

# Laser-Ablation-ICP-MS und REM-EDX-Messungen zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung der ITZ

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 54 (2020)

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

## 1 Einleitung

Die Übergangszone zwischen Gestein und Zementsteinmatrix (Interfacial Transition Zone, ITZ) zeigt eine zum durchschnittlichen Zementstein unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung. Charakteristisch ist das vermehrte Auftreten der wenig festigkeitsgebenden Phase Portlandit sowie langer Ettringitnadeln [1]. Ob diese abweichende mineralogische Zusammensetzung auch zu einer abweichenden chemischen Zusammensetzung führt, ist bisher wenig untersucht.

Mittels der Kombination der beiden orts aufgelösten analytischen Techniken LA-ICP-MS und REM-EDX kann diese Fragestellung trotz der geringen Abmessung der ITZ von ca. 40  $\mu\text{m}$  [1] untersucht werden. Die LA-ICP-MS ist ein gekoppeltes Gerät, bei der ein Laser kleinste Mengen Probe abträgt, welche in einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP) atomisiert und ionisiert und dann der Masse (MS) nach analysiert werden.

An Probekörpern mit einer geometrisch optimierten ITZ konnte mit der LA-ICP-MS bereits der schnellere Eintrag von Chloriden über die ITZ festgestellt werden [2]. Nun soll derselbe Probekörperaufbau für die chemische Analyse der ITZ verwendet werden.

## 2 Probekörperherstellung

Der Probekörperaufbau wird so gestaltet, dass sich an einem gesägten Kalksteinquader mit glatten Flächen eine geradlinige ITZ ausbildet, welche sich auch in die Tiefe hin nicht verschiebt [2]. Es wurde ein CEM I 42,5 R mit einem w/z-Wert von 0,4 nach 28 d Lagerung im PE-Beutel untersucht.

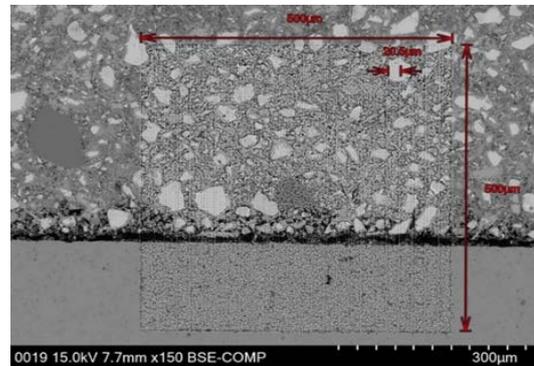


Bild 1: BSE-Bild des gemessenen Bereichs mit 25 Messlinien von Zementstein in Kalkstein (unten)

## 3 Versuchsdurchführung

Im Anschluss an die Lagerung wurden aus der repräsentativen Probenmitte 5 mm dicke Scheiben mit einer Präzisionssäge herausgesägt. Für REM-Untersuchungen wird der Probekörper durch Ansägen geschwächt, in der ITZ gebrochen und die glatte Übergangszone ohne weitere Vorbereitung untersucht. Für die Untersuchungen mit LA-ICP-MS wurden Dünnschliffe der Probenscheiben präpariert und an der Oberseite der Probe 25 parallele Linien mit 500  $\mu\text{m}$  Länge mit repetierendem, vorschreitendem 6 x 20  $\mu\text{m}$  großem Brennfleck vom Zementstein über die ITZ bis in den Kalkstein hinein ablatiert (siehe Bild 1). Es werden folgende Elemente gemessen: C, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Zn, Li, Rb und Sr. Bei der Datenauswertung werden die Ergebnisse der 25 parallelen Messlinien zu einer Messlinie gemittelt und entlang dieser die Daten von 10  $\mu\text{m}$ -Bereichen gemittelt, indem immer jeweils 36 aufeinanderfolgende Messwerte zusammengefasst wurden. Der notwendige Kalibrationsstandard ist hier der verwendete durchschnittliche Zementstein.

## 4 Ergebnisse

In Bild 2 zeigt eine REM-Aufnahme des Bruchbereichs, also die Übergangszone. Es sind große Portlanditplättchen und lange Ettringitnadeln zu erkennen. Folglich kann der in der Literatur beschriebene mineralogische Aufbau einer ITZ bei diesem Probekörperaufbau bestätigt werden.

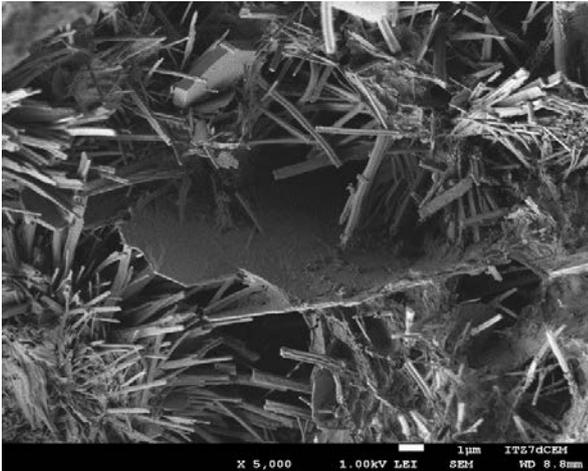


Bild 2: REM-Bild aus ITZ (Draufsicht)

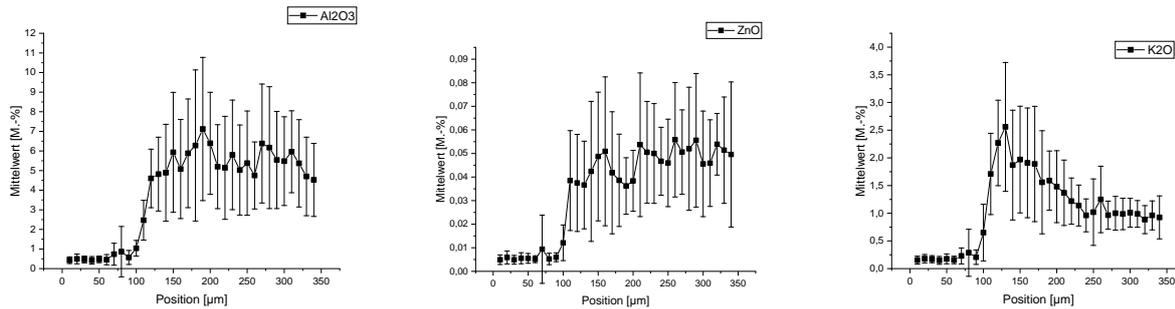


Bild 3: Verläufe der Konzentrationen ausgewählter Elementoxide (Kalkstein links von 0-100 µm)

Bild 3 stellt die Ergebnisse der gemittelten und kalibrierten Linienanalyse mittels LA-ICP-MS exemplarisch für die Elementoxide von Al, Zn und K dar. Hierbei ist die Konzentration des Elementoxids gegen die Messposition aufgetragen. Der Kalkstein befindet sich auf der linken Seite von 0-100 µm, die ITZ folglich in der Mitte und der Bulk-Zementstein rechts. Im Bereich der ITZ sind mit Ausnahme der Alkalien keine abweichenden Konzentrationen detektierbar. Die Fehlerbalken sind auf die Heterogenität des Zementsteins im µm-Maßstab bei der Mittelung über 25 Linien zurückzuführen. Diese Heterogenität wird in vergleichenden EDX Elementmappings im Messbereich der LA-ICP-MS Analyse deutlich.

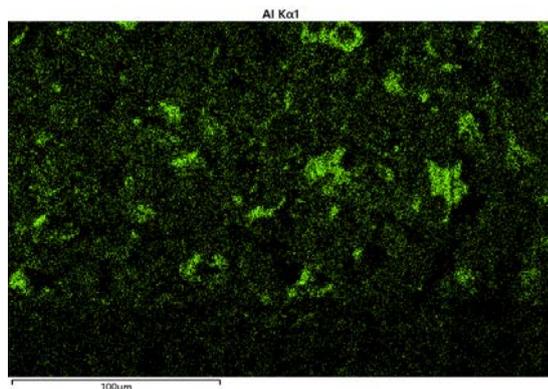


Bild 4: EDX Mapping der Al-Verteilung im Messbereich

In Bild 4 ist beispielhaft die gemessene Aluminiumverteilung dargestellt. Im unteren Bereich des Bildes ist der Kalkstein mit geringen Signalintensitäten zu sehen. Im Zementstein zeigt sich die heterogene Verteilung des Aluminiums anhand der hellgrünen Bereiche, die höhere Gehalte anzeigen. Diese sind auf unhydratisierte  $C_3A$ - oder  $C_4AF$ -Körner oder deren hydratisierte Äquivalente zurückzuführen.

## 5 Zusammenfassung

Mithilfe der LA-ICP-MS können orts aufgelöst Konzentrationen von Haupt- und Spurenelementen detektiert werden. LA-ICP-MS zeigt im Gegensatz zu REM-EDX auch für Spurenelemente und Na verwertbare und nach Kalibration quantitative Ergebnisse, REM-EDX hingegen eine höhere Ortsauflösung.

Keine der beiden Methoden zeigt eine Anreicherung von Elementoxiden in der ITZ außer bei den Alkalien, welche aber vermutlich auf Trocknungseffekte zurückzuführen sind. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die leicht löslichen Alkalien über einen Huckepacktransport mit dem verdampfenden Porenwasser an die Oberfläche transportiert werden und sich dort anreichern [3]. Weitere Untersuchungen zu diesem Präparationseffekt stehen noch aus.

Die Analysenergebnisse bilden eine Basis, um später den Einfluss von Zusatzstoffen in der für die Dauerhaftigkeit äußerst relevanten Übergangszone genauer verstehen zu können.

## 6 Förderhinweis

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

- [1] SCRIVENER, K.L., CRUMBIE A.K., LAUGESSEN, P.: The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete, *Interface science*, 2004. 12(4): p. 411-421.
- [2] DECKER, M., BAUER D., HILBIG H., HEINZ D.: Grenzflächeneinflüsse im Beton auf das Eindringverhalten von Salzen mittels Laser-Ablation-ICP-MS, *CBM-Kurzmitteilung*, 2018. 42.
- [3] RUCKER, P., BEDDOE, R.E., SCHIEBL, P.: Wasser- und Salzhaushalt im Gefüge zementgebundener Baustoffe – Modellierung der auftretenden Mechanismen, *Beton und Stahlbetonbau*, 2006. 101(6): p. 402-412.