

Eindringverhalten von Tausalz über die Interfacial Transition Zone – Untersuchung mit Laser-Ablation-ICP-MS

Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 58

Eva Jägler, Marco Decker, Harald Hilbig, Detlef Heinz, Christoph Gehlen

Arbeitsgruppe 4: Chemie

1 Einleitung

Für die Bewertung der Dauerhaftigkeit von stahlbewehrten Betonkonstruktionen ist die Kenntnis über die Durchlässigkeit des Materials gegenüber von außen eindringendem Chlorid essenziell. Die Kontaktzone (engl. Interfacial Transition Zone, ITZ) ist in der Literatur mit einer Breite von 20-50 μm definiert und auf Grund ihrer porösen Mikrostruktur durchlässiger für Chloridionen [1]. Das Zusammenspiel der den Chloridtransport fördernden Effekte - erhöhte Durchlässigkeit und eine mögliche Kontaktzonenüberlappung sowie den Chloridtransport hemmenden Effekten - gesteigerte Tortuosität und Undurchlässigkeit der Gesteinspartikel - ist umstritten [2]. Eine neuere Methode für orts aufgelöste Analysen an Betonoberflächen, welche bereits für Konzentrationsbestimmungen von Chlorid verwendet wurde, ist die Laser Ablation – Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) [3].

Mittels LA-ICP-MS wurde der Einfluss der ITZ auf die Diffusion von Chloridionen durch Beton untersucht. Zu beantworten war die Frage, ob die ITZ einen bevorzugten Weg für den diffusiven Chloridtransport darstellt und inwieweit eine Überlappung der Kontaktzonen einen entscheidenden Einfluss haben könnte.

2 Probenkörperherstellung

Für die Untersuchung wurden 4 cm x 4 cm x 16 cm Prismen aus drei Mischungen hergestellt: Reiner Zementstein ($w/z = 0,4$) (GK0), Mörtel mit 20 M.-% GK ($w/z = 0,4$) (GK20) und Mörtel mit 67 M.-% GK ($w/z = 0,5$) (GK67). Verwendet wurde Zement des Typs CEM 42,5 R und Kalksteinsplitt mit Korngrößen 0,5 – 1 mm als GK (Bild 1). Die Prismen wurden, im Anschluss an eine 28-tägige Lagerung in verschlossenen Plastikbeuteln, für 7 Tage mit entsalztem Wasser vorgesättigt und schließlich 26 Tage uniaxial mit abgedichteten Seitenflächen einer 3 M.-%-Natriumchloridlösung ausgesetzt.

3 Versuchsdurchführung

Mittels LA-ICP-MS wurden Chloridprofile der unterschiedlichen Proben ermittelt und gezielt

Mappings von insgesamt vier Kontaktzonen erstellt.

Die Chlorideindringprofile wurden durch dreifache Ablation von je 10 Linien auf jedem Probekörper mit einem 50 μm Spot und einer Vorschubgeschwindigkeit des Lasers von 120 $\mu\text{m/s}$ gemessen. Pro Probekörper wurden jeweils zehn circa 2,3 mm lange Linien mit einem Versatz von 1,5 mm in x-Richtung ablatiert (Bild 1).

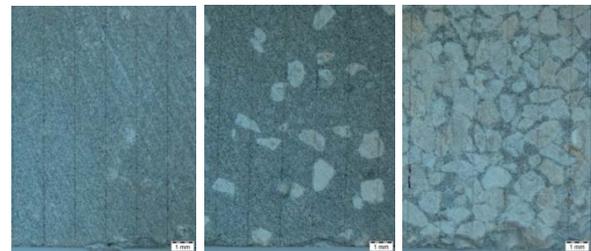


Bild 1: Probekörper nach Linien-Ablation GK0 (links); GK20 (mitte) und GK67 (rechts).

Die drei Messwert-Durchläufe einer Linie wurden einer Ausreißer-Bereinigung unterzogen. Aus den Nettosignalen der Durchläufe wurde anschließend ein Mittelwert gebildet. Die Signalabnahme des Chlors zu Anfang der Ablation auf Grund des Salzeintrages und der konstante Basiswert wurden jeweils linear modelliert und der Schnittpunkt der Geraden als Eindringtiefe bestimmt. Bei vorheriger Normalisierung der Messwerte über das Calcium-Signal wurden keine validen Ergebnisse bei Modellierung der Eindringtiefe erreicht, weshalb dieses Verfahren verworfen wurde.

Für das Mapping von vier Kontaktzonen wurden auf dem Probekörper GK20 mit einem 20 μm Spot und einer Geschwindigkeit von 20 $\mu\text{m/s}$ konsequente Linien ablatiert. Die erhaltenen Messwerte der Linien wurden anschließend von Ausreißern bereinigt und als zweidimensionale Mappings aneinandergelagert.

4 Ergebnisse

Für den Probekörper aus reinem Zementstein konnte eine Eindringtiefe von 9338 μm ($\pm 316 \mu\text{m}$) bestimmt werden. Für GK20 wurde ein Eindringen von 10376 μm ($\pm 603 \mu\text{m}$) und für GK67 von 13175 μm ($\pm 548 \mu\text{m}$) ermittelt (Bild 2). Nach Ein-Punkt-Kalibration und Korrektur und

interner Standardisierung wurde eine durchschnittliche Nachweisgrenze bezogen auf Zementstein für Chlorid von bis zu 0,02 M.-% berechnet.

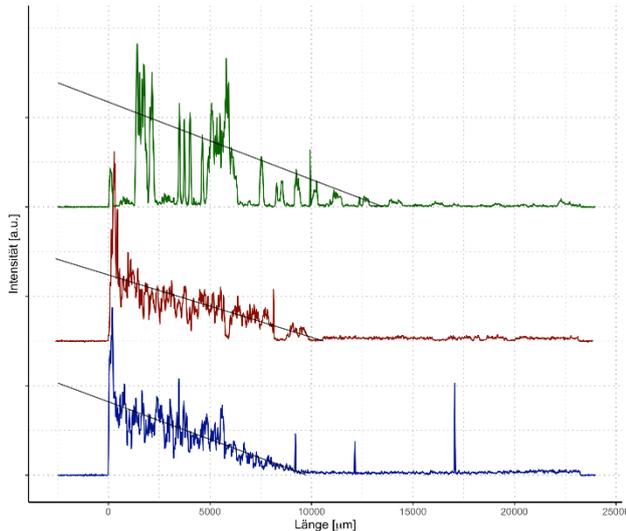


Bild 2: ^{35}Cl -Signal beispielhafter Linien in GK0 (blau), GK20 (rot) und GK67 (grün).

Aufgrund des höheren w/z-Wertes von GK67 kann die tiefere Eindringtiefe bei diesem Probekörper nicht ausschließlich auf Einflüsse der ITZ zurückgeführt werden. Ein Einfluss der Überlappung der Kontaktzonen auf die Chloriddiffusion konnte weder bestätigt noch widerlegt werden.

Im Vergleich zu reinem Zementstein konnte bei Zugabe von 20 M.-% Gesteinskörnung eine beschleunigte Diffusion beobachtet werden, welche auf die ITZ zurückzuführen sein könnte. Daher scheint die Anwesenheit von ITZ grundlegend einen beschleunigenden Einfluss auf die Diffusion von Chloridionen durch Beton zu haben.

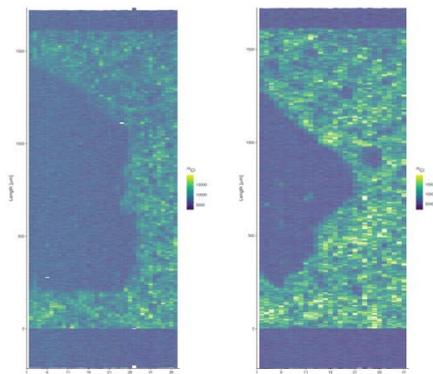


Bild 3: ^{35}Cl Mappings von ITZs verschiedener Tiefenlage in GK20.

In den Mappings konnte keine Anreicherung von Chloridionen in Bereichen von Kontaktzonen um die Gesteinskörner herum beobachtet werden (Bild 3). Ein bevorzugter Transport mit erhöhter Konzentration durch die ITZ konnte deshalb nicht bestätigt werden. Dies könnte durch Diffusion von der ITZ in die ungestörte Zementmatrix zurückzuführen sein, welche eine Anreicherung in der ITZ verhindert. Folglich könnte eine Überlappung der Kontaktzonen den Chloridtransport lediglich bei konvektivem Transport und nicht bei reiner Diffusion beschleunigen.

5 Zusammenfassung

Die LA-ICP-MS ermöglicht Analysen an Mörtelproben mit sehr guter Ortsauflösung, hoher Nachweisstärke und Präzision, deren Anwendung Informationen zu Fragestellungen im μm -Bereich verfügbar macht. Im Rahmen der Auswertungen wurden jedoch Handlungsbedarf in Bezug auf eine Standardisierung der Datenaufbereitung aufgezeigt. Mehrfache Ablation von Linien liefert Messwerte hoher Übereinstimmung, welche eine genauere Identifikation von Ausreißern sowie durch Mittelung eine verbesserte Signalstabilität ermöglicht. Eine Normalisierung der LA-ICP-MS Messwerte unter Zuhilfenahme des Calcium-Signals lieferte keine verlässlichen Ergebnisse. Die normalisierten Kurven zeigten darüber hinaus mehr Streuung.

Die ermittelten Chloridprofile und Mappings konnten einen Einfluss der ITZ-Überlappung auf die Chloriddiffusion weder bestätigen noch widerlegen. Die erhöhte Tortuosität und Undurchlässigkeit der Gesteinspartikel schien keinen entscheidenden Einfluss auf das Eindringen von Chlorid zu haben. Verstärkter diffusiver Chlorid-Transport durch die ITZ wurde nicht beobachtet.

6 Literatur

- [1] SCRIVENER KL, CRUMBIE AK, LAUGESSEN P, "The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete". Interface science. 2004. 12 (4) pp 411-421
- [2] DIAMOND S, "Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars? A microstructural evaluation". CCR. 2003. 33 (7) pp. 949-955
- [3] BONTA M, ET AL., "Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS". CCR. 2016. 86: pp.78-84

Die Ergebnisse entstanden unter anderem im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau Eva Jäggle.