

## Charakterisierung von Feuchte- und Salzbelastungen in Baumaterial durch Impedanzspektroskopie

S. Kruschwitz, E. Niederleithinger,  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

### Allgemein:

Wasserlösliche Salze sind ein wesentlicher Faktor für Schäden an Mauerwerk. Die Schadensaufklärung ist schwierig, da die meisten Untersuchungsmethoden zeitaufwändig oder zerstörend sind bzw. nur punktuelle Informationen liefern.

Wir untersuchen derzeit systematisch das Potential niederfrequenter, elektrischer Widerstandsmessungen (Spektrale Induzierte Polarisation, SIP-Verfahren), zerstörungsfrei Informationen bezüglich Material und Salzbelastung zu gewinnen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, profil- oder flächenhaft von der Oberfläche aus elektrische Eigenschaften zu ermitteln. Daraus versuchen wir Aussagen über Feuchteverteilung und Schadsalzart und -gehalt zu gewinnen.

### Prinzip der Methode:

Neben der rein ohmschen Komponente des elektrischen Widerstands weisen die meisten silikatischen Materialien zusätzlich kapazitive Eigenschaften vergleichbar einem Kondensator auf. Diese kapazitiven Eigenschaften, also die Fähigkeit Ladungen zu speichern, äußern sich im Frequenzbereich durch eine Abnahme des elektrischen Widerstands bei hohen Frequenzen. Die Untersuchung dieser Frequenzabhängigkeit ermöglicht unabhängig vom Gleichstromwiderstand weitergehende stoffliche und strukturelle Aussagen. Ursachen der Induzierten Polarisation (IP) sind elektrochemische Wechselwirkungen an der Phasengrenze Matrix - Elektrolyt. Setzt man ein polarisierbares Medium einem elektrischen Wechselfeld aus, kommt es im Porenraum zu Ladungstrennungen und -stauungen, die sich mit zeitlicher Verzögerung gegenüber dem von außen aufgeprägten elektrischen Feld auf- und abbauen (IP-Effekt). Die Stärke der Polarisation hängt von der Porenraumgeometrie,

den vorhandenen Ladungsträgern (Ionen) und Matrixeigenschaften ab. Aufgrund des IP-Effekts werden mit zunehmender Frequenz des Speisestroms ( $\omega_2 > \omega_1$ , siehe Abb. 1) kleinere Spannungen beobachtet. Als Amplitude ( $|\rho|$ ) des komplexen Widerstandes bezeichnet man das Verhältnis von Speisestrom zu resultierender Spannung, als Phase ( $\phi$ ) deren zeitliche Verschiebung. Üblicherweise werden SIP-Messungen im Frequenzbereich 1 mHz - 1 kHz durchgeführt.

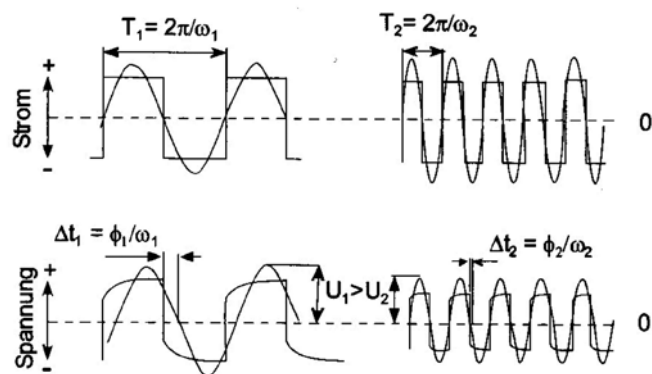


Abb. 1: Prinzip einer Frequenzbereichsmessung mit monofrequenter Wechselstrom. Der komplexe elektrische Widerstand ergibt sich aus dem Amplitudenverhältnis von Speisestrom und resultierender Spannung, sowie deren Phasenverschiebung  $\Delta t$  (Quelle: Knoedel et al. 2005).

### Unterscheidung von Materialien:

Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass gängige Baustoffe wie Sandsteine, Kalksandsteine, Porenbetone oder Tonziegel charakteristische Unterschiede in ihren niederfrequenten elektrischen Eigenschaften aufweisen. In Abb. 2 sind beispielhaft die Frequenzspektren von vier Baustoffen dargestellt. Es wurden zwei Kalksandsteine mit unterschiedlichen Porengrößen, ein Sandstein und ein Porenbeton untersucht. Alle Proben wurden mit destilliertem Wasser vollgesättigt. Aufgrund der unterschiedlichen Porositäten und Löslichkeiten ergeben sich Widerstandsamplituden im Bereich  $|\rho| = 30 - 120 \Omega\text{m}$ . Es zeigt sich, dass Sandstein und der feinporige Kalksandstein nahezu identische Widerstandsamplituden aufweisen. Dieses Beispiel zeigt, dass die Charakterisierung eines Baustoffes allein anhand der Amplitude nahezu unmöglich ist. Erst die Phasenspektren, also die Polarisierbarkeiten, ermöglichen eine eindeutige Unterscheidung der Proben. Der Sandstein zeigt maximale Phasen (um  $-24 \text{ mrad}$ ) bei  $0.5 \text{ Hz}$ , während der feinporige Kalksandstein weniger polarisierbar ist und aufgrund seiner engeren Porenstruktur das Phasenmaximum (um  $-15 \text{ mrad}$ ) bei höheren Frequenzen liegt. Aus der Form und Lage des Phasenmaximums können Hinweise auf die Porenstruktur abgeleitet werden. Je feiner die Porenradien, desto weiter ist das Phasenmaximum zu hohen Frequenzen verschoben. Je breitere die Porenradienverteilung desto flachere Flanken weist es auf. Dies wurde durch Hg-Porosimetriemessungen bestätigt. Möglicherweise können aus dem elektrischen Verhalten auch Abschätzungen der mittleren Porengröße und der inneren Oberfläche getroffen werden.

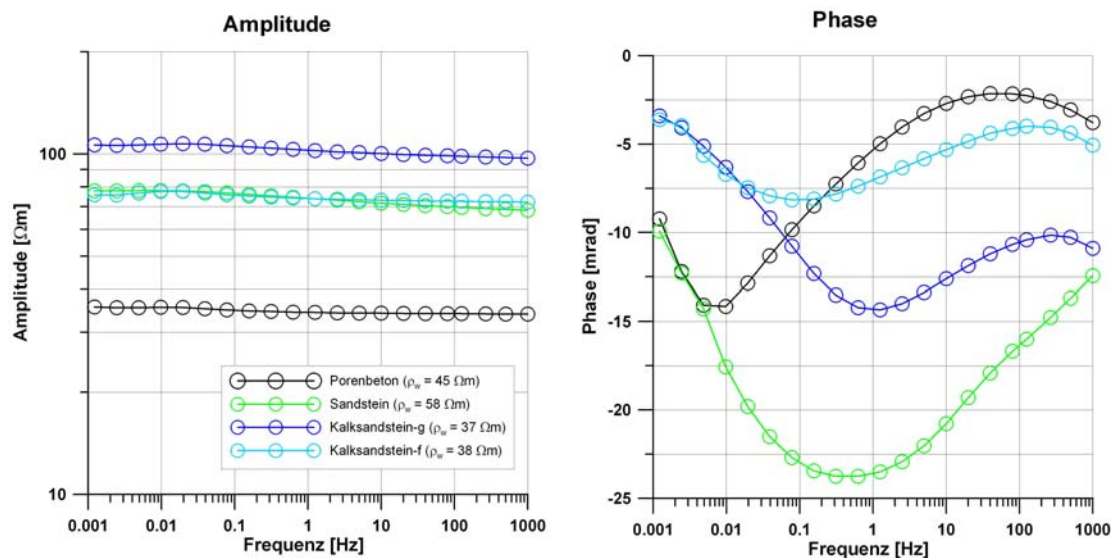


Abb. 2: Amplituden- und Phasenspektren von zwei Kalksandsteinen, einem Sandstein und einem Porenbeton. Die Widerstandsamplitude wird maßgeblich von der Porosität und der Löslichkeit eines Baustoffes bestimmt. Eine eindeutige Unterscheidung der Baustoffe wird erst anhand der Phasenspektren möglich. Die Lage des Phasenmaximums korreliert mit der mittleren Porengröße eines Materials.

### Auswirkung einer Salzbelastung:

Selbst wenn bekannt ist, um welchen Baustoff es sich handelt, können erhöhte Feuchtegehalte in herkömmlichen Messungen nicht von möglichen Salzbelastungen unterschieden werden, da sich beide Phänomene durch eine Abnahme des

elektrischen Widerstands bemerkbar machen. Nur eine detaillierte Materialkenntnis in Verbindung mit spezifischen Eichkurven würde Abhilfe schaffen.

In den hier durchgeführten Laboruntersuchungen deutet sich jedoch an, dass die Untersuchung der Polarisierungseigenschaften eines Baustoffes (des Imaginärteils der komplexen Leitfähigkeit) auch in diesem Zusammenhang wertvolle Zusatzinformationen liefern kann. Je nach Salzart und -konzentration in einem feuchten Baustoff wurden wesentliche, charakteristische Änderungen seines elektrischen Verhaltens beobachtet. Eine Studie an gesättigten Sandstein- und Kalksandsteinproben hat gezeigt, dass mit zunehmendem Elektrolytgehalt des Porenwasser (am Beispiel von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eine materialspezifische Zunahme der Polarisierungseigenschaften eintritt.

Um den Einfluss einer veränderten Elektrolytkonzentration wurde an einem umfangreichen Probensatz aus Sandstein, Kalksandstein und Tonziegel untersucht. Damit wurden Materialien ausgewählt, die sich in ihrer Zusammensetzung und der Porenstruktur stark unterscheiden. Als Schadsalz wurde Natriumsulfat verwendet. Laborproben jedes Materials wurden mit 5 Fluiden unterschiedlicher Salzkonzentrationen (dest. Wasser, Leitungswasser, 0.01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg, 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg) vollgesättigt. In Abbildung 3 sind ausgewählte Frequenzspektren dargestellt. Wie zu erwarten nimmt die Amplitude des Widerstandes mit zunehmendem Salzgehalt ab (die Leitfähigkeit nimmt zu). Bei vergleichbarer Porenfluidsalinität weist der Sandstein stets den höchsten und der Kalksandstein den niedrigsten Widerstand auf. Die Phasenspektren verdeutlichen die unterschiedlichen und mit dem Salzgehalt veränderlichen Polarisierbarkeiten der Materialien. Im Fall von Kalksandstein und Sandstein nimmt die maximale Phase ab, wenn der Salzgehalt erhöht wird. Der Tonziegel ist bis auf die Sättigung mit destilliertem Wasser nahezu unpolarisierbar ( $\phi < 2 \text{ mrad}$ ).

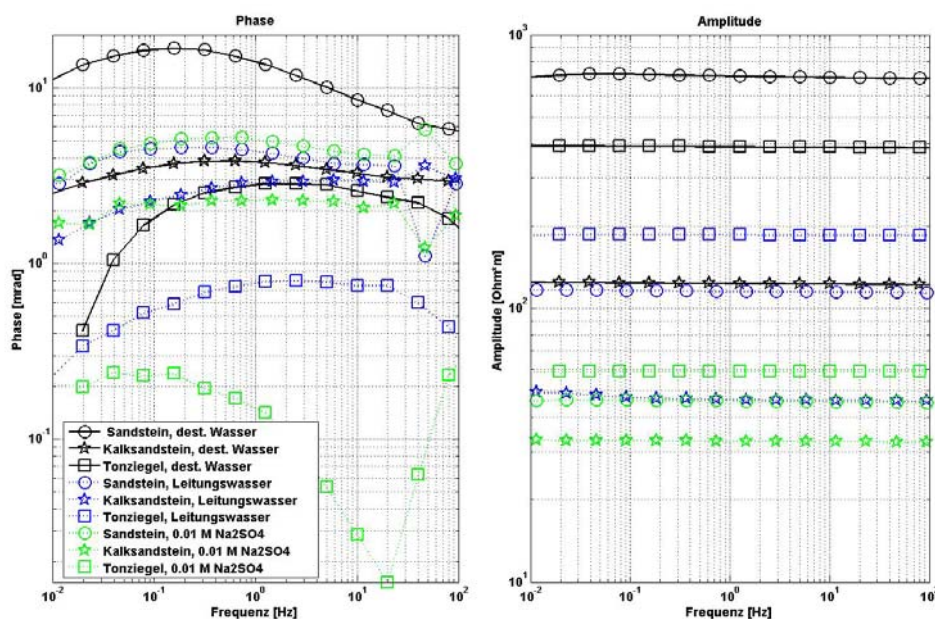


Abb. 3: IP-Spektren von Sandstein, Kalksandsteinen und Tonziegeln, die mit dest. Wasser ( $\sigma_w = 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) und Leitungswasser ( $\sigma_w = 700 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) vollgesättigt wurden. Je nach Löslichkeit stellen sich in den Materialien leicht unterschiedliche Porenfluidleitfähigkeiten ein.

Die Untersuchungen zeigen, dass eine Erhöhung des Salzgehalts die Polarisierbarkeit eines Materials stets vermindert und mit hohen Elektrolytgehalten, die Phasen derart vermindern könnten, dass sie nur noch im Bereich des Messfehlers liegen.

Im Gegensatz zum Phasenwinkel ist der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{imag}} = 1/|\rho| \cdot \sin(\phi)$ ) direkt mit den Polarisationsprozessen an der inneren Oberfläche korrelierbar. Sowohl für den Sandstein, als auch für den Kalksandstein konnte eine Zunahme der Polarisierbarkeit mit steigender Fluidsalinität beobachtet werden (Abb. 4). Dies entspricht generell den Beobachtungen von Breede et al. (2005) an NaCl und KCl gesättigten Sandsteinen. Wie schon die Phasenspektren andeuteten ist der Tonziegel für alle Salinitäten nahezu unpolarisierbar.

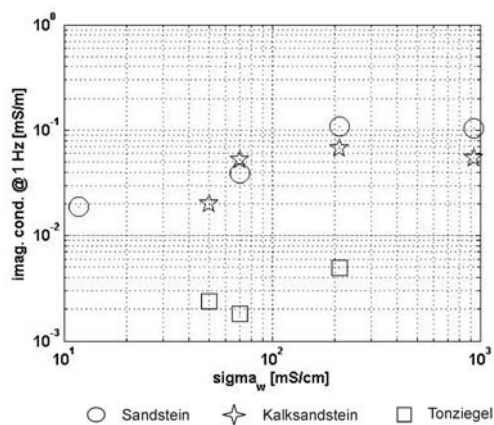


Abb. 4: Änderung des Imaginärteils des komplexen elektrischen Leitfähigkeit bei Erhöhung der Fluidsalinität durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Es existieren verschiedene Modellvorstellungen, um die Phänomene der komplexen elektrischen Leitfähigkeit mit Porenraumeigenschaften zu verknüpfen. Zur Auswertung der vorliegenden Daten wurde das Programm SpecFit (Kemna, 2000) verwendet. Es beruht auf der Superposition zweier Cole-Cole Terme entsprechend Gleichung 1:

$$Z(\omega) = R_0 \left[ 1 - \sum_{k=1}^2 m_k \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau_k)^{c_k}} \right) \right] \quad (\text{Gl. 1})$$

Dabei bezeichnet  $R_0$  den Gleichstromwiderstand eines Mediums und  $\omega$  die Messfrequenz. Der Modellparameter  $m$  ist ein Maß für die

Polarisierbarkeit. Die Lage des Phasenmaximums wird durch die Relaxationszeit  $\tau$  beschrieben und der Parameter  $c$  gibt die Flankensteilheit wieder. Sofern der Elektrolytgehalt im Porenraum eine eindeutige Änderung der Phasenspektren hervorruft, müsste sich je nach Fluidsalinität eine charakteristische Verteilung der Modellparameter  $m$ ,  $\tau$  und  $c$  ergeben. Das Ergebnis der Anpassung der Sandstein- und Kalksandsteinspektren ist in Abbildung 5 dargestellt. Prinzipiell lassen sich für die einzelnen Fluide Cluster bilden, die im Fall der Sandsteinproben weniger Überschneidungen zeigen als bei den Kalksandsteinen. Für die sulfatbelasteten Sandsteinproben wurde eine Abnahme des Cole-Cole Exponenten  $c$  und der Relaxationszeit  $\tau$  mit zunehmender Salinität (0.118 – 9.3 mS/cm) beobachtet. Im Gegensatz dazu führte ein erhöhter Sulfatgehalt beim Kalksandstein zwar ebenfalls zu einer Abnahme der Relaxationszeit, jedoch unter Zunahme des Cole-Cole Exponenten. Die Abnahme der Relaxationszeit könnte mit einer dünneren elektrischen Doppelschicht in salinen Porenfluiden erklärt werden, die mit einer Abnahme der effektiven Diffusionslänge in den Porenhälsen einhergeht (Glover et al. 1994). Ein ähnliches Verhalten wurden auch von Kemna et al. (2005) an Sanden beobachtet. Die Ursachen für den Einfluss von Salzen auf die Breite des Phasenmaximums müssen weiterhin untersucht werden.

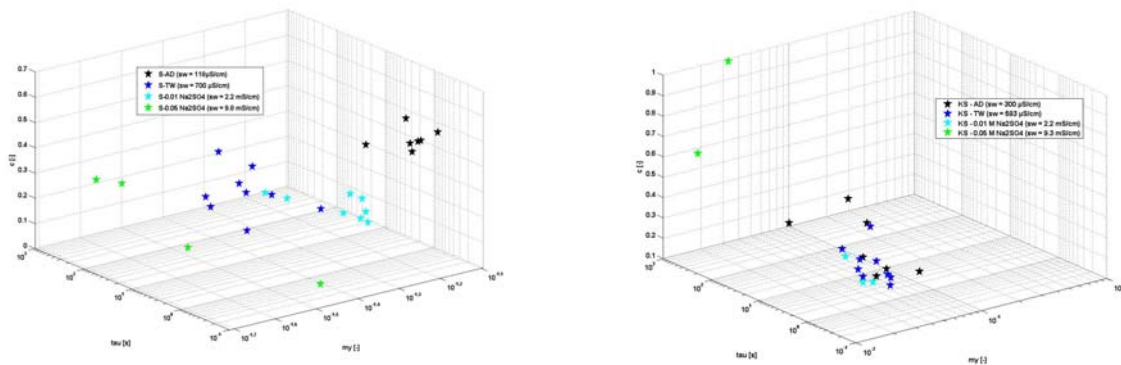


Abb. 5: Verteilung der Cole-Cole Modellparameter für einen Sandstein- (links) und einen Kalksandsteinprobensatz (rechts) mit unterschiedlichen Fluidsalinitäten.

### Auswirkung des Feuchtegehalts:

In einer weiteren Studie hat sich gezeigt, dass auch die Sättigung einen deutlichen Einfluss auf das elektrische Verhalten eines Baustoffes hat. An Tonziegeln konnte nachgewiesen werden, dass die Art des Sättigungsfluids die Änderung der Polarisations-eigenschaften mit abnehmender Sättigung entscheidend beeinflusst. An Tonziegeln wurde beobachtet, wie sich die SIP-Charakteristiken unter Austrocknung bei Raumtemperatur (RT) verändern. Die Ziegel wurden vor der Messung ca. zwei Wochen in verschiedenen Sättigungslösungen (destilliertes Wasser, 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, 0.01 M NaCl-Lösung und 0.01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung) gelagert. Mit vier EKG-Elektroden, die in 4 cm Abständen auf den Ziegel geklebt wurden, konnte dann nach der Entnahme über mehrere Tage die komplexe elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet werden. Bei zu starker oberflächennaher Austrocknung nahm die Signalqualität so stark ab, dass keine Daten mehr aufgezeichnet werden konnten.

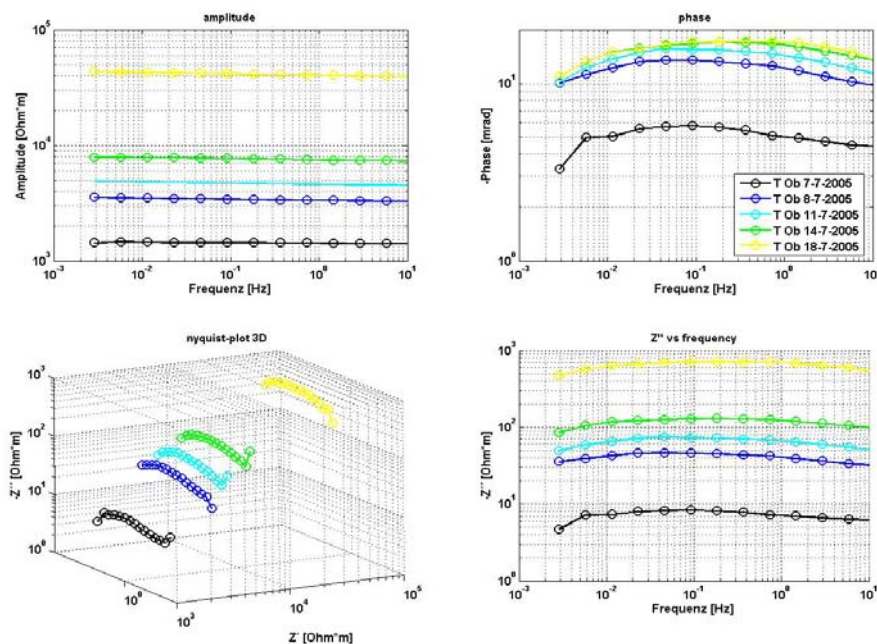


Abb. 6: Veränderung der Frequenzspektren mit zunehmender Austrocknung eines mit 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung vollgesättigten Tonziegels. Der Widerstand nimmt zu (o. li.). Da zunächst große Poren und später kleinere Poren entsättigt werden, nimmt der Volumenanteil der Leitfähigkeit stärker ab als der Grenzflächenanteil und die Polarisierbarkeit steigt an.



Je nach Art des Sättigungsfluids zeigten die Ziegel unterschiedliche IP-Effekte. Generell wurde mit fortschreitender Trocknung eine Zunahme des Phasenwinkels beobachtet, des Imaginärteils der Leitfähigkeit. Abb. 6 zeigt fünf Spektren, die über einen Zeitraum von 11 Tagen an dem mit 0.01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung belasteten Tonziegel aufgezeichnet wurden. Der Widerstand steigt von  $1500 \Omega\text{m}$  auf  $40000 \Omega\text{m}$  an. Die Phase verdreifacht sich von  $-6 \text{ mrad}$  auf  $-18 \text{ mrad}$ . Der Nyquist-Plot zeigt, wie im Trocknungszeitraum sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil der elektrischen Impedanz zunehmen, die Form des Spektrums aber erhalten bleibt.

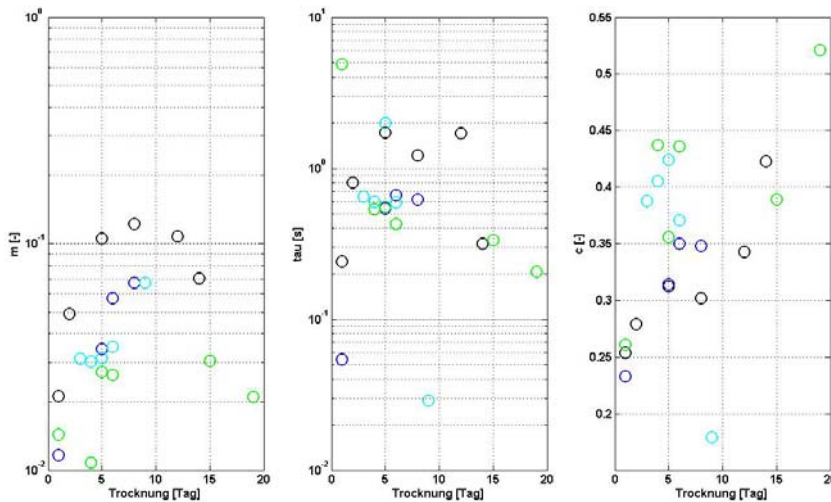


Abb. 7: Änderung der Modellparameter des ersten Cole-Cole Terms für Tonziegel, die mit drei unterschiedlichen Fluiden (schwarz: dest. Wasser, blau: 0.01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cyan: 0.01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , grün: 0.01 M  $\text{NaCl}$ ) gesättigt wurden.

Für die Sättigungsfluide dest. Wasser und 0.01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. wurde mit fortschreitender Trocknung eine Zunahme der Relaxationszeit  $\tau$  festgestellt (Abb. 7). Dies lässt sich erklären, wenn man davon ausgeht, dass zuerst große Poren entsättigt werden und später kleinere. Im Fall des mit  $\text{NaCl}$ -Lösung gesättigten Ziegels wurde eine Abnahme von  $\tau$  beobachtet, deren Ursache noch ungeklärt ist, aber möglicherweise mit dem Chemismus an der inneren Oberfläche zusammenhängt. Für

alle Fluide wurde mit zunehmender Austrocknung ein Anstieg der Polarisierbarkeit  $m$  festgestellt. Auch der Cole-Cole Exponent zeigte für die Fluide destilliertes Wasser und 0.01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einen klaren Anstieg, für die anderen beiden jedoch ein wechselhaftes Verhalten.

### Flächenhafte Untersuchungen am salzbelasteten Kalksandstein:



Abb. 8: SIP-Messung am Kalksandsteinprobekörper.

Es wurde ein Kalksandsteinprobekörper hergestellt, dessen vier Seiten jeweils unterschiedliche Salzbelastungen aufweisen. Eine Seite wurde mit destilliertem Wasser gesättigt, eine mit Leitungswasser, sowie je eine mit 0.01 M und 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Die Steine wurden im vollgesättigten Zustand verbaut und es konnten zunächst über einen Zeitraum von etwa zwei Wochen die Änderungen der elektrischen Eigenschaften während der Trocknung beobachtet werden. Dies geschah mit auf jeder Seite mit 13 Elektroden, die in 4 cm Abständen direkt auf

die Mauersteine geklebt wurden (Abb. 8). Die Ergebnisse der Amplitudenauswertung der 1.25 Hz Messung sind in Abb. 9 dargestellt. Die Eindringtiefe betrug jeweils ca. 10 cm, also ein Viertel der Profillänge. Man kann deutlich die niederohmigen Mörtelfugen zwischen den Kalksandsteinen erkennen. Die ersten fünf Zentimeter der Kalksandsteine sind bereits weniger feucht als der hintere Bereich. Allein für die stärkste Salzbelastung wird fast homogen der gleiche niedrige Widerstand aufgezeichnet. In diesem Fall konnte durch die Phasenmessung kein wesentlicher Fortschritt für die Interpretation geliefert werden, da die Messwerte sehr klein und die Signalqualität unbefriedigend war. Gerade Kalksandstein kann einen sehr kleinen IP-Effekt aufweisen, der durch die Zugabe von Salzen entsprechend noch vermindert wird. Messtechnisch ist die Erfassung profilhafter Daten oft noch anspruchsvoller als die von Punktmessungen an Laborproben.

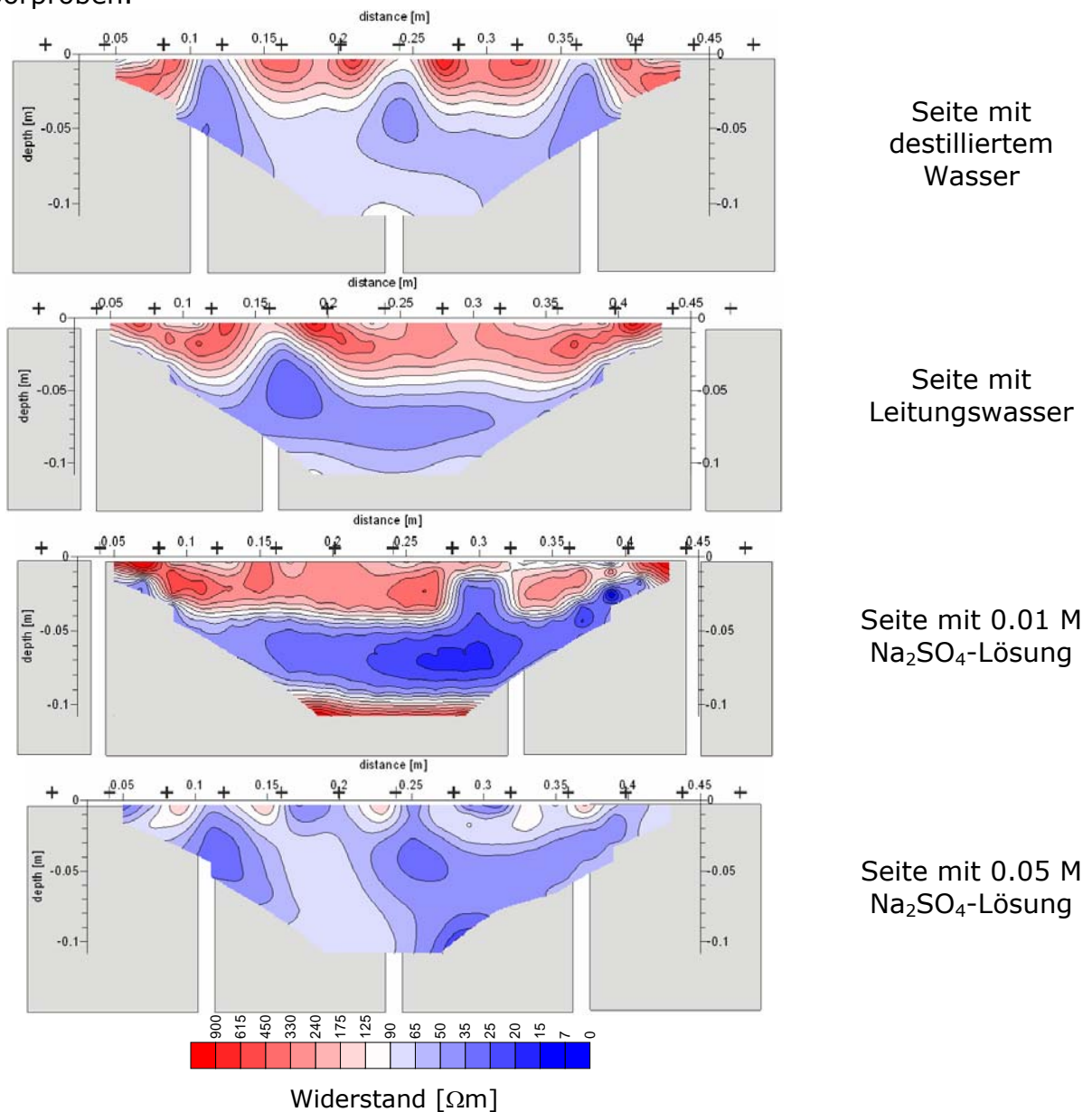


Abb. 9: Ergebnisse profilhafter SIP-Messungen an unterschiedlich salzbelasteten Kalksandsteinflächen, Amplitude des komplexen elektrischen Widerstandes. Laterale und tiefenabhängige Feuchteänderungen können aufgelöst werden. In den Mörtelfugen bleibt die Feuchtigkeit länger gespeichert. Die Lage der Mauersteine ist in hellgrau angedeutet. Bei intensiver Salzbelastung nimmt der Widerstand unter 50  $\Omega$  ab, eine Unterscheidung von Fuge und Baustoff ist nicht mehr möglich.

### **Zusammenfassung:**

Die SIP-Charakteristiken verschiedener Baumaterialie unter dem Einfluss saliner Porenfluide wurde untersucht. Die Messergebnisse haben gezeigt, dass Salze im Porenfluid unterschiedliche Effekte auf das Polarisationsverhalten eines Baustoffes ausüben können. Bei vollgesättigten Sandstein- und Kalksandsteinproben wurde mit zunehmender Salinität (hier  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) eine Zunahme der Polarisierungseigenschaften ( $\sigma''$ ) trotz abnehmendem Phasenmaximum beobachtet. Der vollgesättigte Tonziegel war unabhängig vom Fluid nahezu unpolarisierbar.

In der Austrocknungsstudie hat sich gezeigt, dass auch die Sättigung einen entscheidenden Einfluss auf das SIP Verhalten hat. Abhängig vom Fluid wurden charakteristische Änderungen der Cole-Cole Parameter festgestellt.

Die profilhaften Messungen am Kalksandstein haben gezeigt, dass anhand der Amplitudenmessungen der Durchfeuchtungsgrad und das Trocknungsverhalten beobachtet werden kann. Probleme können auftreten, wenn die IP-Effekte sehr klein werden (materialabhängig) und die Datenqualität aufgrund der zunehmend schlechteren Elektrodenanpassung bei fortschreitender Austrocknung abnimmt. Ziel der weiteren Arbeit ist es zum einen, das Potential elektrischer Impedanzmessungen systematisch aufzuklären und abzuschätzen mit welcher Genauigkeit Aussagen über Salzmilieu und Feuchtegehalt in Baustoffen möglich ist. Zum anderen stehen Studien bezüglich optimaler Elektrodenanpassung vor allem bei oberflächlich ausgetrockneten Materialien an.

### **Literatur:**

[1] Knödel K., Krummel H. und Lange G. 2005. Geophysik. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Bd. 3. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.

[2] Glover P. W. J., Meredith P. G., Sammonds P. R. und Murrell S. A. F. 1994. Surface electrical conductivity in sandstone. Journal of Geophysical Research, vol. 99 (B11), S. 21635 – 21650.

[3] Kemna A. 2000. Tomographic inversion of complex resistivity – theory and application. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum. Der Andere Verlag. Osnabrück.

[4] Breede K., Weller A. und Scott J. 2005. SIP-Messungen an Sandsteinen mit Lösungen unterschiedlicher Salzkonzentrationen. Proc. 65. Jahrestagung der DGG. Graz, Österreich.

[5] Kemna A., Münch H.-M. Titov K., Zimmermann E. und Vereecken H. 2005. Relation of SIP relaxation time of sands to salinity, grain size and hydraulic conductivity. Proc.: EAGE-NS, Palermo, Italien.