

# Grenzflächeneinflüsse im Beton auf das Eindringverhalten von Salzen mittels Laser-Ablation-ICP-MS

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 42 (2018)

Marco Decker, M.Sc., Dominik Bauer, M.Sc., Dr. rer. nat. Harald Hilbig, Prof. Dr.-Ing. Detlef Heinz  
Arbeitsgruppe 4: Chemie

## 1 Einleitung

Zwischen Gestein und Zementsteinmatrix bildet sich eine ca. 40  $\mu\text{m}$  dicke Übergangzone (Interfacial Transition Zone, ITZ) aus. Charakteristisch für diese Zone sind höhere Porositäten sowie w/z-Werte als in der durchschnittlichen Bindemittelmatrix, was dazu führt, dass hier die Ionen schneller wandern. Schädigende Salze dringen hier verstärkt ein. Außerdem charakteristisch ist das vermehrte Auftreten der wenig festigkeitsgebenden Phase Portlandit [1].

Bisher konnte die ITZ aufgrund ihrer geringen Abmessung jedoch kaum „sichtbar“ gemacht werden, was in diesem Projekt nun mit dem speziellen Analysegerät gelingen soll. Die LA-ICP-MS ist ein gekoppeltes Gerät, bei der der Laser kleinste Mengen Probe abträgt, welche in einem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) atomisiert und ionisiert und dann der Masse (MS) nach analysiert werden. Es können mit Spots zwischen 3 und 110  $\mu\text{m}$  Durchmesser kleinste Mengen Probe abgetragen werden, was zu einer sehr hohen Ortsauflösung führt. Jedoch muss gewährleistet werden, dass auch genug Probenmaterial abgetragen wird, um ausreichende Informationen zu erhalten. Da der Laser mit jedem Material unterschiedlich wechselwirkt, ist eine Kalibration nötig, um quantitative Analyseergebnisse zu erhalten. Des Weiteren ist anzumerken, dass man lediglich Elementverteilungen darstellen kann, da im induktiv gekoppelten Plasma (ICP) die Probe vollständig atomisiert wird und die entstandenen Elementionen der Masse nach analysiert werden.

## 2 Probenkörperherstellung

Im folgenden Versuch wird der Probenkörperaufbau so gestaltet, dass sich eine geradlinige ITZ ausbildet, welche sich auch in die Tiefe (z-Richtung) hin nicht verschiebt (siehe Bild 1). Es wird ein Gesteinsquader mit einer Präzisionssäge und glatten Flächen (Schwankung  $\pm 2 \mu\text{m}$ ) hergestellt, welcher dann auf kleinen Kunststoffstücken (PVC-Auflage im Bild) gestützt in der Prismenschalung fixiert und diese dann mit Zementstein des entsprechenden w/z-Wertes gefüllt wird. Anschließend werden die Probenkörper 28 Tage unter Wasser gelagert.

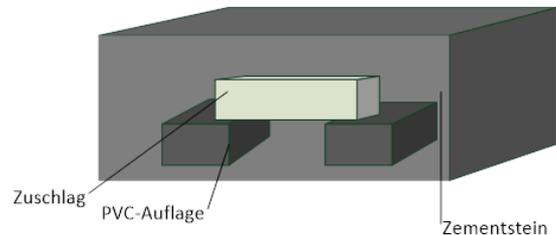


Bild 1: Schematischer Probenkörperaufbau

## 3 Versuchsdurchführung

Im Anschluss an die Lagerung unter Wasser wurden die Prismen an einem Ende abgesägt, sodass das Gestein sichtbar war. Danach wurde der Probekörper an den Seiten mit Epoxidharz abgedichtet, um ein seitliches Eindringen des Salzes in den Probekörper zu verhindern.

Anschließend wurden dann die Prismen vertikal in einer 3 M.-%igen NaCl Lösung in einem geschlossenen Behälter (damit sich die Konzentration der Salzlösung nicht durch Verdunsten ändert) gelagert (Bild 2).

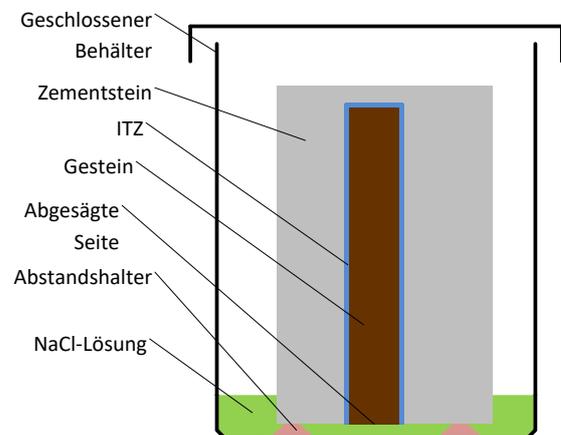


Bild 2: Präparierter Probekörper in der Salzlösung

Durch die Abdichtung an den Seiten konnte das Salz nur von unten eindringen. Nach 26 Tagen Exposition wurde der Probekörper aus der Lösung entfernt, mit einem Tuch abgetupft und anschließend für die Messung gebrochen, um die ITZ freizulegen. Die vorbereitete Probe wurde dann mit einer Spotgröße von 100  $\mu\text{m}$  und einer Schussrate von 20 Hertz vermessen. Eine Messlinie war hierbei ca. 4 cm lang und bestand aus

über 3000 Messpunkten, an denen die Signale der Elemente Chlor, Natrium, Kalium, Silicium und Calcium gemessen wurde. Im Anschluss wurden die Rohdaten auf dem PC bearbeitet und graphisch dargestellt.

## 4 Ergebnisse

In Bild 3 sind die Intensitätsverläufe von Chlor in der ITZ und im Zementstein (CEM) gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass zu Beginn die Intensität von Cl im Zementstein höher ist als in der ITZ, die Verläufe sich dann aber annähern (Bild 3 oben).

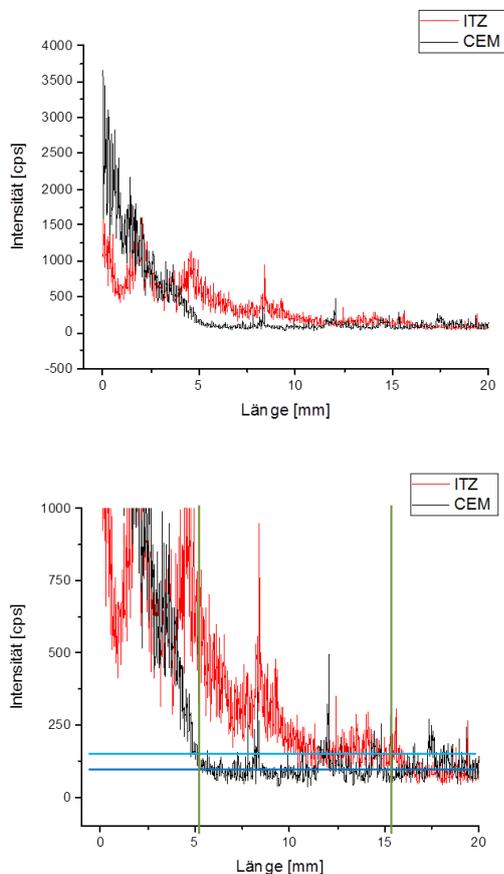


Bild 3: oben: gemessene Chloridverläufe in der ITZ und in der Zementsteinmatrix. Unten: Vergrößerung mit Blindwert (dunkelblau), Schwellwert (hellblau) und ermittelten Eindringtiefen (grün)

Um die Werte trotz fehlender Kalibration miteinander vergleichen zu können, wurde ein Blindwert über eine Mittelwertbildung aus Daten des Kernbereichs berechnet (Bild 3 unten, dunkel-

blaue Linie). Der erhaltene Wert wurde mit dem empirischen Faktor 1,4 multipliziert, was zu einem Schwellwert (Bild 3 unten, hellblaue Linie) führte, bei dessen Unterschreiten die Grenze des Chlorideindringens gesetzt wurde.

Bei einem Zoom in den unteren Intensitätsbereich (Bild 3 unten) ist deutlich festzustellen, dass der Blindwert (Eigenchloridgehalt des Zementsteins, dunkelblaue Linie) bei der Messung im CEM schon sehr viel früher erreicht wird als in der ITZ (rote Kurve). Die Chloridionen dringen in der ITZ schneller ein als im Zementstein. Die vertikalen grünen Linien markieren die so ermittelten Eindringtiefen: ca. 5 mm im Zementstein und ca. 16 mm in der ITZ.

## 5 Zusammenfassung

Mithilfe der LA-ICP-MS können Konzentrationsgradienten qualitativ ortsaufgelöst verfolgt werden. Die hier dargestellte aufwendige Probenpräparation produziert idealisierte lineare Kontaktzonen, die mittels LA-ICP-MS untersucht werden können. An einem Beispiel konnte der Einfluss der Kontaktzone gezeigt werden. Hierbei wurde festgestellt, dass in der ITZ die Ionen schneller eindringen als im Zementstein. Künftige Messungen und eine erfolgreiche Kalibration der LA-ICP-MS sind Grundlage für die Gewinnung belastbarer Daten, bei denen dann auch Einflüsse wie der w/z-Wert, die Gesteinsart etc. fundiert diskutiert werden können. Dennoch wurde mit dem Versuchsprogramm hierfür eine enorm wichtige Grundlage geschaffen. Die spezielle Probenkörpergeometrie gepaart mit der ortsaufgelösten Messmethode zeigt ein großes Potential für künftige Forschungen in diesem Bereich.

## 6 Förderhinweis

Die Untersuchungen wurden vom Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) gefördert.

## 7 Literatur

- [1] SCRIVENER, K.L., A.K. CRUMBIE, AND P. LAUGESEN, "The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete." *Interface science*, 2004. 12(4): p. 411-421.
- [2] RUSSO, R.E., ET AL., "Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*, 2002. 57(3): p. 425-451