



Chlorid- und Sulfatanalyse mit LIBS – vom Laborverfahren zum Baustellengerät

Gerd WILSCH, André MOLKENTHIN, Dieter SCHAURICH, Alexander TAFFE, Friederike WERITZ, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin

Kurzfassung. Die Laser-Induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) ist in der Lage, die Chlor- und Schwefelgehalte sowie die Verteilung von Alkali-Ionen in Baustoffen, orts- und tiefenaufgelöst (im mm-Raster) zu ermitteln. Damit steht ein Werkzeug zur Bewertung der Dauerhaftigkeit von Betonbauwerken wie Parkdecks, Brücken, Fahrbahnen oder Abwasseranlagen zur Verfügung. Die Messungen können ohne kosten- und zeitintensive Probenvorbereitung direkt am Festkörper ausgeführt werden, Schadensmechanismen und –prozesse lassen sich in-situ erkennen und bewerten. An Fallbeispiele wird die detaillierte Erfassung von Chlor-, Schwefel- und Alkali- Verteilungen in Baustoffen vorgestellt. In der BAM wird zur Zeit, aufbauend auf den Erkenntnissen des Laborgerätes, die Entwicklung eines mobilen Gerätes zum Einsatz direkt auf der Baustelle vorangetrieben.

1 Einführung

Zur erfolgreichen Instandsetzung von geschädigten Betonbauwerken sind verlässliche Daten aus Bauwerksuntersuchungen unabdingbar. Ein mögliches Werkzeug für die innovative Schadensdiagnose ist das Verfahren der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS), einer Form der optischen Emissions-Spektroskopie von mittels Laser erzeugten Plasmen (LA-OES).

Die chemische Analyse erfolgt direkt an der optisch zugänglichen Oberfläche der Probe. Eine kosten- und zeitintensive Probenvorbereitung entfällt weitgehend. Mit dem Verfahren lässt sich die Verteilung und das Eindringverhalten von schädigenden Substanzen im mm-Raster darstellen. Die Ergebnisse liegen direkt nach der Messung vor. Es ist die Trennung von Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung möglich und damit die Ermittlung der Elementgehalte bezogen auf den Zement.

Die kostengünstige und schnelle Analyse ermöglicht eine umfassende Untersuchung geschädigter Bauwerke und liefert dem fachkundigen Planer die Grundlage zur Entwicklung der optimalen Instandsetzungsstrategie. Durch die hohe Ortsauflösung bei der Bestimmung von Eindringprofilen sind fundierte Lebensdauer-Prognosen möglich. Der Einsatz eines mobilen LIBS-Gerätes für die Untersuchung vor Ort, ermöglicht die effektive Einsatzplanung beim Abtragen geschädigter Bereiche und eine Qualitätsüberwachung von Instandsetzungsmaßnahmen.

An der BAM wird das Verfahren seit mehr als 10 Jahren zur Untersuchung von Baustoffen im Labor entwickelt [2]. Die erzielten Ergebnisse bei der detaillierten Erfassung von Chlor-Eindringprofilen zur Bewertung der Schädigung von Stahlbetonbauwerken durch Bewehrungskorrosion [3] sowie bei der Erfassung der Schädigungen durch biogene Schwefelsäure [4, 5] werden im Folgenden dargestellt. Eine weitere Anwendung ist die Untersuchung der chemischen und physikalischen Transportprozesse durch Visualisierung

der Verteilung der Kationen in Baustoffen bei der nachträglichen Zufuhr von Tausalzen mit dem Ziel, die Ursachen für das Auftreten der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) zu ergründen [6].

Um das Potential des Verfahrens zur schnellen Analyse optimal auszunutzen, wird in der BAM zur Zeit ein mobiles LIBS-Gerät entwickelt und im Laufe des Jahres 2008 bei Praxiseinsätzen erprobt. Der aktuelle Stand der Entwicklung wird vorgestellt.

2 LIBS

Bei der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) wird mit einem fokussierten energiereichen Laserpuls ein geringer Teil der zu untersuchenden Oberfläche verdampft, ein Plasma erzeugt und die emittierte Strahlung spektroskopisch analysiert. Der in der BAM verwendete Aufbau, ist in Abbildung 1 zu sehen. Das Foto in Abbildung 1 zeigt die Langzeitbelichtung eines Plasmas auf einer Betonoberfläche. Da nur einige Mikrogramm Material verdampft werden ist die Anwendung der Methode für das Bauwesen quasi zerstörungsfrei. Als typisches Ergebnis erhält man die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge (siehe Diagramm in Abbildung 1). Einzelne Spektrallinien im Spektrum lassen sich Elementen zuordnen und die Intensitätswerte geben Auskunft über die Menge des jeweiligen Elements im verdampften Volumen. Für quantitative Aussagen ist eine Kalibrierung mit Proben bekannter Zusammensetzung notwendig. Aufgrund der hohen Plasma-Temperatur brechen alle chemischen Bindungen auf, somit sind nur Aussagen über Elementgehalte möglich.

Mit LIBS können prinzipiell alle Elemente des Periodensystems erfasst werden. Die Messung und die Auswertung erfolgen quasi online. Die Messung der Elementverteilung an einem Bohrkern mit 50 mm Durchmesser und 10 cm Länge mit einer Auflösung von 1 mm x 2 mm, inklusive einer bildgebenden Auswertung benötigt nur einige Minuten.

Das Potential des Verfahrens zur Anwendung im Bauwesen ist an Hand von drei Beispielen im Folgenden dargestellt. Einen Überblick über die Grundlagen und aktuelle Anwendungen der LIBS-Technik ist in [1] gegeben.

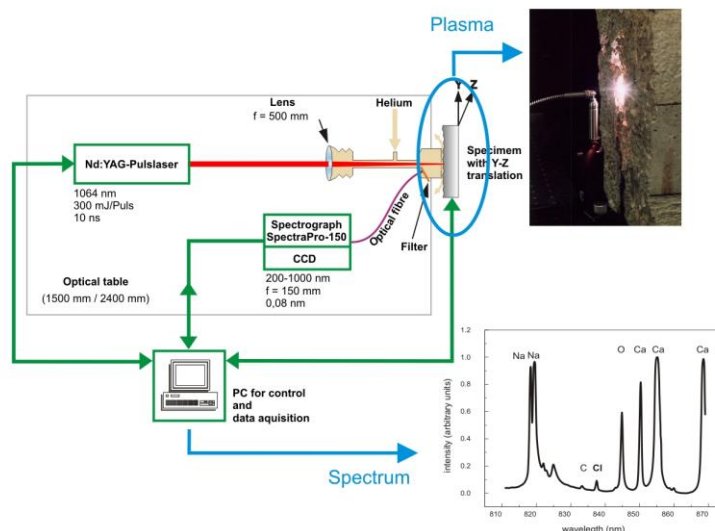


Abbildung 1: Messaufbau im Labor der BAM, Foto eines Plasmas auf einer Betonoberfläche und typisches Ergebnis.

3 Praktische Anwendung im Labor

3.1. Chlorid

LIBS lässt sich zur Untersuchung der Chloridverteilung in Beton einsetzen [3]. Dazu wird die Chlor Spektrallinie im nahen infraroten Bereich des Spektrums, bei 837,6 nm, detektiert. Sie ist das Maß zur Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes. Ein Beispiel Spektrum mit Kennzeichnung der Spektrallinien ist in Abbildung 2 (links) zu sehen. Im Vergleich zu den anderen Spektrallinien hat die Chlorlinie nur eine geringe Intensität.

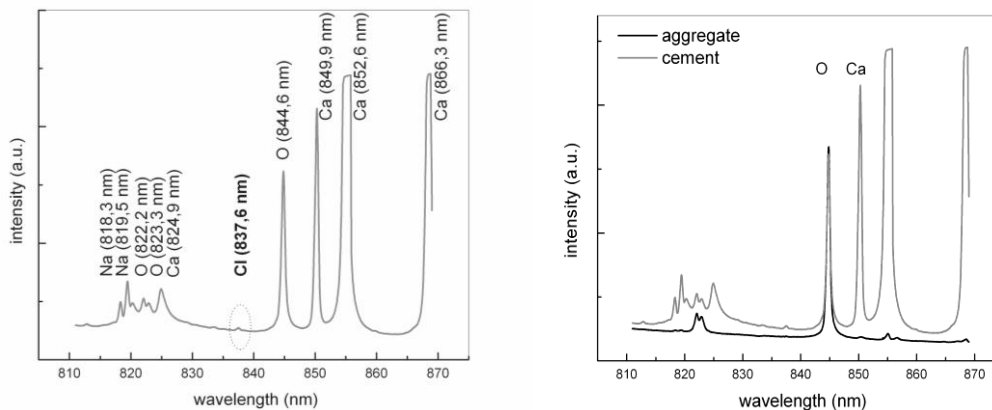


Abbildung 2: Links: Typisches Spektrum im Bereich der Chlor Spektrallinie. Die einzelnen Linien sind mit dem Element und der Wellenlänge gekennzeichnet. Rechts: Spektrum ermittelt im Bereich der silikatischer Gesteinskörnung und Spektrum ermittelt im Bereich der Zementsteinmatrix

In Abbildung 2, rechts, ist der Vergleich der Spektren gemessen auf der Gesteinskörnung und der Zementmatrix zu sehen. Die Kalziumlinien und die Chlorlinie treten nur im Spektrum der Zementmatrix auf, die Sauerstofflinie ist in beiden Spektren gleich stark. Das Verhältnis der Kalziumlinie bei 850 nm zur Sauerstofflinie bei 846 nm lässt sich zur Unterscheidung der Spektren nutzen. Ist der Wert des Verhältnisses größer 0,5 wird die Messung der Zementmatrix zugeordnet, andernfalls der Gesteinskörnung. In den Messungen auf der Zementmatrix wird dann die Chlorlinie bewertet. Die Messung von Tiefenprofilen des Chlorideindringens erfolgt an Bohrkernen. Diese werden in ihrer Längsachse trocken gesägt und dann Linie für Linie mit LIBS gemessen. Der Abstand der Messlinien beträgt 2 mm. Innerhalb einer Messlinie beträgt der Messabstand 1 mm. Ein Foto eines gesägten Bohrkernes aus einem Bauwerk am Meer mit Spuren der LIBS Messungen ist in Abbildung 3, links, zu sehen. Nach der Messung erfolgt in einem ersten Schritt die Sortierung nach Messungen auf der Zementmatrix und Messungen auf der Gesteinskörnung. Dies ist in Abbildung 3 rechts neben dem Foto dargestellt. Die Messungen auf der Gesteinskörnung entsprechen den schwarzen Punkten im Bild. In den Spektren die der Zementmatrix zu zuordnen sind wird dann die Chlorlinie bewertet. Die Messpunkte an denen Chlor messbar ist sind in Abbildung 3 (Mitte) grün eingefärbt. Zur Bestimmung des Tiefenprofils werden dann die Chlormessungen einer Messlinie zusammengefasst und über die Anzahl der Messungen gemittelt. Die Ermittlung quantitativer Werte erfordert eine Kalibrierung mit Hilfe von Referenzproben bekannter Zusammensetzung. In Abbildung 3, rechts, ist das mit LIBS ermittelte Eindringprofil für Chlor im Vergleich zu den Ergebnissen der nasschemischen Analyse dargestellt.

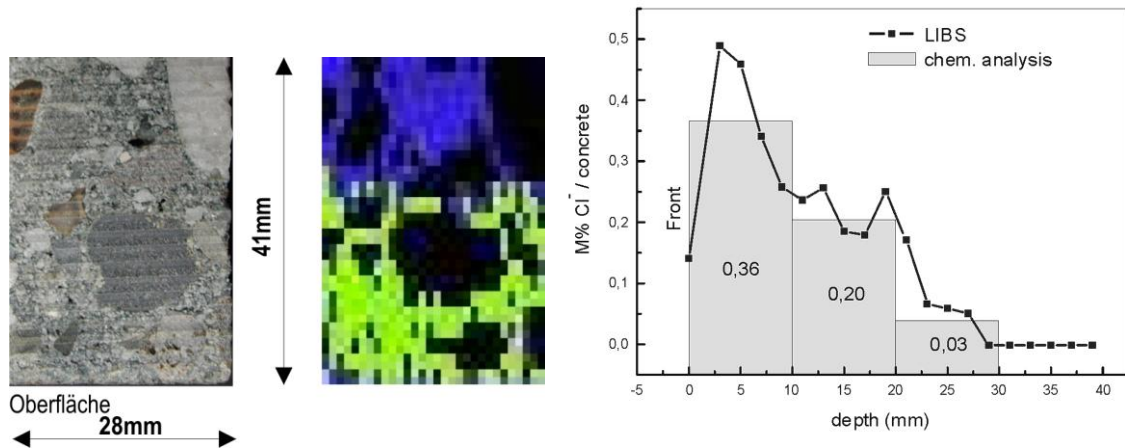


Abbildung 3: Links: Foto eines gespaltenen Bohrkernes aus einem Bauwerk am Meer mit Spuren der LIBS-Messung sowie Visualisierung der mit LIBS detektierten Gesteinskörnung (Darstellung Mitte, schwarz) und die ermittelten chloridhaltigen Bereiche eines Bohrkerns (Mitte, grün). Rechts: Tiefenprofil für das Cl-Eindringen, gemessen an der Betonbohrkernhälfte. Zum Vergleich sind die mit Standardverfahren ermittelten Werte als graue Balken hinterlegt [3].

Die Messung an einem Bohrkern läuft automatisch ab. Die Zeit für Messung und Auswertung an einem Bohrkern von 50 mm Durchmesser und 8 cm Länge beträgt weniger als 10 Minuten.

Die LIBS Messung liefert ein feinaufgelöstes Tiefenprofil und Ergebnisse, die auf den Zementgehalt bezogen sind. Die Messungen laufen automatisiert ab und vermeiden Verfahrensfehler. Die Zeit zur Gewinnung der Tiefenprofile wird deutlich reduziert.

3.2. Sulfat

Bei der Bewertung der Betonkorrosion durch Schwefelsäure kann LIBS als innovatives Werkzeug zur Schadensdiagnose eingesetzt werden. Gegenüber der klassischen Prüfung der Oberflächenzugfestigkeit und der chemischen Analyse wird das Potential von LIBS an Hand der Bestimmung von feinaufgelösten Eindringprofilen von Sulfaten in Beton nachgewiesen. Damit lassen sich die geschädigten Bereiche exakt eingrenzen [5].

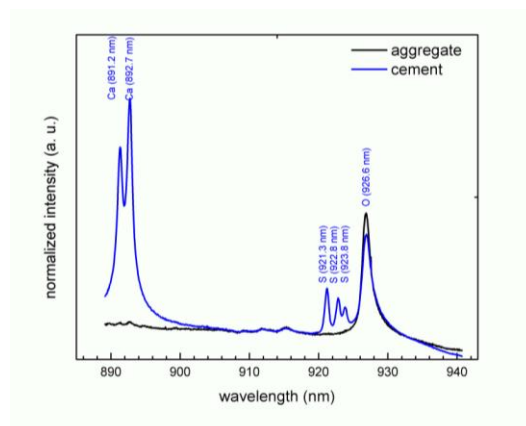


Abbildung 4: Spektren einer Betonprobe im Bereich der Schwefel Spektrallinie. Grau: Spektrum gemessen auf Gesteinskörnung. Schwarz: auf Zementmatrix [4].

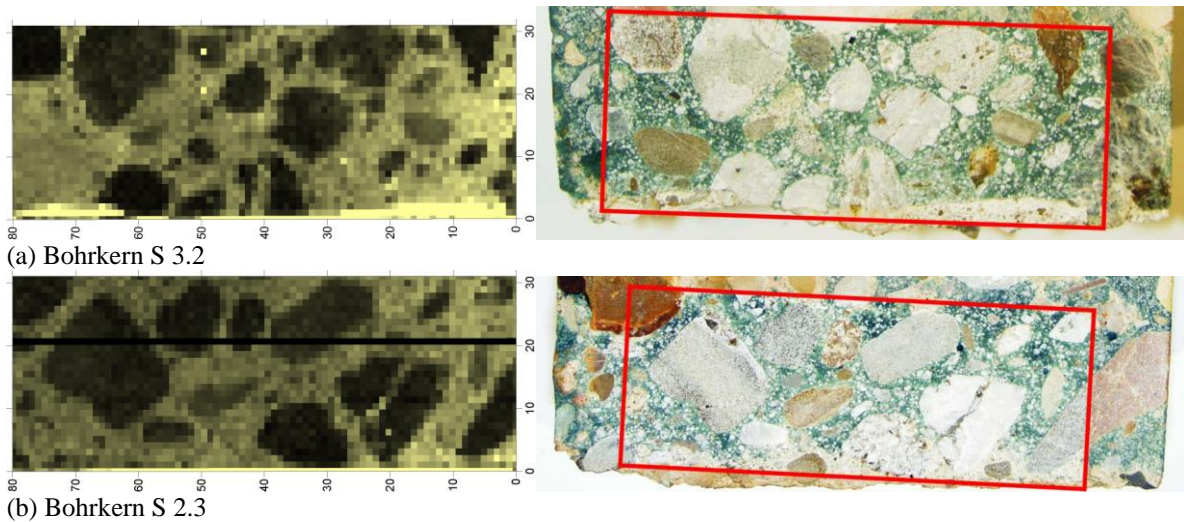


Abbildung 5: Links: Darstellung der Intensität der Spektrallinie des Schwefels (schwarz: geringe Intensität, gelb: hohe Intensität): (a) Wandbohrkern (Wasser-Wechselzone), (b) Wandbohrkern (ständig unter Wasser); Skalierung in mm. Rechts: Foto der Bohrkerne mit markierten Messfeldern [5].

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Bohrkerne, die aus repräsentativen Bereichen einer Kammer eines Abwasserbauwerkes entnommen wurden, dargestellt [5]. Die Entnahme erfolgte an Wand und Decke im Bereich der Ausgasungszone, der Wasser-Wechselzone und einer ständig unter Wasser liegenden Zone. Zum Nachweis des Sulfateindringens wurde die Schwefelverteilung in den Bohrkerne ermittelt. Ein typisches Spektrum für die Gesteinskörnung und die Zementmatrix im gewählten Wellenlängenbereich ist in Abbildung 4 dargestellt. Die einzelnen Linien sind mit den Elementen und Wellenlängen bezeichnet. Auch hier lässt sich das Verhältnis der Kalzium Spektrallinie zur Sauerstoff-Spektrallinie zur Unterscheidung zwischen Gesteinskörnung und Zementmatrix nutzen und damit der ermittelte Schwefelgehalt direkt auf den Zement beziehen.

Beispielhaft für die mit LIBS im Millimeterraster untersuchten Bohrkerne sind zwei Bohrkerne mit markiertem Messfeld in Abbildung 5, rechts zu sehen. In Abbildung 5, links, sind die mit LIBS gemessenen und visualisierten Schwefelgehalte farbcodiert dargestellt. Schwarz steht für einen geringen und gelb für einen hohen Schwefelgehalt.

In Abbildung 6 sind dann die an den einzelnen Bohrkerne ermittelten Tiefenprofile des Schwefeleindringens dargestellt. Nur bei den Kernen aus der Wand im Bereich der Wasser-Wechselzone (S 3.2) und im ständig unter Wasser stehenden Bereich (S 2.3) sind in einem schmalen Bereich nahe der Oberfläche deutlich erhöhte Schwefelgehalte messbar. Diese fallen nach weniger als 5 mm auf den natürlichen Schwefelgehalt im Volumen des Betons ab.

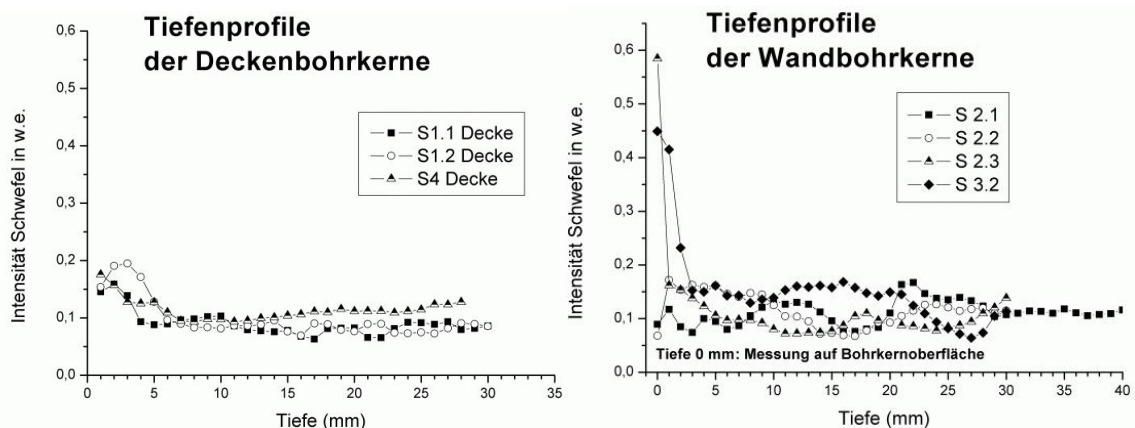


Abbildung 6: Rechts: Tiefenprofile der Deckenbohrkerne. Links: Tiefenprofile der Wandbohrkerne [5].

3.3. Alkalimetalle

Lösliche Alkalien, vor allem die nachträgliche Zufuhr dieser durch z. B. Auftaumittel, können eine nachhaltige Veränderung des Elementhaushaltes in oberflächennahen Bereichen des Betons bewirken und Ursache für Schäden durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion sein. Bei dieser reagieren alkaliempfindliche Kieselsäuren der Gesteinskörnung mit den Alkaliionen der Porenlösung, das Reaktionsprodukt übt durch Volumenvergrößerung eine Treibwirkung auf das Betongefüge aus [6].

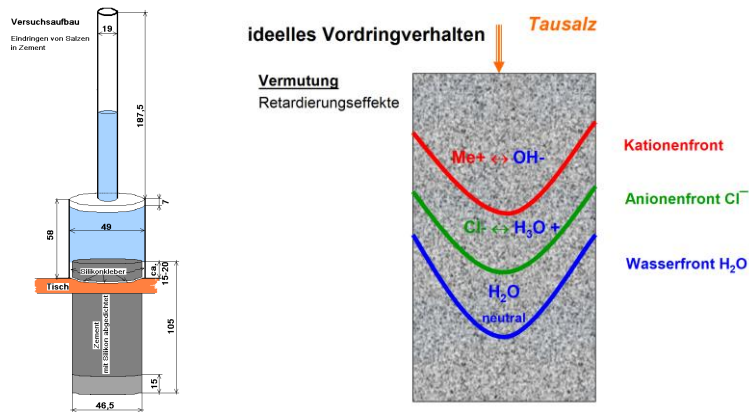


Abbildung 7: Links Aufbau zur Beaufschlagung der Zementsteinproben mit Salzlösung. Rechts: Vermutete Retardierungseffekte beim Eindringen der Lösung [6].

Um das grundlegende Verständnis der Transport- und Austauschprozesse bei der äußeren Zufuhr von Alkaliionen zu verbessern wurde ein Versuchsprogramm entwickelt. Es basierte auf 3 Portlandzementen, deren $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äquivalent}}$ von 0,98 bis 0,63 M% variierte. Ergänzend wurden 3 Mischzemente CEM II mit einem Äquivalent von 1,1 bis 0,72 M% eingeführt. Die Materialauswahl komplettierten 2 Hochofenzemente CEM III mit 0,77 bzw. 0,85 M% Alkaliäquivalent [6].

Die Zementzylinder wurden mit Hilfe einer speziellen Vorrichtung (Abbildung 7, links) über 40 Tage mit unterschiedlichen Lösungen beaufschlagt. Die Lösungen waren 1 molar und 4 molar. Als Kationen wurden Na, K, Ca und Li in Form von -chlorid oder -nitrat und -hydroxid in wässrige Lösung zugeführt.

Abbildung 7, rechts, zeigt ein Bild welches das ideale Vordringen der Ionen im Zementstein beschreibt.

Erste Ergebnisse zur Visualisierung der Elementverteilung der wesentlichen Ionen mittels LIBS sind in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt. Zur Herstellung der Zementsteinzylinder wurde CEM II verwendet. Die Beaufschlagung erfolgte mit 1 molarer

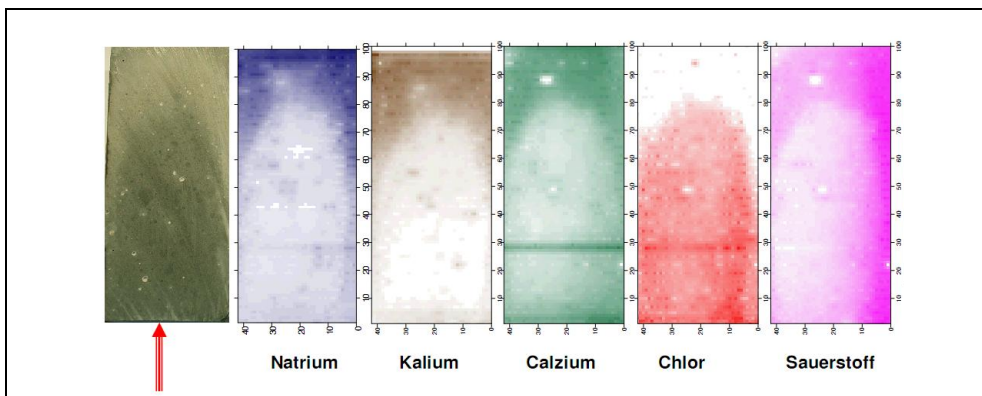


Abbildung 8: Elementverteilung in einer Probe aus CEM II bei Beaufschlagung (Pfeil) mit 1 molarer Kalziumchloridlösung und Foto der Probe (links) [6].

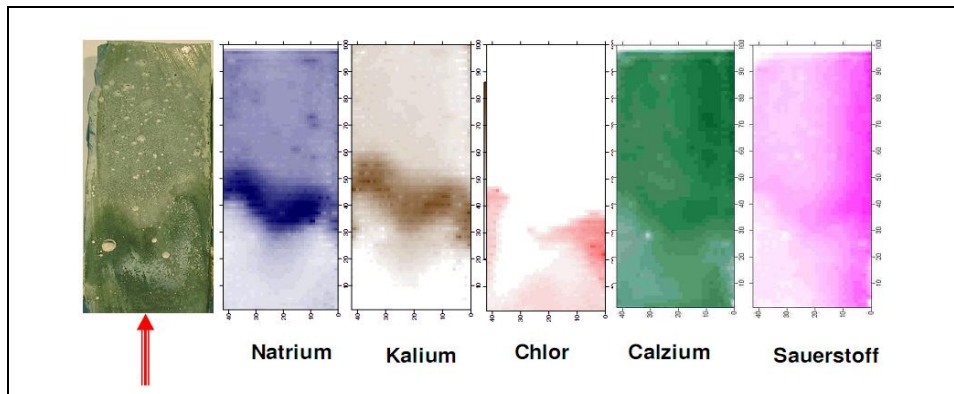


Abbildung 9: Elementverteilung in einer Probe aus CEM II bei Beaufschlagung (Pfeil) mit 4 molarer Kalziumchloridlösung und Foto der Probe (links) [6].

und 4 molarer Kalziumchloridlösung. Die LIBS-Messungen wurden an den durch Trockensägen erzeugten Zylinderhälften ausgeführt, indem die Querschnittsfläche linienweise abgerastert wurde. Auf jeder Linie wurde pro Millimeter eine Messung ausgeführt, der Abstand der Messlinien betrug 2 mm. Die Messungen und die Auswertung sind weitgehend automatisiert. In Abbildung 8 zeigen sich deutlich die Eindringfronten der unterschiedlichen Ionen bei Beaufschlagung mit 1 molarer Kalziumchloridlösung.

Abbildung 9 zeigt im Vergleich das veränderte Vordringverhalten bei Beaufschlagung mit 4 molarer Kalziumchloridlösung.

4 Mobiles LIBS

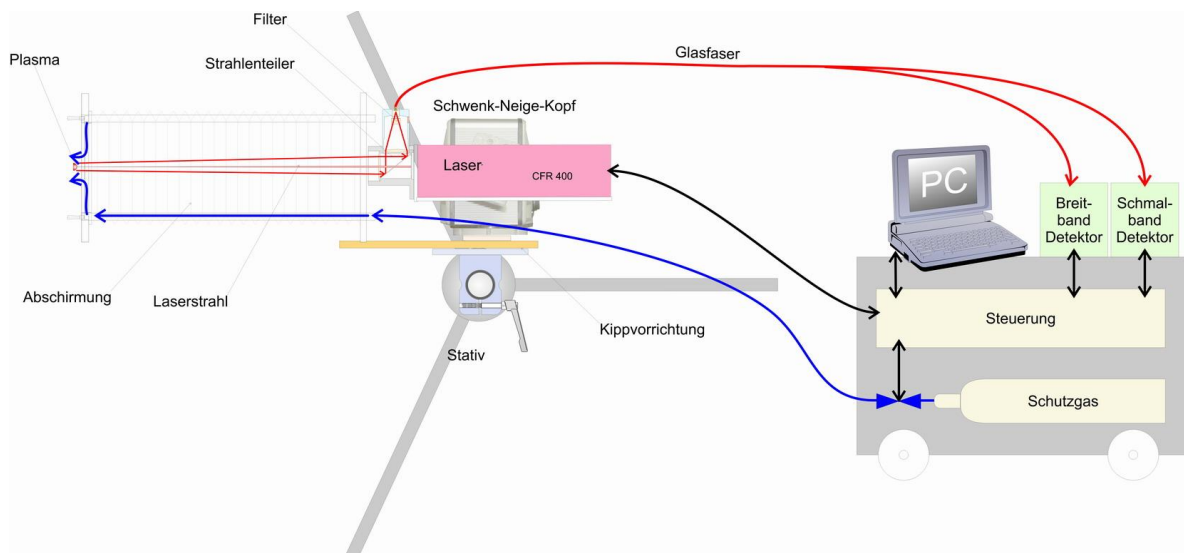


Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau des mobilen LIBS-Gerätes.

In der BAM wird basierend auf dem erprobten Laboraufbau ein mobiles LIBS Gerät entwickelt. Das Gerät soll direkt auf der Baustelle zur Untersuchung des Chlor- oder Schwefelgehaltes eingesetzt werden. Eine Skizze des mobilen LIBS-Gerätes ist in Abbildung 10 dargestellt. Das System besteht aus zwei Hauptkomponenten:

- Stativ mit Schwenk-Neige-Kopf, welcher den Laser und den angekoppelten Strahlenteiler trägt
- Messwagen mit dem Detektorsystem, der Steuerelektronik, einem PC sowie einer Flasche mit Schutzgas.

Mit dem Aufbau lassen sich Messungen in waagerechter und senkrechter Orientierung ausführen. Der Weg des Laserstrahls ist mit einem speziellen Faltenbalg abgeschirmt. Dieser schließt mit der Oberfläche des Bauteils lichtdicht ab. Mit Hilfe des Schwenk-Neige-Kopfes lassen sich Flächen von 10 cm x 10 cm abrastern.

Das Gerät befindet sich zur Zeit in der Laborerprobung. Messungen vor Ort sind für das zweite und dritte Quartal 2008 geplant.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Eignung des LIBS-Verfahrens zur Bestimmung feinaufgelöster Tiefenprofile und der Visualisierung der Elementverteilung im mm-Raster wurde gezeigt. Diese können qualitativ verbesserte Daten zur Lebensdauerprognose von Beton- und Stahlbetonbauwerken liefern.

Die Anwendung von LIBS im Bauwesen ist weitgehend zerstörungsfrei. Die Messungen können ohne aufwändige Probenvorbereitung direkt an der optisch zugänglichen Probenoberfläche erfolgen. Die Messungen erfordern einen geringen Zeitaufwand, ihr Ablauf und die Auswertung sind weitgehend automatisiert. Das Potential der Messmethode wird durch die bevorstehende mobile Anwendung vor Ort weiter erschlossen.

Gemeinsam mit zwei Forschungsinstituten und mehreren Praxispartner wird gegenwärtig in einem durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) geförderten Projekt, ILCOM - **I**maging **L**aseranalysis of **C**Onstruction **M**aterials, an der Entwicklung von zwei Demonstratoren gearbeitet [7]. Ein Demonstrator ist als universelles Gerät zur Verfahrensentwicklung und – validierung im Labor ausgelegt. Ein zweiter Demonstrator wird wie oben beschrieben zum Einsatz vor Ort dienen.

Eine Übersicht über den Stand der Entwicklung von LIBS für baupraktisch relevante Anwendungen ist unter <http://www.baulibs.de> zu finden.

Schwerpunkte der weiteren Entwicklung sind die verbesserte und umfangreichere Kalibrierung sowie die Validierung des Verfahrens.

6 Referenzen

- [1] Miziolek, A. W., Palleschi, V., Schechter, I. (eds.): Laser-induced Breakdown Spectroscopy (Libs): Fundamentals and applications. Cambridge University Press (2006)
- [2] Wilsch, G., Weritz, F.: Anwendung der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen. Bauphysik-Kalender 2004, Berlin: Ernst und Sohn (2004), S. 386-393
- [3] Weritz, F., Wilsch, G.: Einsatz von LIBS zur Bestimmung des Chloridgehalts in Beton. Bauphysik-Kalender 2004, Berlin: Ernst und Sohn (2004), S. 393-397
- [4] Weritz, F., Ryahi, S., Schaurich, D., Taffe, A., Wilsch, G.: Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B, Elsevier 60 (2005) 7-8, pp. 1121-1131
- [5] Taffe, A., Pohl, M., Roesner, W., Schwamborn, B.: Betonkorrosion durch Schwefelsäure an Abwasserbauwerken - innovative Schadensdiagnose. Beton- und Stahlbetonbau, 102 (2007), Heft 10, Verlag Ernst und Sohn, S. 691-698
- [6] Molkenhain, A., Wilsch, G.: Alkaliemetalle – der gefährliche Partner der Chloride, neueste Erkenntnisse über Kationen aus Taumitteln. In: Tagungshandbuch zum 3. Kolloquium Verkehrsbauten, 29.-30.01.2008, TAE Esslingen
- [7] http://www.vdivde-it.de/innonet/projekte/in_pp105_ilcom.pdf