

LIBS zur Bestimmung der Eindringtiefe und des Wirkstoffgehaltes einer Tiefenhydrophobierung

Klaus BIENERT¹

¹ Specht, Kalleja + Partner GmbH Beratende Ingenieure, Berlin

Kontakt E-Mail: bienert@skp-ingenieure.com

Kurzfassung. In diesem Beitrag wird die Entwicklung eines Verfahrens vorgestellt, mit dem durch die Anwendung der „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“ (LIBS) die Ausführungsqualität von Tiefenhydrophobierungen der Betonrandzone überprüft werden kann.

Durch die Einwirkung von tausalzhaltigen Wässern, die kapillar und über Diffusionsvorgänge in die Betonrandzone eindringen, kann es zu Schäden an der Konstruktion von Stahlbetonbauwerken der Verkehrsinfrastruktur kommen.

Die Applikation einer Tiefenhydrophobierung auf die Betonoberflächen ist ein wirksames Mittel die kapillare Wasseraufnahme und die damit verbundenen Schädigungsprozesse zu verhindern. Dabei werden die Wirksamkeit und die Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung im Wesentlichen durch die Eindringtiefe und den Wirkstoffgehalt in der Betonrandzone bestimmt.

Tiefenhydrophobierungen bestehen aus siliziumorganischen Verbindungen. Damit ist der elementare Unterschied zu Beton zu gering, um ihn mit LIBS detektieren zu können. Es musste daher ein „reaktive Marker“ entwickelt werden, der dem eigentlichen Hydrophobierungsmittel zugesetzt wird. Während der Applikation wird dieser „Marker“ parallel zu den eigentlichen siliziumorganischen Verbindungen in die Betonrandzone transportiert und durch chemische Reaktion in den Polysiloxanfilm eingebaut.

Durch die anschließende tiefenaufgelöste Detektion mit einem LIBS – System kann dann anhand der Verteilung des Markers, qualitativ und quantitativ der Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung in der Betonrandzone bestimmt werden. Mit dieser Messmethodik lassen sich die an eine Hydrophobierung zu stellenden Qualitätsanforderungen schnell und zeitnah überprüfen. Durch Messkampagnen an Ersatz- und Praxisbauwerken konnte die grundsätzliche Eignung der entwickelten Messmethodik belegt werden.

1.0 Einführung und Ziele

Brücken, Parkhäuser, Tunnel und andere Stahlbetonbauwerke der Verkehrsinfrastruktur sind nutzungsbedingt Umwelteinwirkungen ausgesetzt, die zu Schäden an der Konstruktion führen können. Dabei ist in erster Linie die Einwirkung von tausalzhaltigen Wässern im Winter zu nennen, die durch den Beton kapillar und über Diffusionsvorgänge aufgenommen werden.





Abb. 1. und 2. Typische Schadensbilder an Stahlbetonkonstruktionen

Eine Möglichkeit die kapillare Wasseraufnahme zu unterbinden ist die Tiefenhydrophobierung der Werkstoffoberflächen durch siliziumorganische Verbindungen, vorzugsweise durch Silane. Durch Ausbildung eines Polysiloxanfilms auf den inneren Porenoberflächen wird hierbei der Werkstoff derart funktionalisiert, dass der Schadstofftransport zum Erliegen kommt.

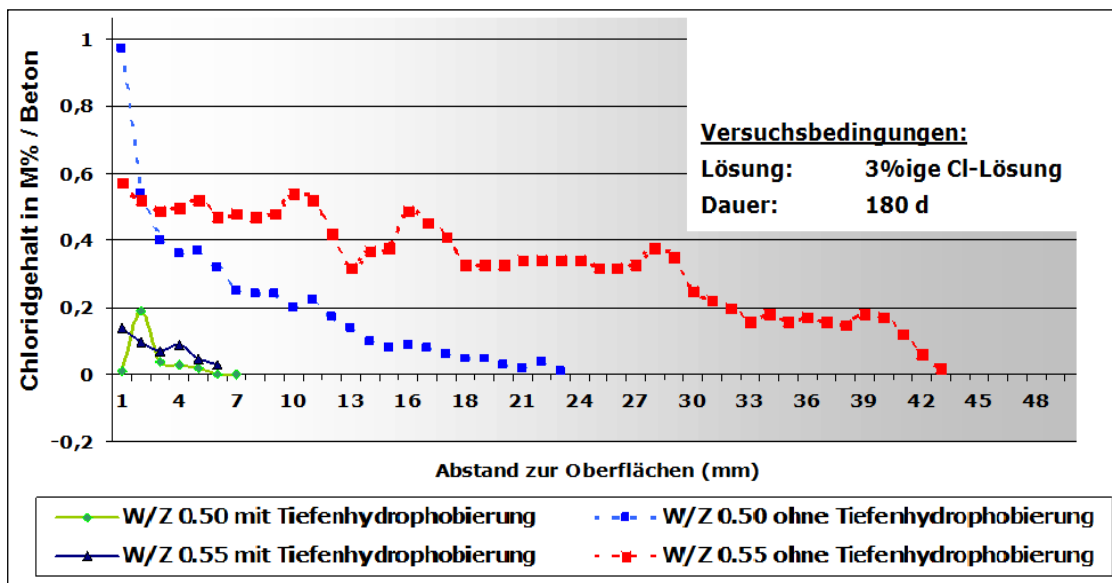


Abb. 3. Ergebnisse von Chlorideindringversuchen an Probekörpern mit und ohne Tiefenhydrophobierung StoCretec [9]

Die Wirksamkeit und die Dauerhaftigkeit dieser Tiefenhydrophobierungen werden im Wesentlichen durch die Eindringtiefe und den Wirkstoffgehalt in der Betonrandzone bestimmt. Die Prüfung der Hydrophobierung erfolgt derzeit nach der ZTV-ING mit einem Hydrophobierungsmessgerät, das auf dem Prinzip des Stromtransports in elektrolytischen Lösungen basiert. Aussagen über die Wirkstoffverteilung und Eindringtiefe sind mit diesem Gerät nicht möglich.

Andere Verfahren zur Qualitätssicherung sind mit Analysen im Labor nach Bohrkernentnahmen verbunden. Somit ist es nicht möglich die Qualität von Hydrophobierungsmaßnahmen schnell vor Ort festzustellen. Das Fehlen eines geeigneten analytischen Qualitätssicherungsverfahrens hat eine breitere Anwendung der als technisch sehr leistungsfähig geltenden Tiefenhydrophobierungen bisher verhindert.

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungsvorhabens „SILAMARK“ sollte ein Verfahren entwickelt werden mit dem direkt vor Ort die Hydrophobierung nachgewiesen und die Wirkstoffverteilung in der Betonrandzone detektiert werden kann. Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt unter Beteiligung der Sto SE & Co. KGaA, der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, der Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft (HsKa), der Aqua Stahl GmbH und der Specht Kalleja + Partner Beratende Ingenieure GmbH realisiert.

2.0 Markerauswahl und Markieranbindung

2.1 Anforderungen an den Marker

Aufgrund des zu geringen elementaren Unterschiedes zwischen Hydrophobierung und Beton war die Hauptanforderung an den auszuwählenden Marker, dass dieser nicht Bestandteil der üblichen Betone und Zusatzstoffe ist und sich mit dem LIBS-System exakt detektieren lässt. Weiterhin durfte er die Eigenschaften der Hydrophobierung nicht verändern und den Hydrophobierungsprozess des Systems Hydrophobierungsmittel – Beton nicht negativ beeinflussen.

Um Chromatographie-Effekte zu verhindern war eine feste Anbindung des Markers an die Hydrophobierung erforderlich. Die Eindringtiefe des Markers in die Betonrandzone musste der Eindringtiefe der Hydrophobierung entsprechen. Im Hinblick auf den Nachweis der Wirkstoffverteilung ist zudem ein konstantes Verhältnis von Marker und Hydrophobierung erforderlich. Zudem durfte durch den Marker weder die Wirksamkeit noch die Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung vermindert werden. So muss die markierte Hydrophobierung unempfindlich gegen äußere Einflüsse (Karbonatisierung, Alkalien und Chloride, Witterung) bleiben.

Der Marker bzw. die Markieranbindung sollte auch unter Einwirkung typischer Einflüsse wie Sauerstoff, Feuchte und Licht ausreichend lagerstabil bleiben und die Verarbeitung sowie die Applikationstechnik der Hydrophobierung nicht negativ beeinflussen. Im Hinblick auf die Arbeitssicherheit war darauf zu achten, dass ein Zusatz toxisch wirkender Verbindungen nicht zulässig war. Zudem durften keine gefährlichen Zersetzungsprodukte entstehen, die eine Einstufung in eine Wassergefährdungsklasse nach sich gezogen hätte.

2.2 Auswahl und Anbindung des Markers an die Hydrophobierung

Um Störungen durch den zementgebundenen Werkstoff auszuschließen, wurden die Zusammensetzungen von Zementen und üblichen Zuschlagsstoffen recherchiert bzw. entsprechende Elementaranalysen durchgeführt. Nach zahlreichen Löse- und Komplexierungsversuchen mit verschiedenen Lösemitteln ergab der Ansatz, Metallsalze durch Komplexbindung in die Hydrophobierung zu integrieren, die besten Ergebnisse. Neben Elementen Cobalt und Nickel konnte dabei Silber als besonders geeignetes Markerelement ermittelt werden. In folgender Abbildung sind die messbaren Intensitäten der jeweils favorisierten Kobalt- (345 nm), Nickel- (352 nm) und Silberlinien (328 nm) als Vergleich gegenübergestellt.

Das durch die HsKa entwickelte und mittlerweile patentierte Markersystem besteht aus IOTES (Hydrophobierungswirkstoff), Poly-Amin-Siloxan (Komplexbildner) und ethanolischer Metallsalzlösung (Ag bzw. Ni, Co). Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Markerkonzentrationsverhältnisse verwendet: 100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm (jeweils in der fertig gemischten Hydrophobierung).

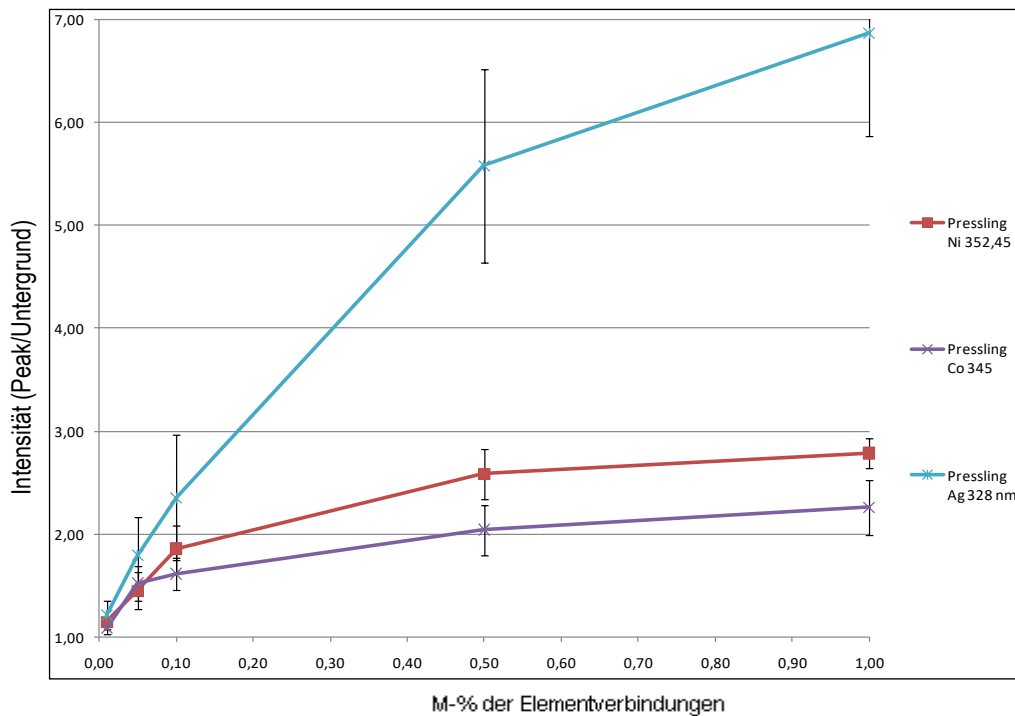


Abb. 4. Kalibrierkurven Zementpresslinge für Ag, Co und Ni

Im Rahmen zahlreicher Messkampagnen wurde mit diesen Mischungen das Transportverhalten in zementgebundenen Werkstoffen untersucht. Dabei wurden überwiegend Zementstein- und Mörtelprobekörper verwendet. Eine Validierung der Ergebnisse erfolgte mittels der FTIR (Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie).

3.0 Optimierung des LIBS Messverfahrens für das Nachweissystem

3.1 Anpassung der LIBS-Laborsysteme zum Nachweis des Markers

Die Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ist ein analytisches Werkzeug, das eine quantitative Messung der Elementverteilung auf Oberflächen ermöglicht. Dabei wird ein kurzer Laserpuls auf die Probenoberfläche fokussiert. Aufgrund der hohen Energiedichte im Brennpunkt, wird dadurch Plasma gebildet.

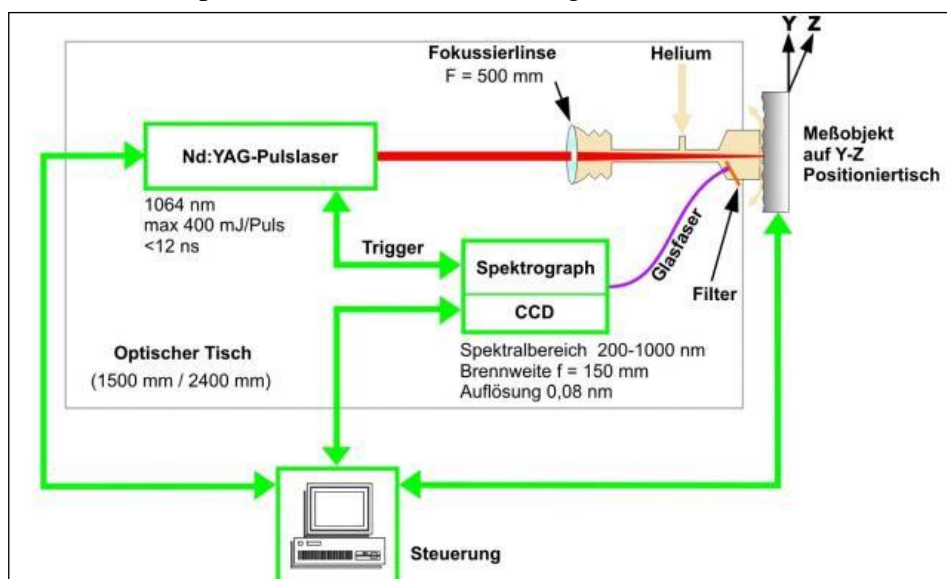


Abb. 5. schematischer Aufbau des LIBS-Labor-Systems

Die Plasma-Strahlung liefert Informationen über die Art und Menge eines bestimmten Elements in der verdampften Masse. Eine Verfahrenseinheit bewegt die Proben in einer Ebene senkrecht zum Laserstrahl. Der schematische Aufbau eines LIBS-Labor-Systems ist in Abbildung 4 dargestellt.

Zur Ermittlung der maßgeblichen Nachweisgrenzen wurden Presslinge aus Zement mit bekannter Zugabe des als Marker vorgesehenen Elementes hergestellt und mit den oben aufgeführten LIBS-System untersucht. Zur Herstellung wurden nicht hygroskopische Verbindungen benutzt (Nickelcarbonat, Kobaltoxid und Silbernitrat). Die Auswertung der Messergebnisse ergab für die drei untersuchten Markerelemente eine Bestätigung der guten Detektierbarkeit auch in den unteren Konzentrationsbereichen. Es konnten Kalibrierkurven für die spezifischen Emissionslinien abgeleitet werden. Nach Auswertung der Ergebnisse war festzustellen, dass die Silberintensitäten bei jeweils gleichem prozentuaalem Masseanteil die höchsten Werte lieferten. Es erfolgte daher eine Festlegung auf Silber als Markerelement.

In einem nächsten Schritt wurde das Eindringverhalten der markierten Hydrophobierung bei komplexeren Betonproben untersucht. Dabei wurden die Betonbohrkerne 24 Stunden bzw. 66 Stunden in eine mit Silber (Ag-1000) markierten Hydrophobierung gestellt. Nach dem Saugen wurde der Bohrkern für die Untersuchung des Eindringprofils in der Mitte trocken gesägt. Bei den Messungen erfolgte die Erfassung der Elementverteilung von Ag über die Tiefe und eine entsprechende visuelle Darstellung. Wie nachfolgend abgebildet konnte ein „Eindringen“ der markierten Hydrophobierung nachgewiesen werden.

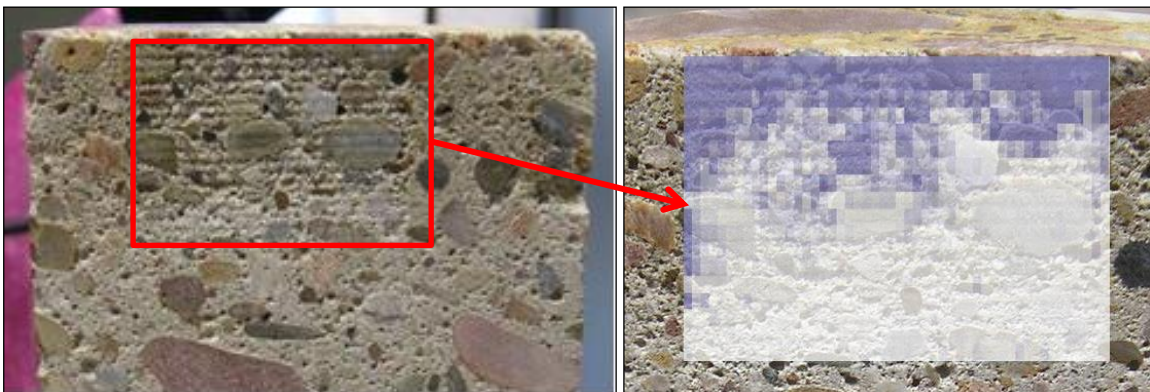


Abb. 6. und 7 links: Foto der Messfläche. rechts: Visualisierung des Eindringprofil der markierten Hydrophobierung. (Messung nach 24 Stunden saugen von IOTES + 1000 ppm Ag)

3.2 Mobiles LIBS-System

Nach den erfolgreichen Tests des Messkonzeptes im Labor wurde ein mobiles LIBS-System für den Nachweis des Markers entwickelt und optimiert. Dazu wurde ein an der BAM vorhandenes mobiles LIBS-System als Basis genutzt und mit einem Spektrometer für den Wellenlängenbereich von 232 – 503 nm ergänzt. Der Scanner wurde mit Saugfüßen ausgestattet (vgl. auch Abb. 12 und 13), sodass vor Ort auch Messungen an senkrechten Flächen möglich sind.

Wie in Abbildung 8 nachfolgend dargestellt, konnten auch bei den Testmessungen mit dem mobilen LIBS-System die zum Nachweis der markierten Hydrophobierung geeigneten Spektrallinien eindeutig detektiert werden.

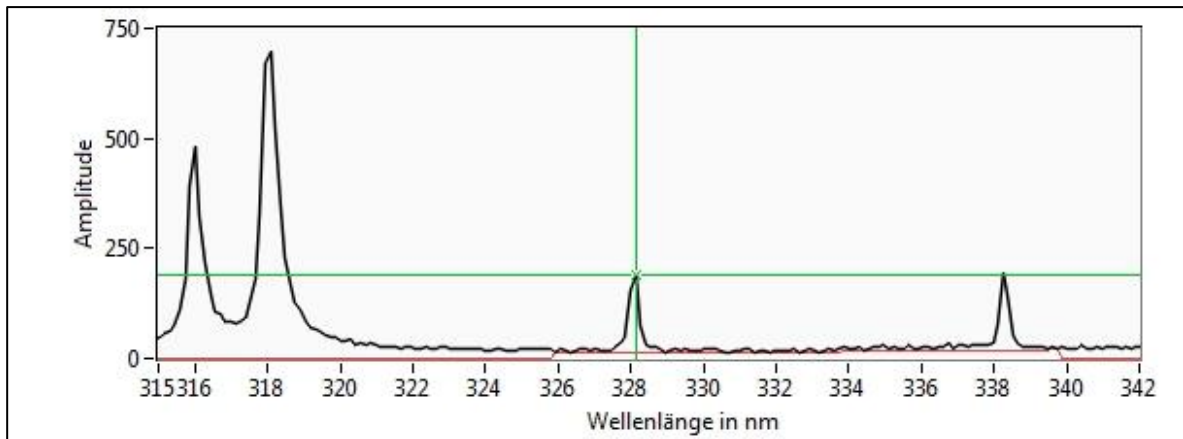


Abb. 8. typisches Spektrum aufgenommen mit dem portablen Spektrometer an einer Betonprobe die 1% Silber enthält und dem Silber zugeordnete Peaks bei 327,8 nm und 338,1 nm

4.0 Referenzmessungen und Praxisversuche

4.1 Messkampagnen an Ersatzbauwerken

Zunächst wurden mit der entwickelten Nachweismethodik Messkampagnen an eigens für das Forschungsvorhaben hergestellten Ersatzbauwerken durchgeführt. In Anlehnung an typischen Betonrezepturen für Infrastrukturprojekte wurden für die Herstellung der Ersatzbauwerke drei geeignet Zemente (CEM I 42,5 R; CEM II / B-S 42,5 N und CEM III / A 32,5 N-LH/NA) und zwei Wasser-Zement-Werte ($w/z= 0,45 / 0,55$) ausgewählt.



Abb. 9. Ersatzbauwerke auf dem BAM-Testgelände

Durch die gewählte Form der Ersatzbauwerke konnten vertikale, horizontale und schräge Testflächen modelliert werden. Weiterhin war es möglich direkt beregnete („außen“) und nur der Außenluft ausgesetzte („innen“) Flächen zu erhalten. Zur Simulation der maßgeblichen Expositionen wurde ein Chloridbeaufschlagungs- und Beregnungssystem geplant und angewendet.

Nach unterschiedlichen Expositionszeiträumen wurden dann Messungen durchgeführt bzw. Bohrkern für Validierungsmessungen im Labor entnommen. Bei den Oberflächenmessungen konnte das Markerelement eindeutig detektiert werden. Es somit mit der Messmethodik eine schnelle und eindeutige Identifikation der markierten Hydrophobierung möglich. Auch bei den Messungen an geschnittenen Bohrprofilen konnten überwiegend eindeutige Tiefenprofile festgestellt werden.

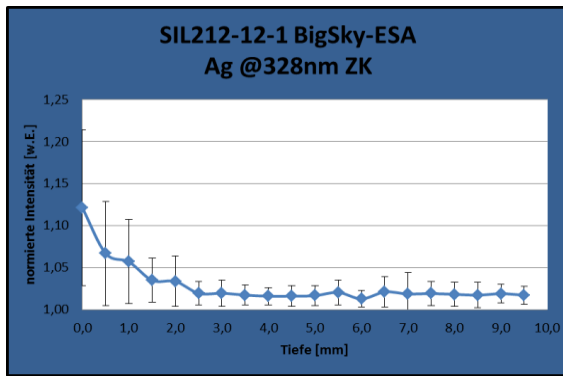


Abb. 10. Tiefenprofil Marker LIBS

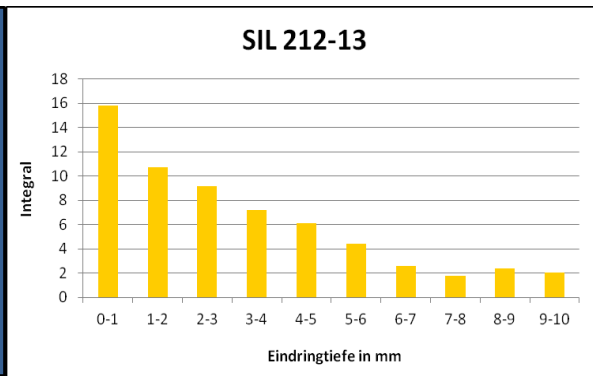


Abb. 11. Wirkstoffprofil Hydrophobierung FTIR

Mit den durch die HsKa durchgeführten Validierungsmessungen mittels FT-IR konnte ein paralleles Eindringen des Hydrophobierungswirkstoffes in die Betonrandzone festgestellt werden. Auf den Abbildungen 10 und 11 sind die mittels LIBS festgestellten Tiefenprofile des Markers den vergleichenden Wirkstoffprofilen aus den FT-IR Messungen der HsKa gegenübergestellt. Es handelt sich hierbei um das Tiefenprofil der berechneten horizontalen Außenfläche des Ersatzprobekörpers SIL 212 (CEM I 42,5 R; w/z= 0,55; Ag 1000 ppm).

Ergänzend wurden an der HsKa die jeweiligen Wasseraufnahmekoeffizienten überprüft. Es ergab sich eine ausreichende Wirksamkeit der Hydrophobierung für alle simulierten Expositionen, sowohl mit als auch ohne Markierung.

4.2 Praxismessungen an Referenzobjekten

Zur Überprüfung der Praxistauglichkeit der Messmethodik wurde im Rahmen des Vorhabens an einem Parkhaus und an zwei Brückenbauwerken LIBS-Messungen durchgeführt. Diese dienten insbesondere der Überprüfung des mobilen LIBS-Systems unter Praxisbedingungen sowie der Optimierung des Handlings und der Bedienbarkeit. Das ausgewählte Parkhaus wurde Mitte der 1960er-Jahre als Stahlbetonbau errichtet.

Aufgrund der im Nutzungszeitraum entstandenen zahlreichen Schäden an der Betonkonstruktion erfolgte ab 2013 eine Grundinstandsetzung des Parkhauses. Vor den durchzuführenden Betoninstandsetzungsarbeiten wurde an zwei jeweils vertikalen und horizontalen Testflächen eine Hydrophobierung mit und ohne Markierung appliziert. Nach ca. Monaten 4 Monaten erfolgte ein Messeinsatz mit dem mobilen LIBS – System.

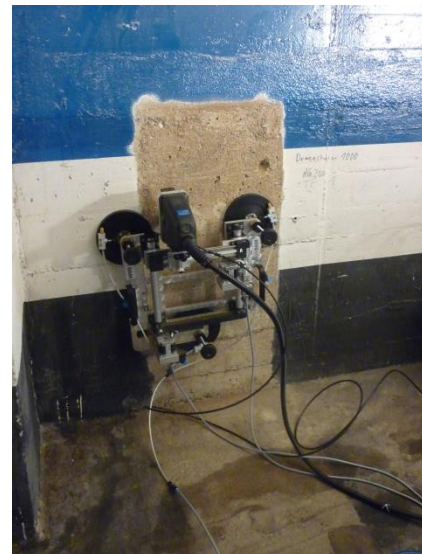


Abb. 12. und 13. Einsatz mobiles LIBS in einem Parkhaus; links Gesamtansicht und rechts mobiler Scanner an Wandfläche

Mit der angewendeten Messmethodik konnte sofort messbegleitend die markierte Hydrophobierung auf den Bauteiloberflächen nachgewiesen werden. Wie nachfolgend abgebildet war ein deutlicher Unterschied zwischen den Flächen mit bzw. ohne markierter Hydrophobierung mit LIBS detektierbar.

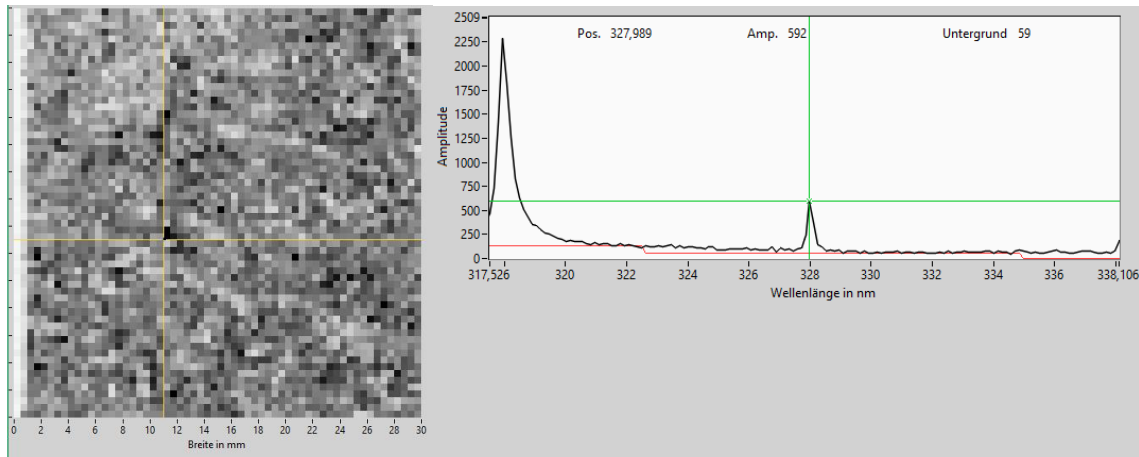


Abb. 14. Oberflächenmessung Parkhaus mit Messsignal (Hydrophobierung + Ag 1000)

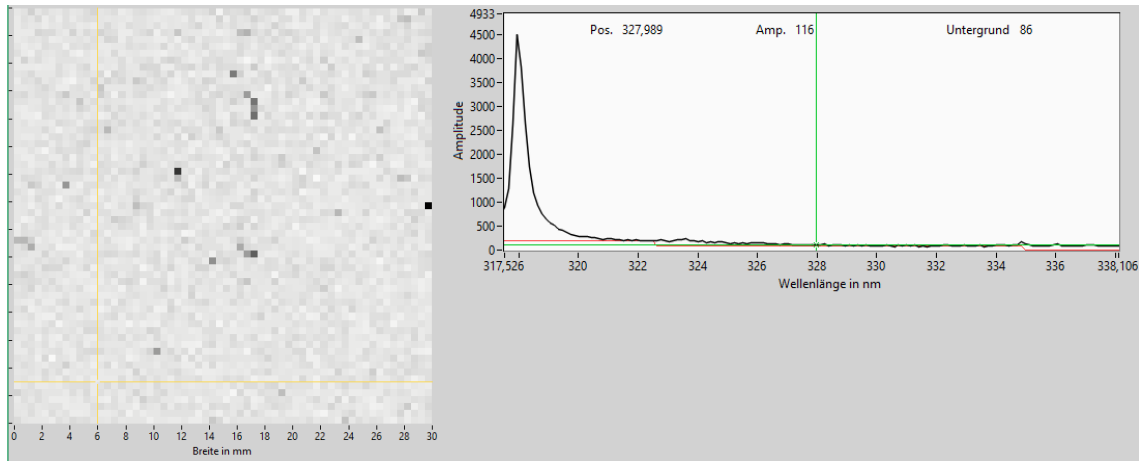


Abb. 15. Oberflächenmessung Parkhaus ohne Messsignal (Hydrophobierung ohne Ag 1000)

Aufgrund des mit Saugfüßen ausgestatteten Grundrahmens waren dabei auch Messungen an vertikalen Flächen möglich. Je nach gewählter Auflösung muss mit Messzeiten zwischen 3 und 20 Minuten kalkuliert werden. Die Messdaten können unmittelbar vor Ort ausgewertet werden. Dazu wurde das Programm LIBS Auswertung V 0.49 der BAM verwendet. Die Rohdaten werden hierbei zeilenweise eingeladen und im Programm als Fläche dargestellt. Weitere Angaben zur Messung werden automatisch in einer Datei abgelegt. So können alle Parameter der Messung nachvollzogen werden. Wegen möglicher wechselnder äußerer Randbedingungen (z. B. Temperatur) ist es bei jedem Messeinsatz erforderlich, parallel Kalibrierungsmessungen an genormten Prüfkörpern durchzuführen.

5.0 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Forschungsvorhabens SILAMARK ist es gelungen eine Messmethodik zu entwickeln mit der, basierend auf dem entwickelten Markersystem und der darauf abgestimmten Laser Induced Breakdown Spectroscopy als Prüfverfahren, ein Nachweis der Hydrophobierung auf der Baustoffoberfläche und deren Eindringtiefe in die Betonrandzone möglich ist. Voraussetzung war die Entwicklung einer chemisch stabilen Anbindung eines Markers an die Tiefenhydrophobierung durch die Hochschule Karlsruhe, ohne die Eigenschaften der Hydrophobierung negativ zu verändern.

Die Anwendung des mobilen LIBS-Systems hat sich bei den ersten unter Praxisbedingungen durchgeführten Messungen an den Referenzbauwerken bewährt und somit konnte die prinzipielle Baustellentauglichkeit der entwickelten Messmethodik nachgewiesen werden. Damit ist es möglich direkt nach der Applikation der Hydrophobierung das verwendete Produkt zu identifizieren und die erforderliche Qualitätssicherung durchzuführen.

Durch den zunehmenden Bestand älterer Infrastrukturbauwerke und den damit einhergehenden immer längeren Nutzungszeiträumen erhalten Instandhaltungsmaßnahmen mit der zugehörigen Qualitätssicherung zukünftig eine immer größere Bedeutung. Mit der vorgestellten Messmethodik könnte die Qualität von Hydrophobierungsmaßnahmen direkt bei der technischen Anwendung, sowie auch im Rahmen der Bauwerksuntersuchungen innerhalb der Nutzungsphasen vor-Ort erfolgen.

Mit weiteren Praxistests im größeren Maßstab, der Entwicklung einer standardisierten Präparationstechnik und insbesondere mit einer Aufnahme des Messverfahrens in einschlägige Richtlinien und Normen könnte die allgemeine Akzeptanz für eine Anwendung von Tiefenhydrophobierungen damit deutlich gesteigert werden. Das mobile LIBS-System mit integriertem Scanner ließe sich parallel auch für andere Prüfaufgaben vor Ort einsetzen. So wäre der Einsatz für die Detektion von Chloriden, Sulfaten und Alkalien denkbar. Eine Markierung und entsprechende Detektion wäre prinzipiell auch zur Erkennung und Identifizierung von Bauprodukten, Bauchemikalien und korrekten Mischungsverhältnissen einsetzbar.

Referenzen

- [1] Gerdes, A.; Herb, H.: Teilschlussbericht Verbundprojekt SILAMARK FKZ 13N10648. Hochschule Karlsruhe Technik und Wirtschaft (September 2014).
- [2] Müller, J.: Teilschlussbericht Verbundprojekt SILAMARK FKZ 13N10652. Sto SE & Co. KGaA (August 2014).
- [3] Brösamle, S.: Teilschlussbericht Verbundprojekt SILAMARK FKZ 13N10651. Aqua Stahl GmbH Kißlegg (September 2014).
- [4] Gerdes, A.: Transport und chemische Reaktion siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone. Building Materials Report No 15, AEDIFICATIO Verlag, Freiburg i. B., (2001).
- [5] Wilsch G., Schaurich D., Weritz F.: Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy. Construction and Building Materials, 19, 724-730 (2005).
- [6] Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. and NIST ASD Team (2014).: NIST Atomic Spectra Database (version 5.2), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Friday, 10-Oct-2014 05:48:47 EDT]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [7] Molkenhain, A., Weritz, F., Schaurich, D., Wilsch, G.: Imaging of cation and anion transport in building materials by laser-induced breakdown spectroscopy. In: Proceedings of 5th International Essen Workshop, Transport in concrete, Essen, Germany, 2007.
- [8] Molkenhain, A.: Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen., Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen 2008.
- [9] Müller, J.: Tiefenhydrophobierung – präventiver Schutz von Betonbauwerken., Vortrag StoCretec 2006