensoren /6-9/ kommen derzeit zur Überwachung des pH-Wertes in Bauwerken nicht in Frage, weil sie die hohen Anforderungen an Robustheit und Langzeitstabilität nicht erfüllen.

Grundsätzlich muss ein baustoff-integrierbarer pH-Sensor eine langzeitstabile Funktion im hochalkalischen Medium zeigen, da er über einen Zeitraum von mindestens 25 Jahren Veränderungen des pH-Wertes in Betonbauwerken im pH-Bereich von 13 bis 9 erfassen können muss. Weiterhin muss ein derartiger Sensor für die Einbettung unter rauen Umgebungsbedingungen ausreichend robust sein und sich für den Einbau an unzugänglichen Stellen eignen. Dieser FuE-Aufgabe - der Entwicklung eines faseroptischen pH-Sensors zur langzeitstabilen Messung des pH-Wertes in Betonbauwerken - hat sich ein interdisziplinäres Konsortium, bestehend aus Forschungseinrichtungen (BAM, BGR, TU Berlin, Universität Regensburg) sowie kleinen und mittleren Unternehmen (MBF GmbH Berlin, Stump GmbH Langenfeld) gestellt.

### Faseroptische pH-Sensorik

Faseroptische pH-Sensoren, auch pH-Optoden genannt, bestehen prinzipiell aus einem pH-empfindlichen Material, das an der Stirnseite einer optischen Faser oder eines Faserbündels mechanisch oder chemisch fixiert wird (siehe Abb. 1). Derartige Materialien werden in der Regel dadurch präpariert, dass ein oder mehrere pH-Farbstoffindikatoren auf einen geeigneten Polymerträger immobilisiert werden. Prinzipiell ändert sich je nach pH-Wert die Absorption oder die Fluoreszenz eines pH-Farbstoffs, weshalb die meisten pH-Optoden auf Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen basieren [6-8].



**Abb. 1:** Messeinrichtung zur faseroptischen pH-Messung unter Einsatz eines Faserbündels

Weil Messaussagen, die aus Intensitätsmessungen bei einer einzigen Wellenlänge gewonnen werden, aufgrund zahlreicher Störeinflüsse (u.a. Schwankungen der Lichtquelle) oft unzuverlässig sind, wird für die Sensorentwicklung eine ratiometrische Auswertungsmethode bevorzugt. Dabei werden Intensitäten eines absorbierenden oder fluoreszierenden pH-empfindlichen Materials bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen (z.B. Maxima) gemessen und als Signal deren Verhältnis genutzt. Im Falle einer Störung wird eine derartige Größe nicht beeinflusst, da beide Intensitätsanteile gleichermaßen verändert werden. Bei der Fluoreszenz wird ebenfalls neuerdings der Energietransfer zwischen einem pH-unempfindlichen Lumineszenzmetallkomplex und einem pH-empfindlichen Absorptionsfarbstoff ausgenutzt. Je nach pH-Wert ändert sich bei einem Wellenlängenbereich die Absorption des pH-Indikators, und ein bestimmtes Quantum an Energie wird vom Metallkomplex zum

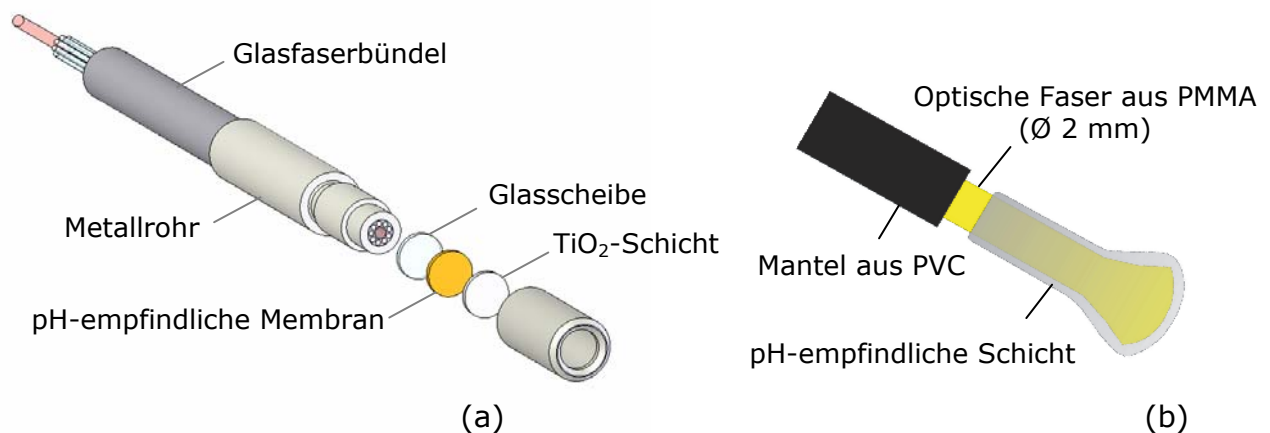
Farbstoff transferiert. Als Signal wird dabei die Lumineszenzabklingzeit des Metallkomplexes ausgewertet, die im Falle einer Signalstörung nicht beeinflusst wird.

Als ein wichtiger Meilenstein zur Entwicklung von pH-Optoden wird die Immobilisierung von pH-Farbstoffen auf einen geeigneten Träger zur Herstellung stabiler pH-empfindlicher Materialien angesehen. Um ein Farbstoffauswaschen in das zu untersuchende Milieu zu verhindern, wird eine kovalente Bindung bevorzugt.

### Experimentelle Untersuchungen zur Entwicklung eines Labormusters

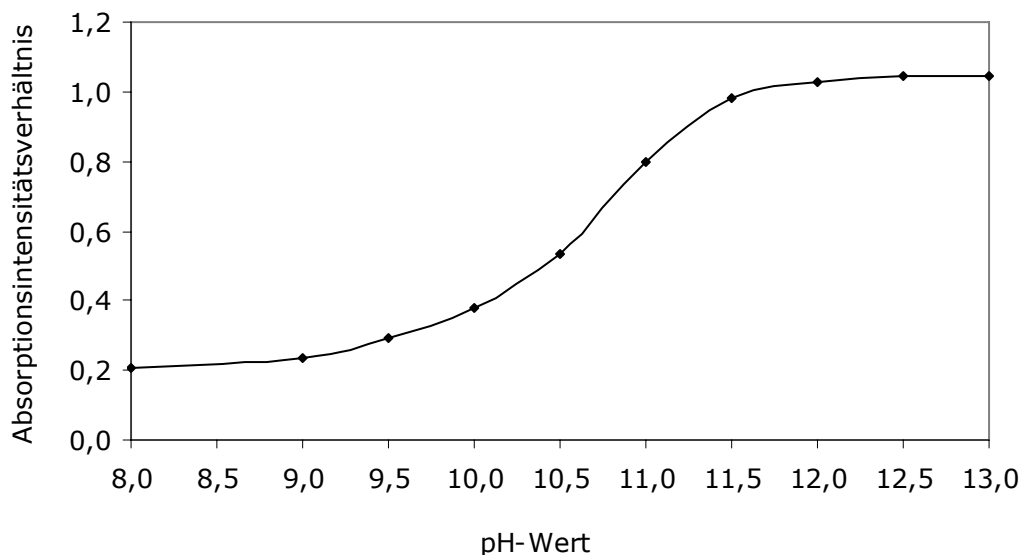
Unter Berücksichtigung der Anforderungen an Messtechnik, pH-Bereich und Langzeitstabilität im stark alkalischen Medium wurden zahlreiche kommerziell erhältliche oder gezielt synthetisierte absorbierende und fluoreszierende pH-Farbstoffe auf ihre Eignung geprüft. Zu diesem Zweck wurde ein von der Firma Presens GmbH (Regensburg) speziell angefertigtes faseroptisches Fluorimeter (PDD1) sowie eine aus einer Halogen-Lichtquelle und einem Spektrophotometer der Firma Ocean Optics GmbH bestehende Messeinrichtung eingesetzt. Nur wenige der untersuchten Farbstoffe erfüllen die gewünschten Anforderungen an chemische, optische und pH-Eigenschaften. Vor allem zeigten viele Farbstoffe bereits nach kurzzeitiger Lagerung in stark alkalischem Milieu (NaOH 0,1 M) eine optische Änderung, was auf eine irreversible Modifizierung ihrer Struktur zurückzuführen war.

Auf Basis der internationalen Fachliteratur /7-9/ und bekannter Ergebnisse der Universität Regensburg /10-12/ wurden verschiedenartige pH-empfindliche Materialien für die zitierten Messverfahren der faseroptischen pH-Sensorik (Absorption und Fluoreszenz) hergestellt. Dabei wurden die als geeignet bewerteten Farbstoffe oder Farbstoffkombinationen auf diversen alkalibeständigen Trägermaterialien (z.B. Cellulose, Polyurethan, Polyacrylonitrile, Sol-Gelen, Polyamid, Polystyroldivinylbenzol) gebunden. Die entstandenen Materialien wurden als Schicht an der Stirnseite eines optischen Glasfaserbündels oder einer Polymerfaser mechanisch fixiert, wie auf Abb. 2 schematisch dargestellt, und hinsichtlich ihrer Eignung (Farbumschlag, pH-Bereich, Langzeitstabilität) bewertet. Als Signal wurde bei den absorbierenden Substanzen ein Intensitätsverhältnis und bei den fluoreszierenden Stoffen die Abklingzeit genutzt.



**Abb. 2:** Explosionsdarstellung der zur Charakterisierung pH-empfindlicher (a) absorbierender und (b) fluoreszierender Materialien eingesetzten Messköpfe auf Basis der Faseroptik

Bei vielen Materialkombinationen ließen sich die pH-Farbstoffe nicht oder nur mäßig dauerhaft binden. Im Fall einer dauerhaften Einbindung traten oft unvorhersehbare Modifikationen der Eigenschaften der gebundenen Farbstoffe zu Tage. Dazu zählen Änderungen des Farbumschlags oder des verfügbaren pH-Bereichs sowie der Verlust der pH-Empfindlichkeit. Als Fazit einer Vielfalt von Versuchen erfüllte nur eine einzige Materialzusammensetzung, Thymolblau auf Amberlite XAD4 (Sorbenskügelchen aus Polystyroldivinylbenzol), die meisten Anforderungen an ein langzeitstabiles pH-empfindliches Material. Die mit diesem Material nach einem zum Patent /13/ angemeldeten Verfahren präparierten Membranen wiesen über einen Zeitraum von mindestens 1 Jahr in stark alkalischem Milieu (NaOH 0,1 M) kein Farbstoffauswaschen und keine optische Änderung auf, was für eine langzeitstabile Funktion spricht. Weiterhin zeigen sie im pH-Bereich von 8 bis 13 eine reversible pH-Abhängigkeit und zwei deutlich spektral getrennte Absorptionsmaxima. Aus der ratiometrischen Auswertung resultiert ein verfügbarer pH-Bereich von 9 bis 12, wie aus der Kalibrierkurve (siehe Abb. 3) ersichtlich ist



**Abb. 3:** Kalibrierkurve einer aus Thymolblau und Amberlite XAD4 präparierten Membran (Verhältnis der bei den Absorptionsmaxima gemessenen Intensitäten in Abhängigkeit vom pH-Wert)

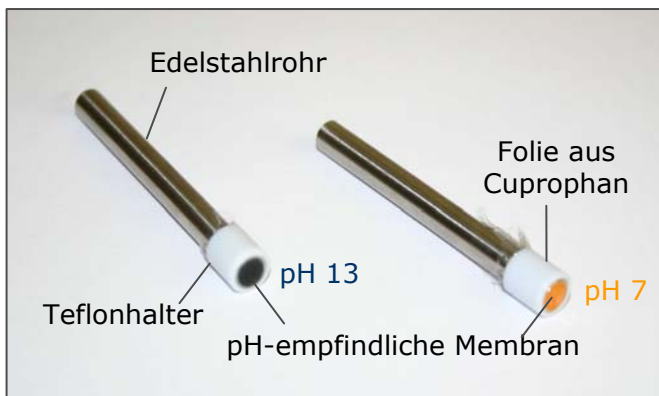
Um die Hydrophilität des Sorbensmaterials Amberlite XAD4 beizubehalten, muss es gemäß Herstellerangaben im feuchten Zustand gelagert sein. Dieses Material - wenn ausgetrocknet - kann prinzipiell mit einer alkoholhaltigen Lösung wieder hydrophilisiert werden. Dementsprechend zeigen die mit Thymolblau und Amberlite XAD4 hergestellten Membranen nur nach Einwirkung von Ethanol einen reversiblen Farbumschlag und müssen in wässrigen Lösungen gelagert werden, um einen Verlust der pH-Empfindlichkeit zu verhindern.

### Tauglichkeitstests in zementgebundenen Mörteln

In Anbetracht der Aktivierungsproblematik stellte sich die Frage, ob nach Einbettung in zementgebundenen Materialien die umgebende Matrix für die Erhaltung der Funktionstauglichkeit solcher pH-empfindlicher Membranen überhaupt ausreichend feucht bleibt. Zur Prüfung der Tauglichkeit der Membranen unter nahezu realen Einsatzbedingungen wurden Sensorkopfmuster mit Abmessungen, die für eine bau-

stoff-integrierbare pH-Optode akzeptabel sind, konzipiert. Sie wurden zugleich so gestaltet, dass immer dasselbe Faserbündel für ihre optische Versorgung genutzt werden konnte. Infolgedessen wurden zahlreiche Sensorköpfe mit pH-empfindlichen Membranen angefertigt (siehe Abb. 4), kalibriert und in Frischmörtel eingebettet. Bei der Einbettung wurde auf möglichst reproduzierbare Bedingungen (Anwendung der DIN EN 196-1 /14/ und unter Einsatz definierter zylindrischer Gießformen, Abb. 5) geachtet.

Unterschiedliche Zementarten (CEM I, CEM III, Tricosal) und Mörtelzusammensetzungen (Variation des w/z- und k/z-Werts) sowie mineralische Zusatzstoffe für Hochleistungsbetone (Centrilit Fume 1A) wurden dabei verwendet, um ein künftig breites Applikationsgebiet abzudecken.



**Abb. 4:** absorbierende pH-empfindliche Sensorkopfmuster



**Abb. 5:** Mörtelprüfling mit integriertem Sensorkopfmuster

Bei der Einbettung in Frischmörtel zeigten alle Sensorköpfe eine deutlich erkennbare Entwicklung des Absorptionsspektrums, die mit der erwarteten Einstellung eines stark alkalischen pH-Wertes in der Mörtelmatrix übereinstimmte. Hieraus geht hervor, dass die Anbindung der Sensormembranen an die Mörtelmatrix unkritisch ist, auch wenn sich die präparierten Prüflinge in ihrer Zusammensetzung stark voneinander unterscheiden. Diese Erkenntnis wurde eindeutig durch mikroskopische Untersuchungen bestätigt. Gemäß der in der DIN-Norm beschriebenen Prozedur wurden die Gießformen 2 Stunden nach Einbettung in Luftfeuchte-Atmosphäre gelagert. Etwa 48 Stunden später wurden die erhärteten Mörtelkörper entformt und in Wasser bis zur weiteren Behandlung gelagert. Gezielt wurden auch Prüflinge zur Untersuchung des Verhaltens der Sensormembranen unter niedrigerer Feuchte in einer Atmosphäre mit weniger als 70 % relativer Feuchte gelagert. Ab diesem Zeitpunkt wurde das Absorptionsspektrum der eingebetteten Sensorkopfmuster in regelmäßigen Abständen kontrolliert. Während des Hydratationsfortschritts über einen Zeitraum von mehr als 3 Monaten konnte bei den in Wasser gelagerten Proben kaum eine Änderung des Messsignals der eingebetteten Sensorkopfmuster festgestellt werden. Dahingegen zeigten die unter geringerer Feuchte aufbewahrten Prüfkörper eine Abnahme der Absorptionsintensität im Wellenlängenbereich von 600 nm bis 650 nm, was nicht auf die Änderung des pH-Wertes in der Mörtelmatrix, sondern auf die Austrocknung der Sensormembran zurückzuführen war.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass sich die auf der ratiometrischen Absorptionmethode basierenden Sensormuster im gegenwärtigen Entwicklungsstadium für das In-situ-Monitoring der Alkalität in Betonbauwerken eignen, solange das zementgebundene Material ausreichend lange feucht bleibt.

## Feldnahe Erprobung von Funktionsmustern

An die mit Mörteln durchgeführten Laboruntersuchungen wurde eine feldnahe Erprobung der Sensormuster angeschlossen, um die erzielten Ergebnisse zu untermauern und spezielle applikationstechnische Fragestellungen zu klären. Hierfür wurde mit dem Kooperationspartner Stump GmbH die Einbettung von Sensoren in Anker mit doppeltem Korrosionsschutz, die zur Verankerung einer Spundwand im Rostocker Ölhafen dienen sollten, ausgewählt. Zu diesem Zweck wurde die Laborsensorkonfiguration optimiert, damit das Messsystem die rauen Baustellenbedingungen unbeschadet übersteht. Funktionssensormuster, die bei der Optimierung als ausreichend robust bewertet wurden, wurden mit der erforderlichen Kabellänge für die Überwachung des pH-Wertes im untersten Ankerbereich konfektioniert. Zeitgleich wurde eine Einbautechnologie für eine beschädigungsfreie Einbringung der Sensoren in Verpressmörtel geringen Volumens entwickelt.

Jeweils zwei der vorkonfektionierten und im Labor geprüften Funktionsmuster wurden auf der Baustelle an den werkseitig vorgefertigten Ankerkörpern (erste Korrosionsschutzschicht) mechanisch fixiert. Die kritischen Stellen (vor allem Kabelverzweigung und Stecker) wurden zusätzlich mit wasserdichtem Schlauch geschützt (Abb. 6).



**Abb. 6:** Fixierung von Funktionsmustern einer pH-Optode auf der ersten Ankerkorrosionsschutzschicht

Nach der üblichen Prozedur wurden anschließend die mit Sensoren bestückten Ankerkörper in ein mit Zementleim gefülltes Bohrloch mit kontrollierter Geschwindigkeit eingeführt, wobei die Messkopfschutzkappen kurz zuvor entfernt worden waren. Nachdem Zementleim verpresst und das Bohrrohr aus dem Boden gezogen worden war, wurden die optischen Verkabelungen und Stecker frei gelegt und die eingebetteten Funktionsmuster kontrolliert. Wie bei den Laboruntersuchungen, zeigten auch hier alle Sensoren eine ausreichende Signalintensität und einen stark alkalischen pH-Wert an. Dies bedeutete, dass während der Einbauphase unter extrem rauen Bedingungen keine Sensorbestandteile beschädigt wurden, und dass eine gute Anbindung zwischen pH-empfindlicher Membran und zementgebundenem Material erreicht wurde. Während der abschließenden Oberflächenarbeiten (Verfüllen der Baugrube mit Sand und Aufbringen einer Schotterschicht) wurden wasserdichte Gehäuse neben der Oberkante der Spundwand montiert, in denen die

optischen Stecker geschützt untergebracht sind und zur weiteren Kontrolle leicht zugänglich bleiben.

Etwa drei Monate nach Einbettung lieferten bei Nachmessungen allerdings nicht alle Funktionsmuster ein ratiometrisch auswertbares Absorptionsspektrum, das einen hochalkalischen pH-Wert anzeigte. Die nichtauswertbaren Signalantworten entsprachen aber nicht denen inaktiv gewordener Sensormembranen, so dass die optisch festgestellten Veränderungen auf eine mögliche Beschädigung der Verkabelungen während der Oberflächenarbeiten zurückgeführt wird. Bei den auswertbaren Spektren wurde außerdem eine wesentliche Abnahme der Absorptionsintensitäten registriert, was mit den für eine Absorptionsmessung typischen Störeinflüssen erklärt wurde. Im Falle immer kleiner werdender Signalintensitäten wird ein Langzeitnachweis der Messtauglichkeit der Funktionsmuster schwierig. Die Felderfahrung zeigte, dass die Sensorkonfiguration und insbesondere die Einbautechnologie noch besser an die Applikationsbedingungen angepasst werden müssen.

### **Einsatzgebiete des entwickelten pH-Sensors**

Aufwendige Labor- und Feldversuche konnten die Funktionsweise eines faseroptischen baustoff-integrierbaren pH-Sensormusters über einen Zeitraum von nahezu einem Jahr nachweisen. Die Umsetzung der erreichten Ergebnisse in produktionstaugliche Sensorlösungen für Anwendungen im Betonbau und in der Geotechnik erfordert jedoch die Weiterentwicklung des vorhandenen Sensor-konzepts zu einem Prototyp als Basis für ein vermarktungsfähiges Produkt.

Ein universeller Einsatz dieses Sensorskonzepts ist derzeit noch nicht möglich, da die Sensormembran nur bei ausreichender Feuchtigkeit pH-empfindlich bleibt. Weiterführende Entwicklungsarbeiten betreffen deshalb die Modifizierung des pH-empfindlichen Materials mit dem Ziel der Erhaltung der pH-Empfindlichkeit auch bei geringen Umgebungsfeuchten. Da diese Aufgabenstellung als sehr schwierig einzuschätzen ist, sollen für das vorliegende Sensor-konzept zunächst Applikationsfelder erschlossen werden, bei denen der zementgebundene Baustoff ausreichend feucht bleibt. Als Beispiel kommen folgende Einsatzfelder in Betracht: Fundamente im Wasserbaubereich (Offshore-Windenergieanlagen, Hafenanlagen, Staumauern) sowie abwassertechnische Anlagen (Abwasserrohre, Sammler, Klärbecken). Insbesondere im letztgenannten Gebiet gibt es einen erheblichen Bedarf an Sensoren zum Korrosionsmonitoring, um die immensen Kosten, die alleine Korrosionsschäden in Deutschland verursachen /15/, zu reduzieren.

### **Literatur**

- /1/ P.K. Mehta: Durability - Critical Issues for the Future. Concrete International, July, 27, 1997
- /2/ F. Mansfeld, H. Shih, A. Postyn, J. Deviny, R. Islander, C.L. Chen: Corrosion monitoring and control in concrete sewer pipes. Corrosion, 47, 369, 1991
- /3/ J. Bürck, u. a.: Distributed fiber-optical HC leakage and pH sensing techniques for implementation into smart structures. SPIE Conf. San Diego. Proc. of SPIE vol. 5384, 1, 2004
- /4/ W. Grahn, P. Makedonski, J. Wichern, W. Kowalsky, S. Wiese: Fiberoptical sensors for in-situ monitoring of moisture and pH-value in reinforced concrete. Proc. SPIE, 4480, 395, 2002

- /5/ P. Schießl, M. Raupach: Korrosionsgefahr von Stahlbetonbauwerken, Überwachung der Korrosion mit Einbausensoren. *Beton* 3, 146-149, 1994
- /6/ O.S. Wolfbeis (ed.): *Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors*. CRC Press, Boca Raton, Boston, 1991
- /7/ F. Baldini: Critical Review of pH sensing with optical fibers. *Proc. SPIE*, 3540, 2, 1998
- /8/ J. Lin: Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors. *trends in analytical chemistry*, 19, 541, 2000
- /9/ G. Vishnoi, T.C. Goel, P.K.C. Pillai: A pH-optrode for the complete working range. *Proc. SPIE*, 3538, 319, 1998
- /10/ U. Kosch, I. Klimant, T. Werner, O.S. Wolfbeis: Strategies to design pH optodes with luminescence decay times in the microsecond time regime. *Anal. Chem.*, 70, 3892, 1998
- /11/ T. Werner, O.S. Wolfbeis: Optical sensor for the pH 10-13 range using a new support material. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 564, 1993
- /12/ G.J. Mohr, O.S. Wolfbeis: Optical sensors for a wide pH range based on azo dyes immobilized on a novel support. *Anal. Chim. Acta*, 292, 41, 1994
- /13/ N. Dantan, H. Kohlhoff, M. Höhse: Optochemische Sensormembran und Verfahren zur Herstellung. Patentanmeldung, Anmeldedatum: 31.03.2005, Registriernummer: DE 10 2005 013 198.0
- /14/ Prüfverfahren für Zement, Teil 1: Bestimmung der Festigkeit, Deutsche Norm, DIN EN 196-1, Beuth Verlag, Berlin (1994)
- /15/ Die Zeit: Das Gelb liegt unter der Strasse. Nr. 15/2005 vom 06.04.2005