

André Molkenthin

**Laser-induzierte
Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur
hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung
in zementgebundenen Feststoffen**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Zusammenarbeit mit der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen.

Impressum

**Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur
hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung
in zementgebundenen Feststoffen**

2009

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2009 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9812354-5-6

Vorwort des Herausgebers

In der Fachgruppe VIII.2 „**Zerstörungsfreie Schadensdiagnose und Umweltmessverfahren**“ der BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung wurde die laserinduzierten Plasmaspektroskopie (Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) für die Baustoffdiagnostik entwickelt. In seiner Dissertation hat Herr Dr. Molkenthin diese Methodik systematisch auf die Untersuchung und Visualisierung des Transports betonschädigender Substanzen angewandt.

LIBS erlaubt es die leichten Elemente, die im Bauwesen besonders wichtig sind, zu erfassen und unterscheidet sich damit von anderen, sonst vergleichbaren spektroskopischen Verfahren wie z.B. der Röntgenfluoreszenz. Wie bei der EDX in der Rasterelektronenmikroskopie ist es auch möglich, die Elementverteilung ortsabhängig zu messen. In der vorliegenden Arbeit sind die Vorzüge aber auch die derzeitigen Grenzen aufgezeigt, wenn LIBS auf zementgebundene Stoffe angewandt werden soll. Eine solide Methodik für zukünftige Arbeiten ist hier zu finden.

Für die Dauerhaftigkeit von Beton sind vor allem die Alkalien Natrium und Kalium bei der Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR), Chloride bei der Stahlkorrosion und Schwefel – als Sulfat – beim Ettringittreiben wichtig. Ihre lokale Verteilung und ihr Transport ebenso wie der von Erdalkalien wurde von Herrn Dr. Molkenthin intensiv studiert und in diesem Beitrag beschrieben.

Die Dauerhaftigkeit von Beton war ein zentrales Forschungsgebiet des Instituts für Bauphysik und Materialwissenschaft (IBPM) der Universität Duisburg-Essen. Dabei spielen Transportvorgänge, ihre präzise Analyse und Beschreibung eine entscheidende Rolle. Die Mitbetreuung der hier vorliegenden Arbeit war eine konsequente und wesentliche Ergänzung dieser Forschungsarbeiten.

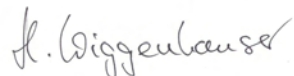
Für Bauingenieure ist die vorliegende Arbeit wertvoll, weil sie ein Fachkollege in ihrer Sprache und doch fundiert mit einer Methode, ihren Möglichkeiten und Grenzen, vertraut macht. LIBS kann für viele Fragen des Bauwesens ein sehr wertvolles Instrument sein, erfordert aber, wie die meisten modernen Analyseverfahren, eine detaillierte Sachkenntnis. Dafür ist diese Arbeit eine solide Fundgrube.

Für die Naturwissenschaftler zeigt diese Schrift auf, welche besonderen Probleme entstehen, wenn ein sehr komplexes – für Naturwissenschaftler „schmutziges“ – System analysiert werden muss. Auch diese Seite der Medaille wird mit der für Naturwissenschaftler erforderlichen Klarheit beschrieben.

Damit ist dieser interdisziplinäre Beitrag für beide Disziplinen eine solide, seriöse und damit wertvolle Grundlage für weitere Arbeiten.



Univ.-Prof. Dr. M. J. Setzer
em. Leiter des IBPM der Univ. Duisburg-Essen
Krailling, März 2009



Dr. Herbert Wiggenhauser
Fachgruppenleiter VIII.2
Berlin, März 2009

Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen

Dem Fachbereich für Ingenieurwissenschaften
Abteilung Bauwissenschaften
an der Universität Duisburg-Essen
vorgelegte

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur

von
Dipl.-Ing. André Molkenhain
aus Berlin

Essen 2008

Tag der mündlichen Prüfung 12. November 2008

- Referent: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Max J. Setzer
 (Universität Duisburg-Essen)
1. Korreferent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rolf Breitenbücher
 (Ruhr-Universität Bochum)
2. Korreferent: Dr. rer. nat. Herbert Wiggerhauser
 (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin)
- Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Werner Richwien
 (Universität Duisburg-Essen)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Fachgruppe VIII.2. Diese Fachgruppe befaßt sich mit der Erforschung zerstörungsfreier Diagnose- und Umweltmeßverfahren an Bauwerken und Baustoffen.

Darüber hinaus basiert die Arbeit auf einer Kooperation zwischen der Universität Duisburg-Essen und der BAM auf dem Gebiet der Materialwissenschaften des Bauwesens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Max J. Setzer für die Übernahme des Referats, die Unterstützung und Betreuung sowie der hochgeschätzten Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Breitenbücher danke ich für die Übernahme des Koreferats und für seine wichtigen Hinweise hinsichtlich der schädigenden Alkalireaktionen.

Herr Prof. Dr. rer. nat. Herbert Wiggenhauser als Leiter der Fachgruppe innerhalb der BAM hat mit seinen wertvollen Impulsen und Hinweisen einen hohen Beitrag am Gelingen dieser Forschungsarbeit. Ihm sei an dieser Stelle ausdrücklich dafür gedankt.

Allen LIBS-Kollegen, die tatkräftig diese Arbeit stützten, gebührt höchste Anerkennung für die unermüdliche Unterstützung. Allen voran gilt meine Dankbarkeit meinem Projektleiter Gerd Wilsch, der zu jeder Zeit mit konstruktiven Diskussionen, unentwegtem Wirken und hilfreichen Ratschlägen zur Seite stand. Allen Diplomanden, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, sei besondere Wertschätzung zuteil.

Meinen persönlichen Dank richte ich an meine Partner und Kollegen im Ingenieurbüro Specht, Kalleja + Partner, die mir jederzeit und ohne Einschränkung den nötigen Rückhalt gaben. Ohne diesen Beistand wäre die hierfür erforderliche Zeit sicher nicht verfügbar gewesen.

Meine Familie mußte in dieser Zeit doppelte Belastung tragen. Meine Frau und meine Kinder brachten sehr viel Verständnis auf und lieferten selbstlos die familiäre Rückendeckung.

André Molkenthin

Essen/ Berlin, November 2008

Inhaltsverzeichnis

Vorwort des Herausgebers	III
Vorwort des Verfassers	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Stand der Erkenntnisse	4
2.1 Elementspezifische Schadensmechanismen	4
2.1.1 Alkalien.....	4
2.1.2 Chlor.....	11
2.2 Elementanalytik am Feststoff	13
2.2.1 Naßchemische Verfahren	13
2.2.2 Elektroanalytik und Chromatografie	14
2.2.3 Spektroskopische Methoden	14
2.2.4 Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS).....	17
3 Charakterisierung des Meßsystems	20
3.1 Einführung in den Meßaufbau	20
3.2 Anregung und Plasmaerzeugung	21
3.2.1 Laserstrahlquelle.....	21
3.2.2 Strahlenergie und Fokussierung	22
3.2.3 Energetische Absorption und Ablation	25
3.3 Spektroskopisches Nachweissystem	30
3.3.1 Spektrograph und Detektor	30
3.3.2 Puls- und Meßzyklen.....	32
3.4 Qualitative und quantitative Auswertung	35
3.4.1 Elementspezifische Spektrenauswahl.....	35
3.4.2 Normierung	38

Inhaltsverzeichnis

3.4.3	Signal-Untergrund Verhältnis	40
3.4.4	Kalibrierung	42
3.4.5	Leistungsmerkmale und Fehlerstatistik	48
3.5	Steigerung des Intensitätssignals	50
3.5.1	Doppelpuls	50
3.5.2	Prozeßgas	53
3.5.3	Plasmatemperatur	57
3.5.4	Atmosphärische Druckbedingungen	59
3.6	Einfluß des Probenzustandes	62
3.6.1	Feuchtigkeitsgehalt	62
3.6.2	Festkörpertemperatur	65
4	Versuche an Zementstein und -mörtel	67
4.1	Festlegung der Einwirkungen	67
4.2	Versuchsprogramm	68
4.3	Ergänzende Meßmethoden	71
4.3.1	Hg- porosimetrie	71
4.3.2	Penetrationsverlauf	73
4.3.3	pH-Werte Zufuہrlösung	75
4.3.4	ICP-Analyse der veränderten Zufuہrlösungen	78
4.3.5	Extraktion Porenwasser	81
5	Ergebnisse der LIBS-Messungen	83
5.1	Wechselwirkung Feststoff-Zufuہrlösung	83
5.2	Alkalimetallhalogenide (AMH)	85
5.2.1	Natrium- und Kaliumchlorid	85
5.2.2	Kalzium und Magnesiumchlorid (EMH)	88
5.2.3	Chlorgradienten	92
5.3	Hydroxid- und Nitratlösungen	94

Inhaltsverzeichnis

5.3.1	Natrium- und Kaliumhydroxid	94
5.3.2	Lithiumhydroxid und -nitrat	96
5.4	Zonen mit differentem Elementgehalt.....	98
5.5	Zementmörtel	100
5.6	Betrachtungen zu Rissen	103
6	Bauwerksuntersuchungen	104
6.1	Abgrenzung Zementmatrix-Gesteinskörnung.....	104
6.2	Abwitterungsverhalten von Fahrbahndeckenbetone	108
6.3	Eindringen von Kohlenstoff	111
7	Zusammenfassung	113
7.1	LIBS-Messverfahren.....	113
7.2	analytische Betrachtung	115
8	Ausblick	117
8.1	analytische Schwerpunkte.....	117
8.2	Verfahrensschwerpunkte.....	118
9	Literaturverzeichnis	119
10	Anhang	125
10.1	schriftlicher Anhang	125
10.2	Anhang auf Datenträger	130

Begriffe

Begriffe:

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atom-Emissions-Spektroskopie
AMH	Alkalimetallhalogenide
AMN	Alkalimetallnitrat
AMY	Alkalimetallhydroxide
AZR	Alkali-Zuschlag-Reaktion
EMH	Erdalkalimetallhalogenide
HS	Hüttensand
ICP-OES	Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LIBS	Laser-Induzierte-Breakdown- Spektroskopie
PSE	Periodensystem der Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop
SUV	Signal-Untergrund-Verhältnis (Signal to Noise Ratio)
SZP	Spektrograph-Zentralposition

Formelzeichen:

Laser und Spektroskopie

E_{σ}	mittlere Energiedichte	[W/cm ²]
f_P	Folgefrequenz Einzelpulse	[Hz]
P_H	Strahlleistung	[W/s]
P_{pk}	Spitzenleistung	[W/s]
Q	Pulsenergie	[W]
θ_o	Divergenz des Strahls	[rad]
t_{Puls}	Pulsdauer	[ns]
Δt_{Puls}	Interpulsabstand	[μ s]
w	Strahlradius	[mm]
d_o	Durchmesser Strahltaile	[mm]
D_L	Strahldurchmesser Linse	[mm]
Θ	Divergenzwinkel	[rad]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_o	Wellenlänge max. Emission	[nm]
I_{Strahl}	Intensität Laserstrahl	[W/cm ²]
I_E	Intensität Lichtemission	[w.E.]

n_{I_E}	normierte Intensität	[w.E.]
A_{Strahl}	Strahlfläche	[cm ²]
AZ	angeregter Energiezustand	
EZ	Endzustand	
$A_{k \leftrightarrow i}$	Einsteinkoeffizient für spontane Emission	
g_{AZ}	statistische Gewichte des angeregten Zustands	
g_{EZ}	verfügbarer Endzustand	
c	Lichtgeschwindigkeit Vakuum	[km/s]
c_L	Lichtgeschwindigkeit in Luft	[km/s]
k	Boltzmann-Konstante	[eV/K]
ν	Frequenz des Lichtquants	[Hz]
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	[cm ⁻¹]
h	Planck'sches Wirkungsquantum	[eV*s]
$P(\phi)$	Lichtdruck	[N/mm ²]
ω	Kreisfrequenz	rad/s

stoffliche Bezeichnungen

$n(x)$	Stoffmenge	[mol]
$b(x)$	Molalität, massenbezogene Stoffmenge	[mol/kg]
$w(x)$	Massenkonzentration/Gehalt	[mg/kg bzw. M%]
$\beta(x)$	volumenbezogene Massen- konzentration/ Gehalt	[mg/l]
$c(x)$	Stoffmengenkonzentration	[mol/l]
Ξ	Alkaliverhältnis Li/(Na+K)	[w.E.]
$Na_{\text{Äquiv.}}$	Na_2O -Äquivalent	[M%]

Analytik

E	Empfindlichkeit, Steigung der Kalibrierfunktion
NWG	Nachweisgrenze
EG	Erfassungsgrenze
BG	Bestimmungsgrenze

1 Einleitung und Zielstellung

Bauwerke aus Beton können infolge chemischer Einwirkungen ihre Eigenschaften verändern und verlieren dadurch langfristig ihre Dauerhaftigkeit. Viele solcher schadensauslösenden Vorgänge sind bekannt.

Die fortschreitende Erkundung von Bauschadensprozessen und deren Mechanismen in mineralisch gebundenen Baustoffen fordert immer weitergehende Kenntnisse über den chemischen Elementhaushalt und dessen charakteristische Veränderung. Die Heterogenität solcher Baustoffe, die chemische Zusammensetzung des Bindemittels als auch physikalische Feststoffparameter, wie beispielhaft die Porenstruktur, beeinflussen auf unterschiedliche Weise die Transport- und Sorptionsvorgänge von löslichen Ionen. Die durch solche Prozesse initiierten Umverteilungen löslicher und teils reaktiver Bestandteile im Baustoff werden bei äußerer Zufuhr von Ionen noch wesentlich vielschichtiger.

Den Ionenhaushalt des Baustoffes Beton bestimmt ein komplexes Gleichgewicht der elektrochemischen Ladungsverhältnissen von Kationen und Anionen. In wässriger Lösung stehen die Kationen, vorwiegend metallische Ionen, im elektrochemischen Gleichgewicht zu den Anionen (Hydroxidionen; SO_4^{2-}). Insbesondere die Bildung von Alkalimetallhydroxiden (AMY) ist bestimmend für das pH-Niveau der Porenlösung.

Eingriffe in dieses Gleichgewicht verändern Abläufe während der Hydratation sowie die zukünftigen Eigenschaften des erhärtenden Feststoffes.

Die Reduzierung von Alkalien durch Zugabe von Zusatzstoffen wie Hüttensande, Flugaschen und Silikastäuben, führt neben einer Verschiebung der lösungsbereiten Ionen in der Porenlösung teils auch zu einer Änderung des pH-Wertes.

In der Sicherung eines permanenten und ausgewogenen alkalischen Milieus besteht jedoch eine Grundvoraussetzung für die Dauerhaftigkeit des Stahlbetons.

Die heute bekannten zeitabhängigen Schadensmechanismen sind vorrangig auf physikalische, chemische, biologische oder mechanische Ursachen zurückzuführen. Betonangreifende und -zerstörende Schadensprozesse mit vorwiegend chemisch bedingtem Hintergrund finden nachweislich unter Beteiligung reaktiver Kationen, vorzugsweise Alkalien, und freier Anionen (beispielhaft Chlor und Schwefelverbindungen) statt.

Angriffe von Auftaumitteln gehören zu jenen Einwirkungen, die nachhaltig die chemische und physikalische Struktur des Betons stören. Je nach Wirkungszeit, Stoffmenge, Transportvermögen und Reaktivität können tiefe Bauteilzonen erreicht werden. Die so

hergerufenen Schäden führen vielfach zu unumkehrbaren Prozessen und bedingen hohe Instandsetzungsaufwendungen bei deren Behebung.

Jüngste Schäden an Fahrbahndeckenbetonen, bei denen Mikrorißbildungen in den oberflächennahen Schichten auftraten, zeigen, daß die bislang normativ verfolgte Begrenzung von Alkalien im Bindemittel nicht überall eine Vermeidung von Treibreaktionen bewirkt.

Parallel sind Parkhäuser, die hauptsächlich den ruhenden Verkehr aufnehmen, sowie Brückenbauwerke aufgrund chloridinduzierter Korrosion seit vielen Jahren in den Focus der Instandsetzung gerückt.

Das Vordring- und Anlagerungsverhalten von gelösten Anionen in Betonen, wie Chloride, Sulfate und Phosphate ist durch jahrzehntelange Forschung sehr weitreichend erkundet. Auch über den vom Baustoff entgegengebrachten spezifischen Widerstand liegen bedeutsame Erkenntnisse vor.

Solche Forschungsergebnisse gaben Impulse für jüngste Regelwerke. DIN 1045-1 definiert entsprechende Expositionsklassen und trifft somit über die Betondeckung, den Zementgehalt im Beton (DIN 1045-2) sowie präventive Schutzschichten (DAfStb: Heft 525 und 526) mit verschiedenartigen stofflichen und konstruktiven Festlegungen eine Vorsorge für die Dauerhaftigkeit. Zusätzliche Regelwerke ergänzen diese Vorgaben.

Zur praktischen Analytik und zur Grundlagenerforschung solcher Prozesse stehen vielfältige konventionell-chemische und instrumentelle Verfahren zur Verfügung, bei denen allerdings ausgewählte chemische Elemente nur durch Kombination verschiedener Methoden und mit erheblichem Vorbereitungsaufwand nachgewiesen werden. Die simultane Erfassung von verschiedenen Elementen mit zudem differenten Stoffanteilen ist lediglich über aufwendige Präparation und zeitintensive Untersuchungen mit begrenzter Auflösung möglich.

Analytische Bestimmungen an Zement, Mörtel und Beton im Submillimeterbereich gestalten sich aufgrund der Komplexität dieser Mehrstoffsysteme besonders problematisch. Inhomogenitäten als auch zahlreiche äußere Einwirkungen erzeugen zudem weit streuende Ausgangsbedingungen.

Auf dem Gebiet der optischen Spektroskopie schaffen moderne Anregungssysteme und die Entwicklung leistungsfähiger Detektoren seit den 60er Jahren neue Möglichkeiten für die Materialerkundung. Heute haben vielfach Verfahren der Atomspektroskopie Einzug in die moderne Baustoffdiagnostik gehalten. Durch Anregung von Stoffpartikeln über thermisch-induzierte Energien und Lichtstrahlungen (Abbildung 1) lassen sich die Absorption, Emission oder Fluoreszenz von geladenen Teilchen mittels optischer Detektoren darstellen und elementspezifisch auswerten [LEE1]; [SNE1].

Die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin erforscht seit einigen Jahren die Anwendungsmöglichkeiten eines Verfahrens der Emissionsspektroskopie, die Laser-induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS), für die Elementanalytik mineralischer Baustoffoberflächen und betreibt eine intensive Weiterentwicklung dieser Methode für ausgesuchte Fragestellungen.

Dabei sind vielschichtige Themen in Zusammenwirken zwischen Baustoff, Plasmaanregung und spektroskopischer Auswertung zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht, daß die Laser-Induzierte Breakdown Spektroskopie ein durchaus geeignetes Verfahren darstellt, die quantitative und qualitative Verteilung zahlreicher chemischer Elemente in Zementstein, -mörtel und Beton mit räumlich hoher Auflösung sichtbar zu machen. Dieses Verfahren eröffnet neuartige Perspektiven für Untersuchungen im Nano- und Mikrobereich, da durch berührungslose Multielementanalyse ohne intensive Probenvorbereitung in kürzester Zeit vielfache Informationen verfügbar werden.

Ferner konzentriert sich diese Arbeit auf charakteristische Besonderheiten des Meßverfahrens bei seiner Anwendung auf mineralische Oberflächen, auf die Spezifika von Meßumgebungen sowie der Kalibrierung und auf die baupraktische Veranschaulichung von Wechselwirkungen, Anlagerungs- und Auslaugungsprozesse verschiedener, teils von außen zugeführter chemischer Elemente in Zementstein, und -mörtel. Transportvorgänge innerhalb des Porengefüges sollen hier zugunsten der noch vorzustellenden Erkenntnisse in den Hintergrund treten.

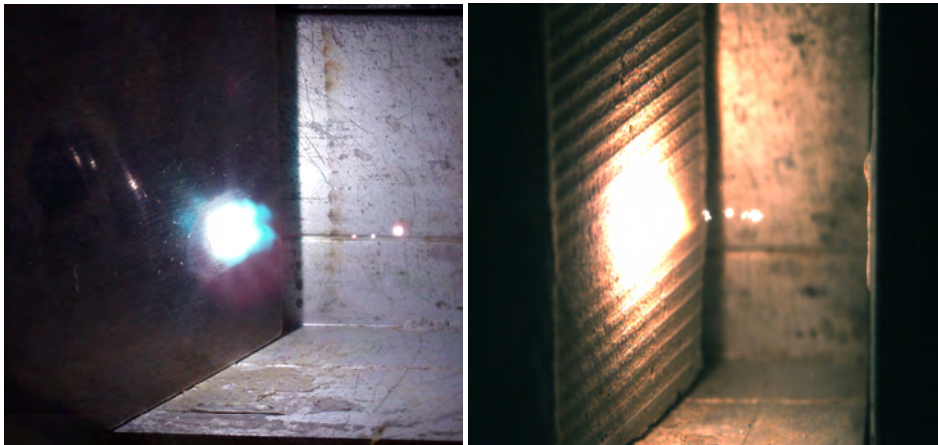


Abbildung 1: Plasmazündung durch Laserenergie auf einer Metalloberfläche (links) und einer Zementsteinprobe (rechts)

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Elementspezifische Schadensmechanismen

2.1.1 Alkalien

Alkalimetalle und Erdalkalimetalle liegen einerseits im erhärteten Ausgangsbaustoff vor; andererseits existieren sie als häufige Bindungspartner äußerer chemischen Einwirkungen. Lösliche und reaktive Alkalien als Initiatoren von treibenden Prozessen an Fahrbahndeckenbetonen, maritimen Bauwerken und Großgaragen tragen maßgeblich zur deren Schadensbilanz bei.

Die Reglementierung von Alkaligehalten in ausgesuchten Normen und Richtlinien wird von der vorrangigen Besorgnis um schädigende Alkalireaktionen im Beton getragen. Daraus resultieren heutige Vorgaben für Alkalimengen in Zementen [ARS1], Betonzusätzen und –zusatzmitteln.

Trotz jüngster Forschungserfolge durch Schäfer [SCH2], Bollmann [BOL1] oder Thoke-Weidlich [THO1] fehlen derzeit noch weiterführende Erkenntnisse über das Anlagerungs- und Auslaugverhalten unter Beachtung mögliche Depotwirkungen sowie Aussagen über die reaktiven Anteile und die mögliche Wechselwirkungen der Alkalielemente untereinander.

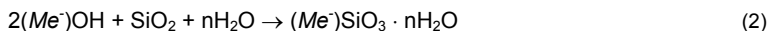
Die wohl bekannteste schädigende Reaktion im Festbeton, an der Alkalielemente einen wesentlichen Beitrag leisten, ist die Alkali-Zuschlags-Reaktion (AZR). Bei der klassischen Alkali-Silika-Reaktion (im weiteren als Alkali-Kieselsäure-Reaktion; AKR, bezeichnet) reagieren Gesteinskörnungen, die amorphe oder unzureichend kristallisierte Kieselsäure (SiO₂) enthalten, mit freien und gelösten Alkalielementen, die in den Porenlösungen des erhärteten Betons vorliegen.

Nach Wieker u.a. [WIE2] verläuft der prinzipielle Schadensprozeß zweistufig. Das bei der Reaktion von Zement mit Wasser gebildete Kalziumhydroxid reagiert mit den gelösten Alkalisulfaten:



(*Me⁻* = entspricht Na⁻ bzw. K⁻)

Die Bildung von AMY steigert den pH-Wert der Lösung. Das so vorliegende Reservoir an Alkalihydroxiden kann mit dem reaktiven Siliziumdioxid der Gesteinskörnung unter Beteiligung von Wasser das treibende Alkali-Kieselsäure-Gel hervorrufen:



Aus Versuchen mit extrahierten Porenlösungen schlußfolgern die Autoren [WIE2] ferner, daß bei Portlandzementen eine Proportionalität zwischen dem Na₂O-Äquivalent und der Konzentration von Hydroxidionen vorliegt (Abbildung 2).

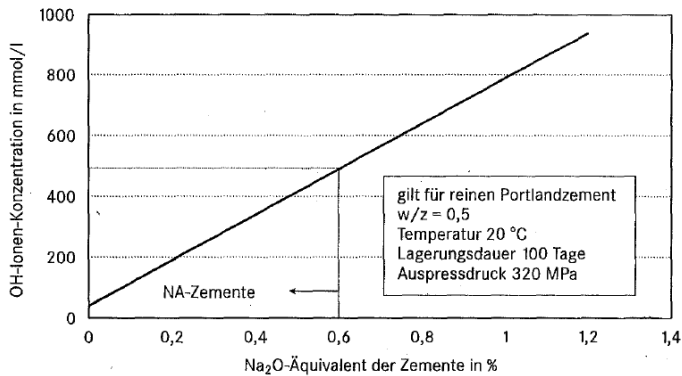


Abbildung 2: Abhängigkeit der Alkalität in der extrahierten Porenlösung vom Na₂O-Äquivalent der Portlandzemente nach Wieker u.a. [WIE2]

Schäfer und Meng [SCH3] dehnten solche Untersuchungen auf die Kompositzemente und Hochofenzemente aus und stellten bei Austausch des Klinkers durch Komponenten aus Hüttensanden, Steinkohlenflugaschen und Silicastaube eine Veränderung der Alkaliionenkonzentration in der Porenlösung fest. Sie konnten nachweisen, daß die gelösten Alkaligehalte wesentlich von der Zusammensetzung der Zemente abhängen. So vermindert beispielhaft die Zugabe von Silicastaub bei Portlandkompositzementen den löslichen Alkaligehalt bis auf $\frac{1}{3}$ eines unbehandelten Portlandzementes.

Die Arbeiten von Dieryck u.a. [DIE1] und Schäfer [SCH2] zeigen, daß auch bestimmte Betonzusatzstoffe und –mittel, teilweise sogar Bestandteile des Anmachwassers den Alkalihaushalt des Feststoffs beeinflussen.

Darüber hinaus finden sich nach Öttl [ÖTT1] oft auch mineralisch fest eingebundene Alkalimetalle in den verwendeten Gesteinskörnungen, deren Gehalte hierbei oft die alkalispezifischen Stoffmengen des Bindemittels übersteigen. Diese sind jedoch als nicht reaktiv und unlöslich zu betrachten.

Die Wirkung von außen zugeführter Alkalien, zum Beispiel aus Auftaumitteln oder Meerwasser in Kombination mit einer Frostbeanspruchung kann eine schädigende AKR hervorrufen oder verstärken [VDZ1];[BRE2].

Volkwein [VOL1] vermutet, daß beim Eindringen von betonfremden Alkalien ein Ionenaustausch mit den zementeigenen Ionen abläuft. Ferner demonstrieren seine Ergebnisse ein differentes Eindringverhalten von Wasser, gelösten Chloriden und Alkalimetallen. Hierbei sind im

Vordringen Retardierungseffekte zwischen der Wasserfront, dem Chlorprofil und den Kationen zu beobachten.

Zeitlich spätere Arbeiten, wie die von Lunk [LUN1] über die Penetration von NaCl, KCl, CaCl₂ und LiCl in Beton, können quantitativ die Retardierungseffekte in Abhängigkeit vom charakteristischen Kation aufzeigen.

Die Annahme, daß ein hoher Alkaligehalt des Zements den Carbonatisierungsfortschritt fördert, hat sich in Untersuchungen von Reschke u.a. nicht bestätigt [RES1]. Vielmehr hängt die Eindringgeschwindigkeit und -tiefe von der Porosität und der Nachbehandlung des Betons ab. Zemente mit höheren Alkaligehalten bewirkten bei identischer Lagerung infolge einer frühhochfesten Entwicklung eher eine Dämpfung der Carbonatisierung. Zudem wiesen Zemente mit angereichertem Kaliumgehalt und damit gesteigertem Na₂O-Äquivalent die geringsten Carbonatisierungsentwicklung auf. Eine künstliche Natriumzugabe bewirkte keine signifikante Verminderung des Carbonatisierungsverlaufs.

Nach Berichten von Wassing [WAS1] weisen carbonatisierte Zonen eines rezyklierten Betons ein weitaus höheres Bindungsvermögen von Alkalien auf. Wassing nimmt an, daß Alkali-Calcium-Silikate die frei verfügbaren Alkalimetalle binden.

Diese Bindung wirkt beim Kalium offensichtlich stärker als beim Natrium. Die stärkere Einbindung erklärt Wassing aus der höheren Stabilität der Kalium-Calcium-Silikate gegenüber den Natrium-Calcium-Silikaten.

Carbonatisierte Bereiche führen also zu einer Verminderung der frei löslichen Alkaliionen. Hingegen beteiligt sich anfänglich freies Calcium nicht an diesen Reaktionen, wie ein Vergleich solcher Gehalte im Verhältnis zur Hydratationsdauer zeigt.

Breitenbücher [BRE1] sieht in der aktuell diskutierten Rißschädigung von Fahrbahndeckenbetonen einen vielschichtigen Prozeß, der aus der Überlagerung verschiedener Spannungszustände des Betons in Verbindung mit Alkali-Kieselsäure-Reaktionen abläuft. Lastabhängige, hygrische und thermische Zustände erzeugen erste Rißvorschäden, in die Wasser und Tausalzlösungen vordringen. Auch ohne solche Anomalien in der Struktur walken die Verkehrsüberrollungen die taumittelhaltigen Oberflächenwasser in den Beton ein.

Stark u.a. [STA1] bestätigt durch Klimawechsellagerungen, daß unter Mitwirkung alkalihaltiger Auftaumittel eine deutlich verstärkte AKR abläuft. Dabei ist das Ausmaß solcher Beiträge auch vom Bindungspartner abhängig. Bei Acetaten und Formiaten steigen Alkaligehalt und OH⁻ Gehalt in der Porenlösung stärker als bei chloridbasierten Alkaliverbindungen an.

Da der wirksame Alkaligehalt im Ausgangsbeton vorwiegend aus dem jeweiligen Zement stammt, beschränken entsprechende Regelwerke, beispielhaft DIN 1164, die Gesamtausgangs-

menge der Alkalien in Abhängigkeit von der Zementart (Tabelle 1).

Hierbei dient als Bezugsgröße für den Alkaligehalt im Zement ein chemisches Hilfssystem auf der Basis von Molmassen-Verhältnissen, das Natrium-Äquivalent:

$$Na_2O_{\text{Äquivalent}} = Na_2O + 0,65798 K_2O \quad (3)$$

Das Hilfssystem unterstellt in ihrer Wirkung praktisch gleichwertige Verbindungen. Die in Abbildung 2 gezeigte Proportionalität zwischen $Na_2O_{\text{Äquivalent}}$ und OH^- - Konzentration der Porenlösung sowie die Differenzierung bei Portlandkompositzementen [SCH3] ist nun durch konkrete Festlegungen in den aktuellen Regelwerken verarbeitet.

Eine unbegrenzte Verringerung des Na_2O -Äquivalents ist jedoch nach Siebel u.a. [SIE1] sowohl aus technologisch-wirtschaftlichen Gründen als auch nach DIN 1045-2, Abschnitt 5, aufgrund der Sicherstellung einer Alkalitätsreserve in der Porenwasserlösung nicht möglich. Wiens [WIE1] führt den Abbau der Alkalitätsreserve bei Zugabe von hohen Anteilen an Silikastäuben auf den Einbau der reaktiven Alkalien in die Reaktionsprodukte zurück. Diese stehen der Porenlösung nicht mehr zur Verfügung.

Eine qualitative Unterscheidung zwischen fest gebundenen und frei löslichen Ionen ist im Grundsatz durch geeignete Verfahren möglich, aber derzeit nicht geregelt. Gelingt die Bestimmung löslicher Alkalimengen, so gestaltet sich oft die Interpretation hinsichtlich Wirksamkeit und Reaktivität schwierig.

Wieker u.a. [WIE4] konnten durch Versuche an Mörtelprobenkörpern feststellen, daß die Dehnung bei alkaliempfindlichen Gesteinskörnungen ebenso von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist.

Regelwerk	Begrenzung der Alkalimenge im Ausgangszement $Na_2O_{\text{Äq}}$ [M%]		
	Portlandzement CEM I	Portlandkompositzemente CEM II	Hochfenzemente CEM III
DIN 1164-10	$\leq 0,6$	$\leq 0,6$ $\leq 0,7$ (CM II/B-S bei $\geq 21M\%$ HS)	$\leq 0,95$ (CEM III/A mit $\leq 49 M\%$ HS) $\leq 1,10$ (CEM III/A mit $\geq 50 M\%$ HS) $\leq 2,0$ (CEM III/B bzw. C)
Straßenbetone nach ARS 15 [ARS1]	$\leq 0,8$	$\leq 0,8$ (CEM II/A) $\leq 0,9$ (CM II/B-T und B-S bei 21-29 M% HS) $\leq 1,0$ (CEM II/B-S bei 30-35 M% HS))	$\leq 1,05$ (CEM III/A bei 36-50 M% HS)

Tabelle 1: Grenzwerte des Na_2O -Äquivalents in Ausgangszementen (grau hinterlegte Werte bedeuten Alkaligehalte ohne HS bzw. Ölschiefer)

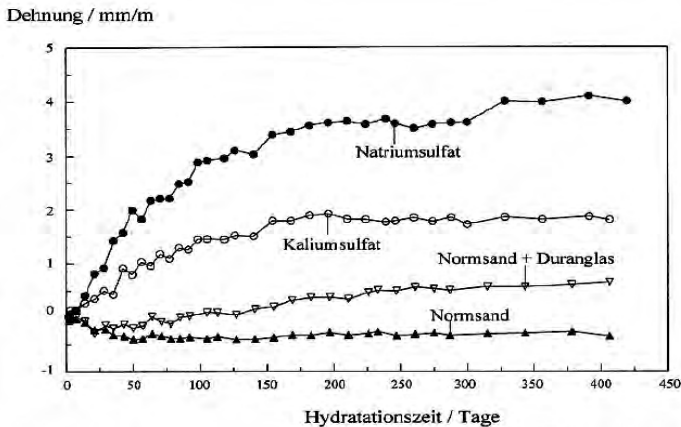


Abbildung 3: Einaxiale Dehnung von Mörtelprismen mit und ohne Alkalizusatz nach [WIE4]

Probenkörper, deren Na_2O -Äquivalent von 0,36 M% unter Zusatz von jeweils K_2SO_4 und Na_2SO_4 auf 1,2 M% gesteigert wurden, zeigten ein differentes Dehnungsverhalten. Es zeigte sich, daß die Mörtelprismen unter Zusatz von K_2SO_4 geringer expandierten als unter Beimischung von Na_2SO_4 (Abbildung 3).

Wässrige Lithiumverbindungen führen nach Berube et al. [BER1] bei Zuführung in den Schadensprozeß der AKR zu einer deutlichen Einschränkung der Baustoffdehnungen und der Gelexansionen. Dabei waren die effektivsten Erfolge bei der Anwendung von LiNO_3 zu verzeichnen.

Laborversuche von Thomas et al. [THO2] mit Lithiumhydroxid-Monohydrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) bestätigen, daß bereits durch Zugabe von Lithiumverbindungen in den Mischungsprozeß von Betonen die Gelausbreitung eingeschränkt wird. Ferner waren in der Porenlösung lithiumbeaufschlagter Proben höhere OH^- -Konzentrationen zu beobachten.

Erste Praxistests in den USA mit nachträglicher Tränkung von Fahrbahndeckenbetonen bekräftigen die dämpfende Wirkung [FHW1]. Hierbei wurde das Lithium durch verschiedene Applikationsverfahren in den Reaktionsprozeß eingetragen.

In Europa begann vor wenigen Jahren der flächige Einsatz Lithiumnitrat-Lösungen beispielhaft auf den Vorfeldflächen von Flughäfen (Brüssel).

Bollmann [BOL1] stellte fest, daß der Alkaligehalt des Zements sekundären Einfluß auf den Reaktionsmechanismus der Ettringitbildung ausübt. Bei Alkaligehalten von $> 1,1$ M% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{Äquivalent}}$ wirken die damit verbunden Dehnungen und Risse schadensverstärkend, wodurch die örtliche Anreicherung von Feuchtigkeit zur späten Phasenneubildung führt.

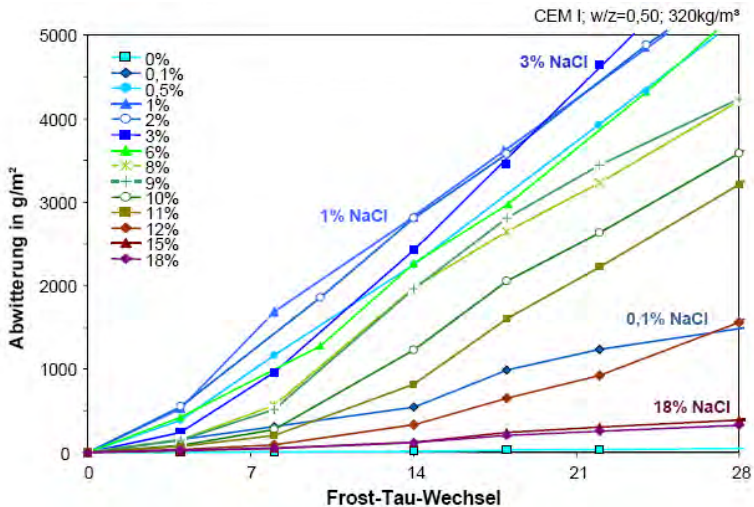


Abbildung 4: Abwitterungsergebnisse eines Beton mit CEM I; w/z=0,5 im CIF- und CDF-Verfahren unter verschiedenen NaCl-Lösungskonzentrationen [SET3]

Die in der Porenlösung dissoziierten Ionen erniedrigen gleichfalls den Gefrierpunkt des Porenwassers. Je kleiner die Poren, desto höher fällt die Erniedrigung aus. Beim Angriff von alkalisch geprägten Taumittel findet eine weitere Verschiebung der Gefriertemperatur des Porenwassers statt [VDZ1].

Setzer [SET1] erklärt den zerstörenden Effekt bei Frost-Taubeanspruchung mit dem Modell der Mikroislinsepumpe. Dieses Modell beruht darauf, daß bei Porensystemen im Nanometerbereich und Temperaturen unter 0° C flüssiges Wasser, Wasserdampf und Eis gleichzeitig existieren. Bestimmte Mengen an Porenwasser bleiben, selbst weit unter dem Gefrierpunkt, ungefroren [SET2]. Durch die thermische Kontraktion der Gelmatrix wird Wasser herausgedrückt und friert an Mikroislinsepumpen an. Bei Erwärmen des Systems expandiert das Gel, während die Mikroislinsepumpen gefroren bleiben. Als Folge wird außen anliegendes Wasser wie bei einer Pumpe nachgesaugt; der Wassersättigungsgrad der Randzone erhöht sich.

Davon ausgehend wurden bei Setzer u.a. [SET3] Betone im CDF-Test NaCl-Lösungen geringer Konzentrationen ausgesetzt, um einen verminderten Frost-Tausalz-Angriff zu beurteilen. Hierbei zeigte sich sowohl bei Portlandzementen als auch bei Hochofenzementen zwischen 1% bis 3 % NaCl ein Schädigungsmaximum (Abbildung 4).

Bevanda et al. [BEV1] untersuchte mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen < 1 M das Abwitterungsverhalten verschiedener Betone in Labor- und Feldversuchen. Dabei stellte sich heraus, daß geringe Abstufungen in der Ionenkonzentration bereits zu wesentlichen Änderungen des Schadengrads

fürten. Dabei spielt die Betonqualität (w/z-Wert, Zementart und –gehalt) eine wesentliche Rolle. Das Ausmaß des Abwitterungsschadens änderte sich qualitativ ab 0,2 M% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Für die osmotische Blasenbildungen unterhalb von rißüberbrückenden Beschichtungen mit rückwärtiger Durchfeuchtung zeichnen oft hohe Alkalikonzentrationen in der Blasenflüssigkeit verantwortlich. Daher sind die Beobachtungen von Rheinwald [RHE1] von Blasenbildungen an PUR-Beschichtungen, die durch AKR in der Betonrandzone hervorgerufen wurden nachvollziehbar. Die hohe Ansammlung der reaktiven Alkalien in der Grenzschicht zwischen PUR- (hwo) und Grundierungsmaterial verstärkt die Reaktion mit den empfindlichen Gesteinskörnungen.

Hailu u.a. [HA11] stellen einen Transport alkalischer Ionen als Ursache für die Blasenbildung an Beschichtungssystemen dar, sieht aber keine osmotische Vorgänge als Ursache. In den wassergefüllten Blasen innerhalb des Schichtenaufbaus solcher Beschichtungssysteme finden sich allerdings hohe Alkalienkonzentrationen. Die Diffusion von Natrium- und Kaliumionen aus dem Porenwasser des Festbetons soll nach Ansicht der Autoren durch Fehlstellen in den Grundiermaterialien hervorgerufen werden.

2.1.2 Chlor

Der charakteristische Ausgangswert für Chlor in Zementen ist nach DIN EN 196-1 auf $\leq 0,1$ M% begrenzt. Auch für das Anmachwasser sowie für Zusatzmittel, beispielhaft Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger, geben Regelwerke einzuhaltende Grenzwerte vor.

Damit hängt die korrosionsauslösende Wirkung von Chlorionen gegenüber Metallen wesentlich von einer externen Zufuhr, insbesondere durch Taumittel, Meerwasser oder belastetes Löschwasser ab.

Aus der Fülle von Veröffentlichungen und Forschungsergebnissen mit Chlorionen in wässriger Lösung ist zu entnehmen, daß bei Laboruntersuchungen zum Transport, zur Sorption oder zur Extraktion von Chlor die Wirkung auf den mineralischen Feststoff durch zwei grundsätzliche Verfahren simuliert wird: entweder penetrieren außen angelegte chlorhaltige Lösungen in den Feststoff oder es werden bereits definierte Chlorsalze im Mischungsprozeß zugegeben.

Wowra [WOW1] weist durch seine Untersuchungen nach, daß ein Großteil der Chlorionen an der Porenoberfläche der Zementsteinmatrix adsorbiert wird. Die Größe der Adsorption ist ferner abhängig vom jeweiligen Kation des Salzes. Die Bindung von Chloriden ist in Gegenwart von Kalziumionen höher als bei Natriumionen.

In einer karbonatisierten Randzone liegen jedoch völlig andere Sorptionsverhältnisse der Chlorionen vor. Dahme [DAH1] stellt in seiner Arbeit heraus, daß karbonatisierte Randschichten ein vernachlässigbares Speicherverhalten aufweisen. Die Sorption wird auch nicht durch unterschiedliche Kationen beeinflusst.

Wierig und Langkamp [Wie1] erkennen, daß sich nach zeitlich langer Lagerung von karbonatisierten Proben in NaCl-Lösungen ein Gleichgewichtszustand einstellt. Die gegenüber nicht-karbonatisierten Zonen schnellere Chloridwanderung verursacht jedoch keine hohen Anlagerungen. Die Versuche von Thoke-Weidlich [THO1] wiederum legen dar, daß die Alkaliionen solcher Lösungen demgegenüber in nicht-karbonatisierten Betonen nur im geringen Maß gebunden werden. In karbonatisierten Randzonen kann sich Natrium stärker anlagern.

Die durch Chloride initiierte Korrosionsaktivität ist nach Wiens [WIE1] hingegen bei Betonen mit niedrigem alkalischem Milieu gegenüber Betonen mit hoher Alkalität für Cl-Gehalten bis 0,3 M% vernachlässigbar. Erst bei höheren Chloridgehalten tritt eine ausgeprägtere Schädigung am Stahl auf.

Brodersen [BRO1] stellte in einer früheren Arbeit bereits einen Zusammenhang zwischen dem Eindringverhalten und dem w/z-Wert sowie der Zementart her (Abbildung 5).

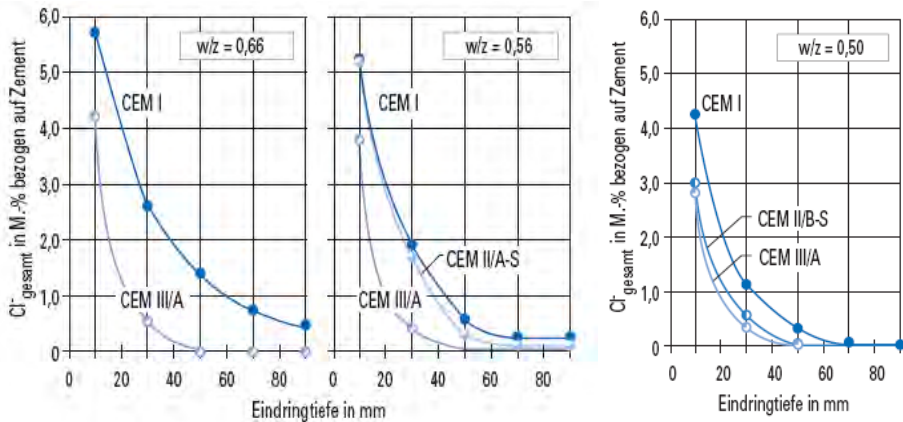


Abbildung 5: Eindringverhalten von Chloriden in Abhängigkeit von der Zementart und des w/z-Wertes bei Lagerung in 3% NaCl-Lösung [VDZ1]; [BRO1]

Die Ergebnisse von Wowra stehen im Einklang zu den Untersuchungen, die zuvor Tritthart [TRI1] bei Verwendung gleicher Salzlösungen (Natrium- und Calciumchlorid) in der ausgepreßten Porenlösung vornahm. Die Chloridkonzentrationen in der gewonnenen Porenlösung waren, ungeachtet der verwendeten Zemente, bei den Proben mit NaCl signifikant höher als bei Proben mit MgCl₂ oder CaCl₂. Tritthart fand in seinen Versuchen einen Zusammenhang zwischen Hydroxid- und Chloridgehalt und leitet daraus für die Porenlösung vereinfachend folgende These ab:

hoher Hydroxidgehalt ≙ hohe Chloridionenkonzentration
 niedriger Hydroxidgehalt ≙ geringe Chloridkonzentration

Die Eindringtiefe von Chloriden hängt nach Volkwein [VOL1] im Wesentlichen von der Vorlagerung des Betons ab. Er unterstellt dem Beton eine Filterfunktion, wobei Alkaliionen stärker zurück gehalten werden als Chloride. Bei hoch konzentrierten CaCl₂-Lösungen blieb sogar die Wasserfront nach 3-tägiger Penetrationszeit stehen. Zudem sollen seiner Ansicht nach höhere Ionenmengen über Konvektion, dem „huckepack“ Transport, anstatt über Diffusion in den Feststoff eindringen.

Beddoe und Setzer [BED1] können den Zusammenhang zwischen dem Gefrierverhalten des Gelporenwassers und dem Einfluß von Alkali-Chlorsalzen aufzeigen. Dabei ist die Wirkung von CaCl₂ in den Gelporen schädlicher als bei NaCl₂.

Die Menge des Gelporenwassers nimmt zudem mit steigendem w/z-Wert zu.

2.2 Elementanalytik am Feststoff

Die chemische Elementanalytik verfolgt im Gegensatz zur Phasenanalytik die Nachweisführung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung eines oder mehrerer Elemente des PSE. Solche Methoden haben sich bereits in der bauchemischen Materialprüfung etabliert.

Alle bekannten Nachweisverfahren die auch quantitative Aussagen treffen (Tabelle 2), bedingen zuvor eine nicht unerhebliche Probenvorbereitung. Diese Verfahren unterscheiden nicht zwischen reaktiven, löslichen Bestandteilen einerseits und chemisch-physikalisch gebundenen Elementanteilen andererseits.

Eine Überleitung auf heterogene Baustoffe wie Beton birgt zusätzliche Einflußquellen. Es sei nur auf die im hohen Maße differenten chemischen Zusammensetzung der Gesteinskörnungen und deren abgestufte Kornfraktionen aufmerksam zu machen.

2.2.1 Naßchemische Verfahren

Die naßanalytischen Bestimmungsmethoden bilden vorzugsweise Referenzmethoden, da sie überwiegend keine Standards bekannter Zusammensetzung benötigen. Allerdings erfolgt in den meisten naßchemischen Verfahren die Analyse nicht unmittelbar am Feststoff.

Die Überprüfung des Chloranteils in Zementen regelt DIN 196-21. Hierbei erfolgt die Bestimmung des Gesamtchlorgehalts unter Einsatz von Ammoniumthiocyanat eine vorbereitete Lösung aus Probenmaterial Indikatorverbindungen über Titration. Dieses Verfahren erfaßt parallel zur Elementbestimmung von Cl^- ferner alle halogenen Anteile (ausgenommen Fluor).

Außerhalb von Regelwerken steht die oft als Schnelltest praktizierte Fällungsreaktion zwischen Silberionen und Chloridionen bei Auftrag von Silbernitrat zur Verfügung, die aufgrund starker

	Verfahren	Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Chloride
Naßchemische Verfahren	Volumetrie/ Titration	-	Komplexometrische Titration	Potentiometrische Indikation Direktpotentiometrie
Instrumentelle Analytik	Photometrie			Photometrisches Verfahren
	Chromatografie	IC - Ionenchromatografie		
	Spektroskopie	RFA nur für Na und K	Röntgenfluoreszenz (RFA)	
		Atomspektroskopie ICP, F-AAS, LIBS		
	UV Spektroskopie		Infrarotspektroskopie	

Tabelle 2: Auswahl bestehender elementspezifischer Analyseverfahren an Zement und Beton

Streuungen nur zur qualitativen Bestimmung dienen kann.

Nach Springenschmid u.a. [SPR1] stehen zur Bestimmung des Gesamtchloridgehaltes von Beton zudem zwei Analysemethoden auf Basis von Elektrodenreaktionen zur Verfügung:

- die potentiometrische Titration und
- die Direktpotentiometrie.

Bei der potentiometrischen Titration wird zunächst nach klassischem Verfahren titriert. Die dann auftretenden Spannungen in der titrierten Elektrolytlösung unter Anlegen einer geeigneten Elektrode gestatten nach Dorner [DOR1] das Aufstellen einer Titrationskurve.

Bei der direktpotentiometrischen Bestimmung des Chlorionengehalts hingegen erzeugen die gelösten Chlorionen ein meßbares Elektrodenpotential, das der Ionenaktivität in der Lösung proportional ist.

Die Erdalkalimetalle der II. Hauptgruppe können hingegen quantitativ durch die komplexometrische Titration bestimmt werden. Bei den Alkalimetallen sind demgegenüber Verfahren unter Verwendung von Komplexbildnern zu aufwendig, da sie sich spektroskopisch erfolversprechender nachweisen lassen.

2.2.2 Elektroanalytik und Chromatografie

Bruins u.a. [BRU1] berichten von Untersuchungen zur Ionen-chromatographischen Bestimmung von Chlor in Zement. Dabei galt es zuerst ein geeignetes Aufschlußverfahren zu finden, um den Feststoff zu lösen. Als Eluent findet eine niedrig dosierte Natriumcarbonat-Lösung Verwendung. Die Extraktion erfolgte mit 20%iger Salpetersäure. Dadurch mußte zusätzlich ein Weg gefunden werden, die hohen Nitratanteile infolge der Aufschlußreaktion zu reduzieren.

Alternativ steht zur Chloridanalyse das photometrische Verfahren zur Verfügung. An der zerkleinerten Probe erfolgen die Extraktion mit Schwefelsäure sowie die anschließende Farbbildung mit Quecksilber(II)-thiocyanat/Eisen(III) und ermöglicht so die quantitative Analyse über das Photometer.

2.2.3 Spektroskopische Methoden

Die Spektroskopie beinhaltet Verfahren, die eine Aufspaltung elektromagnetischer Wellen nach ihren Wellenlängen bzw. Frequenzen zur qualitativen und quantitativen Analyse nutzt (Abbildung 8).

Methoden der Atomspektroskopie beruhen auf der energetischen Anregung von Stoffen und Materialien, die durch den Prozeß der Atomisierung Strahlungsenergie abgeben oder aufnehmen. Mit dem durch Atomisierung erzeugtem Gas- oder Plasmagemisch lassen sich

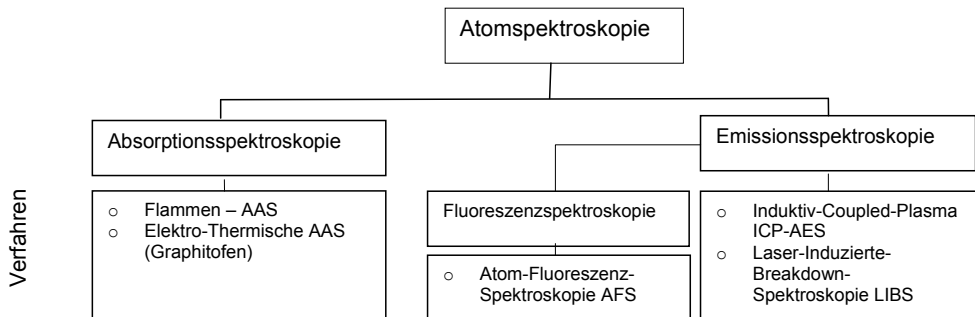


Abbildung 6: Übersicht über ausgesuchte atomspektroskopische Analyseverfahren

Emissions-, Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen durchführen (Abbildung 6).

DIN EN 196-21 beschreibt als derzeit aktuelles Regelwerk zwei Prüfverfahren zur Bestimmung des NaO- und KO-Anteils von Zementen. Beide Verfahren basieren auf der Flammen-Absorptionsspektroskopie (F-AAS). Im Referenz- als auch im Alternativverfahren werden unter Einsatz von Kalibrierlösungen die Alkalianteile der unbekanntnen Probe über gemessene Intensitäten der Spektren bestimmt. Hierfür sieht die Norm die Natriumlinie bei 589 nm und die Kaliumlinie bei 768 nm vor.

Aufgrund des gewählten Verfahrens kann die Auswertung nur hinsichtlich der Alkalimetalloxidmasse erfolgen. Da in beiden Oxidbindungen der Sauerstoffanteil als Konstante eingeht, darf direkt auf den jeweiligen Gesamtalkaligehalt nach Gleichung (3) geschlossen werden.

Für die Multielementanalyse auf mineralischen Oberflächen mittels spektroskopischer Verfahren standen bislang vorrangig die Methoden der Röntgenfluoreszenzspektroskopie zur Verfügung. Durch Beschuss einer Probe mit energiereicher Röntgenstrahlung werden Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschlagen und die entstandenen Leerstellen mit Elektronen aus höheren Schalen wieder besetzt. Die Differenzenergie zwischen den beiden Besetzungsniveaus wird in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben. Die Fluoreszenzausbeute beträgt nach Hahn-Weinheimer u. a. [HAH1] für leichte Elemente 2 bis 4%; hingegen bei schweren Elementen 70 bis 90%. Allgemein gilt, daß sich leichte Elemente erst ab Ordnungszahl 9 (Fluor) sicher detektieren lassen.

Versuche von Kananda et al. [KAN1] mit der Röntgenfluoreszenzanalyse an chloridbelasteten Betonproben im charakteristischen Spektrum von 2.621 keV konnten Chlor im Empfindlichkeitsbereich von etwa 0,6 bis 0,8 M% bezogen auf die Zementmasse detektieren.

Die Gruppe um Kananda untersuchte ferner die oberflächen-analytischen Bestimmung von Chlor über die NIR-Spektroskopie. Bei $\lambda_0 = 2266 \text{ nm}$ konnte eine Absorptionslinie des Chlors gefunden werden, bei der eine Erfassung des Chlorgehaltes im Beton ab etwa 0,2 M% möglich erscheint (Abbildung 7).

Bei der UV-spektroskopischen Charakterisierung freier Chlorionen nach Schöppel [SCH5] wird eine wässrige Silbernitratlösung auf die Betonfläche feinstverteilt aufgesprüht und dann ultravioletter Strahlung ausgesetzt. Bereiche mit freien Chlorionen färben sich je nach Konzentration silbergrau bis grau. Als nachteilig sind das Arbeiten mit einer Schutzmaske und die Streuung innerhalb des Verfahrens zu nennen.

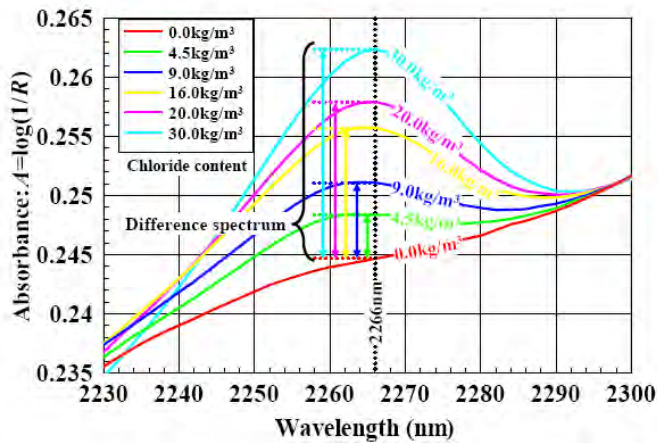


Abbildung 7: Kalibrierfunktionen der Chlorgehalte in Referenzproben aus Zementstein nach [KAN1]

Wellenlängenbereiche	Strahlungsbereich	
VUV: UV-C Vakuum-Ultra-Violett	unter 200 nm	
UV: UV-B und UV-A Ultra-Violett	200 nm – 380 nm	
VIS: Visible Radiation Spektrum	380 nm – 780 nm	
NIR: IR-A Near-InfraRed	780 nm – 1,4 µm	
MIR: Mid-InfraRed	1,4 µm – 3 µm	
FIR: Far-InfraRed	3 µm – 1 mm	

Abbildung 8: Wellenlängenbereiche elektromagnetischer Strahlung

2.2.4 Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS)

Die Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) ist eine auf optischer Signalerzeugung beruhenden Bestimmungsmethode der Atomspektroskopie. Gepulste Laserstrahlung geeigneter Wellenlänge erzeugt an beliebigen Feststoffproben ein Plasma und trägt unter minimaler Oberflächenschädigung berührungslos Material durch Ablation ab. Die schlagartige Zufuhr an Energie regt die verdampfte Substanz zur Plasmaentladung an. Ebenso können durch energiereiche Laserstrahlung Gase und Flüssigkeiten angeregt werden. In Verbindung mit einer spektralen Analyse der emittierten Lichtstrahlung ermöglicht das Verfahren die chemische Analyse mikroskopisch kleiner Bereiche.

Diese Fluoreszenz ist nach Sneddon et al. [SNE1] sowohl durch ein breitbandiges Plasmaleuchten als auch (zeitlich verzögert) durch selektive Emissionsspektren geprägt. Sie ist im engeren Sinne als spontane Emission aufzufassen.

Die zeit- bzw. strahlungsspezifisch aufgelöste Analyse mittels optischer Spektroskopie erlaubt instantan einen Multielementnachweis schon bei einer Anregung. Die Teilchen verweilen nur wenige Nanosekunden im angeregten Zustand und kehren unter Emission elektromagnetischer Strahlung in den Ausgangszustand zurück. Infolge der strahlenden Übergänge wird ein für jedes Element charakteristisches Linienspektrum emittiert (Abbildung 9). Die Emissionsintensität hängt nach Miziolek et al. [MIZ1] von Parametern wie der Besetzung des Grundzustandes, der chemischen Umgebung des Moleküls und physikalischen Randbedingungen wie Druck und Temperatur ab.

Dieses oberflächenanalytische Verfahren findet derzeit schon in verschiedenen Industriezweigen Anwendung: Pierce et al. [PIE1] entwickelten ein tragbares Gerät zur Analytik von umweltgefährdenden Spurenstoffen im Uferschlamm.

Brysch [BRY1] setzte in der Verbrennungsdiagnostik der Roheisenerzeugung laserinduzierte Fluoreszenzmethoden ein und konnte so in Prozeßgasen bei höherem Atmosphärendruck deren elementspezifische Zusammensetzung nachweisen.

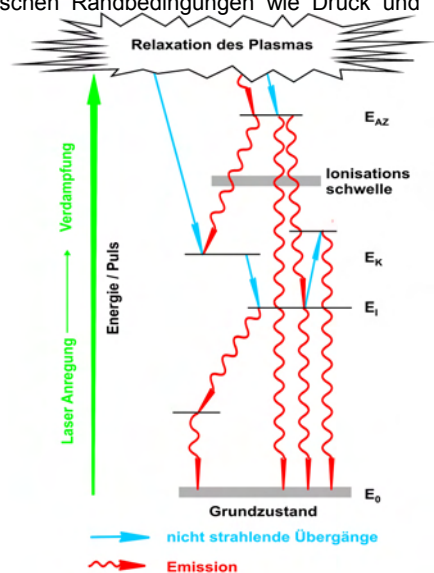


Abbildung 9: Prinzip der Anregung und spektralen Emission

Kochan [KOC1] erzeugte durch energiereiche Pulse im Bereich von Picosekunden Laserplasmen auf metallischen Festkörpern. Hierbei stellte sie dar, daß die Plasmen und deren spektroskopische Auswertung von den Eigenschaften des Festkörpers als auch von der Umgebungsatmosphäre abhängen.

Demgegenüber berichtete Yun [YUN1] über Besonderheiten bei LIBS-Anwendungen auf 1200°C heißen Glasschmelzen bei mehreren Metern Anregungsdistanz. Als vorteilhaft stellte sich der Einsatz einer solchen Meßapparatur auf schwer zugängliche Bereiche und in permanenten Prozeßströmen heraus. Dabei erwies sich ein Echelle-Spektrometer in dieser Multielementanalyse gegenüber einem Spektrometer nach dem Czerny-Turner-Prinzip als zweckmäßiger.

Durch die hohen Temperaturen im Plasma werden vor allem die äußeren Elektronen in den Atomen oder Molekülen angeregt. Betrachtet man die mittlere Energie der Teilchen in einem System, dann lassen sich die Übergänge zwischen den Aggregatzuständen mit typischen Energieschwellen darstellen. Da alle Stoffe bei sehr hohen Temperaturen in den Plasmazustand übergehen, wird häufig vom „vierten Aggregatzustand der Materie“ gesprochen.

Diese Laser-induzierte Plasmabildung stellt sich nach Radziemski et al. [RAD 1] als Resultat des Zusammenbruchs der dielektrischen Materialeigenschaften (Breakdown-Effekt) dar. Die durch Fokussierung des Laserstrahls erzielten Leistungsdichten sind so hoch, daß es zu einem laser-induzierten optischen Durchbruch (laser-induced breakdown) kommt.

Ein Atom, das sich im energetisch stabilen Grundzustand befindet, geht durch die laser-induzierte Energiezufuhr schlagartig in stark angeregte Zustände über. Nach kürzester Zeit kommt es zur Abgabe der Strahlungsenergie sowie zur Abkühlung und zum Zusammenfall des hochtemperierten Plasmas. Neben der strahlungslosen Energieabgabe erfolgt die Emission von Photonen.

Die emittierte Strahlungswellenlänge ist gemäß dem Planck'schen Gesetz umgekehrt proportional zum Abstand der jeweiligen Anregungsniveaus (AZ) und damit zur aufgenommenen bzw. abgegebenen Energie:

$$\Delta E = E_{AZ} - E_{EZ} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

Hieraus folgt unter Luftatmosphäre mit dem wellenlängenabhängigen Brechungsindex n_R

$$\lambda_L = \frac{c_L}{n_R \cdot \nu} \quad (5)$$

und unter Einführung der Wellenzahl

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{h * c} = \frac{\nu}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \quad (6)$$

kann die abgegebene Systemenergie beschrieben werden als

$$\Delta E = E_{AZ} - E_{EZ} = h * c * \bar{\nu} \quad (7)$$

Die relative Besetzung N beider Zustände durch eine Teilchenart in Abhängigkeit von der Anregungstemperatur im Plasma beschreibt die Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_{AZ}}{N_{GZ}} = \frac{g_{AZ}}{g_{EZ}} * e^{\left(\frac{\Delta E}{k * T}\right)} \quad (8)$$

wobei die Intensität I_{λ} der spezifischen Emissionslinie sich proportional zur angeregten Besetzung N_{AZ}

$$N_{AZ} = N_{GZ} * \frac{g_{AZ}}{g_{EZ}} * e^{\left(\frac{\Delta E}{k * T}\right)} \quad (9)$$

entwickelt.

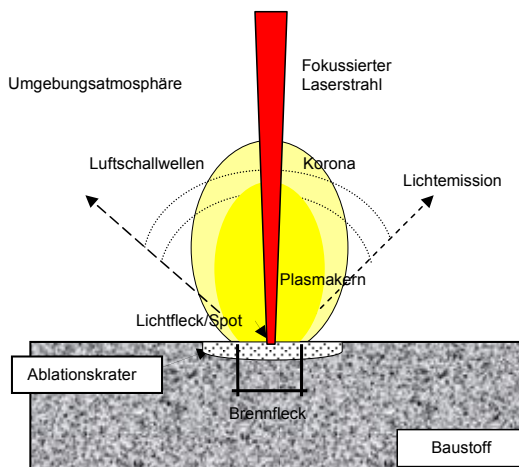


Abbildung 10: Interaktion zwischen Mikroplasma, Baustoffoberfläche und Umgebungsluft



Abbildung 11: Plasmazündung auf einer Zementsteinoberfläche

3 Charakterisierung des Meßsystems

3.1 Einführung in den Meßaufbau

Die Meßanordnung mit den einzelnen Komponenten ist in Abbildung 12 wiedergegeben. Dabei gliedert sich die Apparatur in ein Anregungssystem (Kapitel 3.2) und ein Nachweissystem (Kapitel 3.3). Der als Laserstrahlquelle dienende Nd:YAG-Pulslaser emittiert seinen Laserstrahl über eine Fokussierlinse auf die Baustoffprobe. Die Probe selbst befindet sich auf einem in zwei Achsen (x;y) verfahrbaren Meßtisch.

In der Nähe des gezündeten Plasmas befindet sich die Einkopplung der optischen Glasfaser zur Weiterleitung des emittierten Lichts in das Spektrometer. Direkt am Meßkopf erfolgt die Zuführung von Helium als Prozeßgas.

Mit der optischen Faser beginnen die analytischen Segmente der Meßanordnung. Das Spektrometer fächert den zugeleiteten Weißlichtblitz monochromatisch in die jeweils meßtechnisch interessanten Spektralbereiche auf.

Mit einer unmittelbar angeschlossenen CCD-Kamera (Detektor) erfolgt die Auswertung der spektral zerlegten Lichtanteile über elektrische Intensitäten. Die Aufbereitung der so gewonnenen Daten erfolgt über Software Routinen im Rechner. Der Rechner übernimmt zudem die steuertechnische Abstimmung (Triggern) zwischen Laserpuls und dem Öffnen eines zeitlichen Meßfensters für den Detektor.

Bei einigen Versuchen zur Anregung von Plasmen unter veränderten Bedingungen kam zusätzlich aus dem Forschungsprojekt ILCOM der Demonstrator I mit einer Druckkammer zum Einsatz. Diese Meßapparatur wird mit ihren Leistungsdaten im Anhang, Tafel 1, näher vorgestellt.

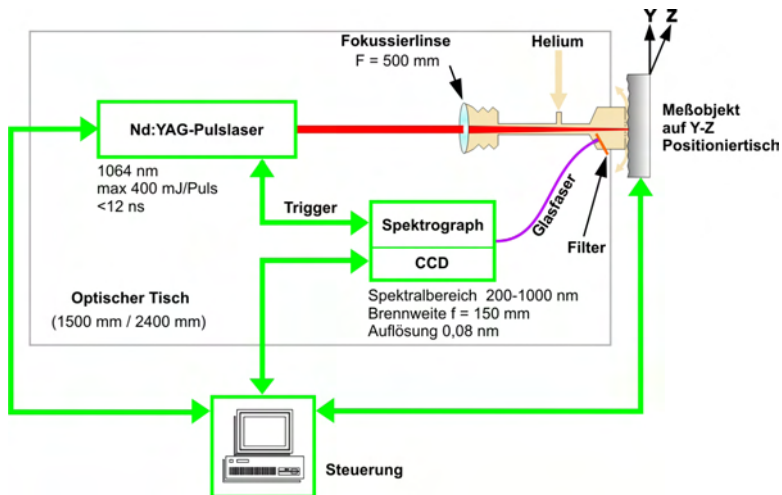


Abbildung 12: Meßeinrichtung für die laser-induzierte Anregung und spektrale Analyse mit CCD-Detektor

3.2 Anregung und Plasmaerzeugung

3.2.1 Laserstrahlquelle

Aufgrund der für mineralische Baustoffe benötigten hohen Ausgangsleistung zur Plasmaerzeugung bekam im vorliegenden Versuchsaufbau ein Festkörperlaser mit einkristallinem Wirtskristall YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) und aktiven Neodym-Ionen (Nd^{3+}) den Vorzug. Solche gebräuchlichen Industrie-Laser finden z.B. auch bei der Bearbeitung von Metallen Verwendung. Der im vorliegenden Meßaufbau als Laserstrahlquelle eingesetzte und gepulste Nd:YAG-Laser CFR 400 vom Hersteller *Big Sky Laser Technologies* emittiert infrarote Strahlung im nahen IR-Bereich mit der Wellenlänge 1064 nm (Anhang, Tafel 1). Eine Frequenzverdoppelung auf 532 nm kam nicht in Betracht.

Die Strahlquelle wird mit einer Pulsenergie von 400 mJ und einer Repetitionsrate (Frequenz) von 10 Hz betrieben. Die mittlere Pulsdauer ist mit $t_{\text{Puls}}=7$ ns angegeben.

Der austretende Strahldurchmesser des Lasers beträgt $d_0=2r_0=7$ mm. Um eine hinreichende Energiedichte auf der Baustoffprobe für die Plasmaerzeugung zu erhalten, war eine Fokussierung des Laserstrahls unerlässlich. Die dazu in der Meßapparatur benutzte bi-konvexe Linse erzielt eine Brennweite von $z_f=500$ mm; jedoch ist der Meßstand so konzipiert, daß der Strahl bereits nach ca. 480 mm auf die Probenoberfläche trifft. In Verbindung mit der erreichten Tiefenschärfe wird auch bei stark strukturierten Oberflächen sichergestellt, daß eine Plasmazündung auf der Probe stattfindet.

Die Linse selbst ist zur optischen Achse leicht angestellt, um eine grenzflächenbedingte Reflexion der Laserstrahlung weitgehend abzulenken und Schädigungen zu vermeiden.

Bislang erzielte die Energiezuführung durch direkte Einstrahlung des Laserlichts auf die Probenoberfläche die besten Resultate bei der Plasmaanregung. Optische Fasern (Lichtleitfasern) scheiden aufgrund der hohen Energieübertragung in ns-Bereich aus. Die kurzzeitig sehr hohe Leistungsspitze regt das Fasermaterial zum Expandieren an und zerstört die Fasern.

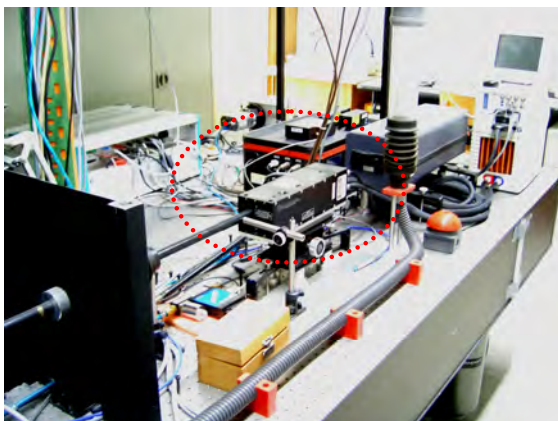


Abbildung 13: Nd-YAG Laser innerhalb der Meßapparatur

3.2.2 Strahlenergie und Fokussierung

Die Strahlblende am Ausgang des Laser-Resonators bedingt eine Beugung des Strahls in dessen Ergebnis die energetische Welle nach Kochan [KOC1] mit der Divergenz von

$$\theta_0 \approx 1,22 \frac{\lambda_L}{2r_0} \quad (10)$$

auseinander läuft. Bei einem Strahldurchmesser von $2r_0 = 7 \text{ mm}$ und einem Abstand $z_L = 420 \text{ mm}$ vom Laseraustritt bis zur Linsenachse beträgt die Divergenz lediglich $\theta_0 = 0,0123 \text{ rad}$ und kann für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden.

Intensität und Energiedichte des Strahls in radialer Richtung können vor der Linse durch eine Gauß-Verteilung beschrieben werden. Als Strahlintensität soll vereinfacht das Verhältnis Leistung/Strahlfläche gelten.

Die spezifische Pulsleistung des Ausgangsstrahls vor der Fokussierung ermittelt sich zu:

$$Q_{\text{Puls}} = \frac{E_{\text{Puls}}}{t_{\text{Puls}}} = \frac{400}{7} \cdot \frac{[mJ]}{[ns]} = 0,05714 \text{ [GW]} \quad (11)$$

Die zugehörige mittlere Leistungsdichte= Intensität des Strahls vor der Linse beläuft sich somit auf

$$I_{\text{Strahl}} = \frac{Q_{\text{Puls}}}{A_{\text{Strahl}}} = \frac{5,714 \cdot 10^7}{38,48} \frac{[W]}{[mm^2]} = 1,485 \cdot 10^8 \text{ [W/cm}^2\text{]} \quad (12)$$

Zur Fokussierung des Strahls auf der Probe sind zwei wichtige Kenngrößen aufeinander abzustimmen: der Durchmesser der Strahltaile d_R und die Tiefenschärfe z_R (Abbildung 14). Letztere ergibt sich aus

$$2 * z_R = \frac{8 * \lambda_L * z_f^2}{\pi * D_L^2} \quad (13)$$

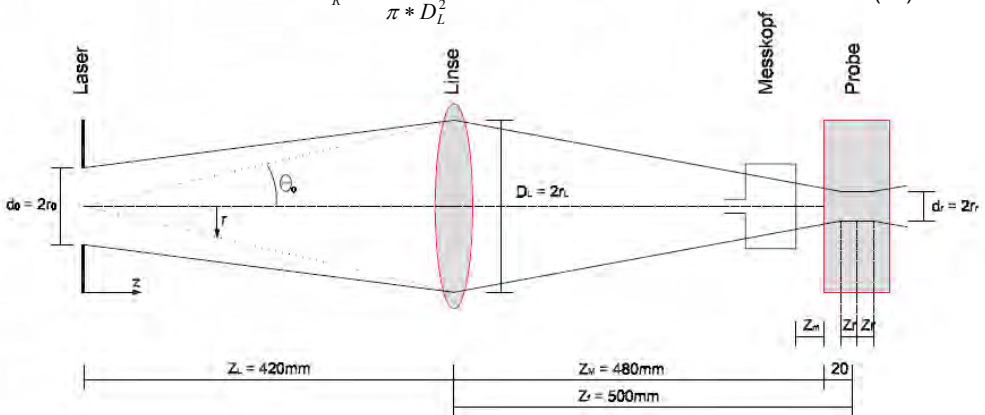


Abbildung 14: Fokussierter Laserstrahl im Meßaufbau

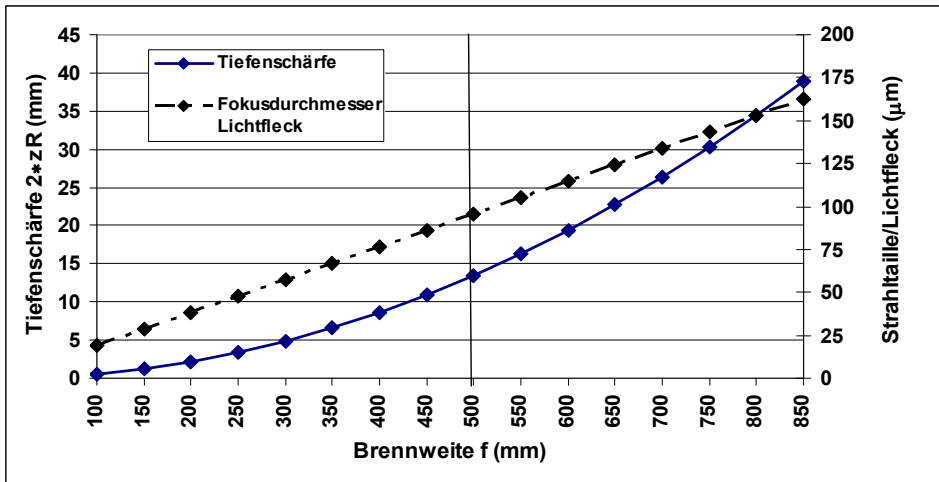


Abbildung 15: Verhältnis von Tiefenschärfe und Lichtfleck in Abhängigkeit von der Brennweite

Bei gebrochenen oder gestemten Baustoffproben mit rauher Oberfläche muß diese Länge größer als die Rautiefe bleiben, um die Fokusstrahlleistung auf die Probeoberfläche zu übertragen. Die Wahl des Durchmessers der Strahlentaille in Abhängigkeit von der Brennweite z_f hat sich im wesentlichen an 2 Kriterien (Abbildung 15) zu orientieren: zum einen muß eine stabile und stetig reproduzierbare Plasmaerzeugung auf der Festkörperoberfläche gewährt sein; zum anderen sind bei hohen örtlichen Leistungsdichten Luftdurchbrüche (air breakdown bzw. laserinduzierter Gasdurchbruch) vor dem Auftreffen auf der Probe zu vermeiden. Hinweise zum air breakdown finden sich bei Brysch [BRY1]: die Schwellenintensität der Plasmazündung in Luftatmosphäre ist von der chemischen Zusammensetzung des umgebenden Gasgemisches, der Dichte schwebender Partikelteilchen (Staubanteil) im Fokalvolumen und auch vom Atmosphärendruck abhängig.

Beide Grenzkriterien lassen sich unter normaler Luftatmosphäre für die mittlere Leistungsdichte I_B der Strahlentaille wie folgt formulieren:

- Kriterium 1: Erzeugung eines Plasmas mit spektroskopisch auswertbarer Lichtstrahlung $I_{B(\text{CEM})} > 10^{10} \text{ [W/cm}^2\text{]}$
- Kriterium 2: Luftdurchbruch ab: $I_{B(\text{air})} > 10^{16} \text{ [W/cm}^2\text{]}$

Kriterium 1 leitet sich von Intensitätsuntersuchungen der Emissionslinien Na@819,5 nm, K@769,9 nm, Li@670,8 nm und Ca@643,9 nm ab, bei denen die Pulsenergie variiert wurde (Abbildung 17).

Um die Zündung des Plasmas in Abhängigkeit der Laserleistung und damit der Strahlintensität zu ermitteln, fand ein Beschuß einer Zementsteinoberfläche unter veränderter Pulsenergie bei unveränderter Pulslänge von 7 ns statt. Die einhergehende spektroskopische Auswertung der

Emissionsintensitäten von Kalium, Natrium wurde in der SZP 808 nm, die von Lithium und Calcium in der SZP 630 nm vorgenommen (Abbildung 16). Das Kriterium für ein auswertbares Plasmaleuchten muß somit immer in Abhängigkeit zur spezifisches Atomlinie betrachtet werden.

Bereits bei einer Pulsenergie von 70 bis 80 mJ konnten erste Plasmazündungen festgestellt werden, deren spektroskopische Auswertung jedoch aufgrund kaum ausgeprägter Nutzsignale verhindert wird. Bei etwa 100 mJ Pulsenergie stabilisiert sich die normierte Intensität (Signal/Untergrund, vergl. Kapitel 3.4.3) der leichten Alkalimetalle Lithium und Natrium. Durch die Steigerung der Pulsenergie auf 130 mJ konsolidieren sich auch die normierten Intensitäten der Elemente Kalium und Kalzium.

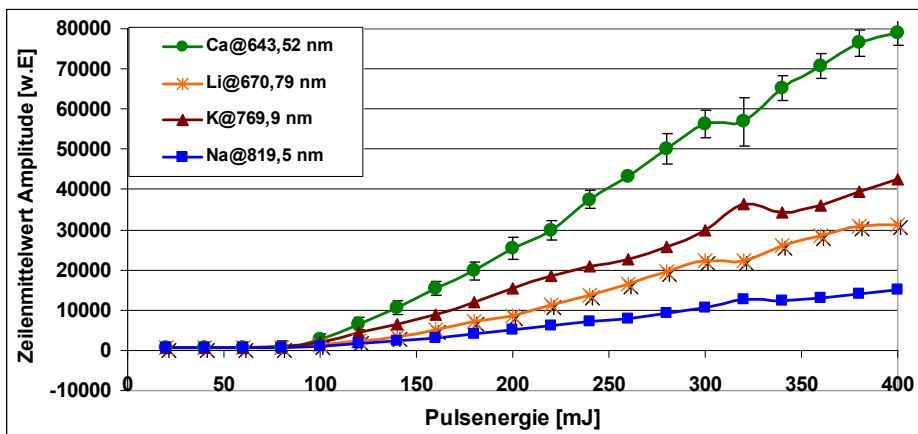


Abbildung 16: Entwicklung der Intensität anhand der Amplitude verschiedener Emissionslinien in Abhängigkeit von der Pulsenergie auf einer Zementsteinprobe CEM III/B (Alka 8 nach Tabelle 9)

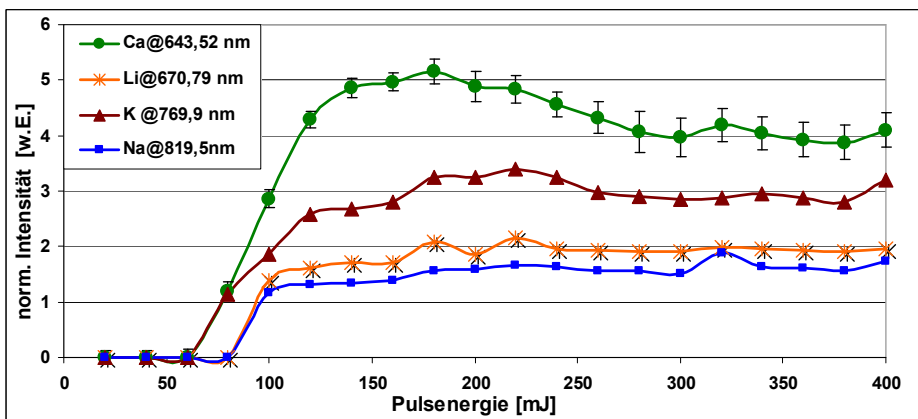


Abbildung 17: Normierte Emissionsintensität (Peak/Untergrund) in Abhängigkeit zur Pulsenergie

3.2.3 Energetische Absorption und Ablation

Trifft der fokussierte Laserstrahl mit der gemittelten Intensität I_{Strahl} auf die Oberfläche des Feststoffes, so werden davon die jeweiligen Anteile $A \cdot I$ absorbiert; $R \cdot I$ reflektiert und $T \cdot I$ transmittiert:

$$I_{\text{Strahl,gesamt}} = I \cdot (A + R + T) \quad \text{dabei gilt: } A + R + T = 1 \quad (14)$$

Die auftreffende Lichtenergie wird in einem so kurzen Zeitraum absorbiert, daß sich die Anregung nicht über den Festkörper verteilen kann, sondern vielmehr nur im Bestrahlungsgebiet explosionsartig in Wärme umwandelt. Durch die plötzlich ansteigende Temperatur und die Plasmaausdehnung entsteht eine sekundäre Schockwelle, die bei ihrem Vordringen in den Feststoff zu einer akustischen Druckwelle gedämpft wird und zur Erosion des Materials führt.

Es gilt somit den absorbierten Anteil anzuheben, um ein intensives Plasma, eine vermehrte Bevölkerung angeregter energetischer Niveaus und die daraus resultierende Steigerung der Emission zu erreichen. Das wellenlängenabhängige Absorptionsvermögen von trockenem Beton kann aus einschlägigen Tabellenwerken mit etwa 55% bei $\lambda = 1000 \text{ nm}$ bestimmt werden. Die Transmissionsanteile sind vernachlässigbar, während die Reflektion den verbliebenen energetischen Differenzanteil von 45% einnimmt.

Aus der Leistungsdichte läßt sich der auf einen Partikel wirkende Lichtdruck vereinfacht ableiten:

$$P(\phi) = \frac{(1 + \gamma_R) \cdot I_{\text{Strahl}}}{c} \quad (15)$$

γ_R = Reflektivität ($\gamma_R(\text{Beton}) \approx 0,45$)

c = Lichtgeschwindigkeit

Strahlintensität und Lichtdruck stehen in linearer Beziehung zueinander, wobei letzterer allein von den optischen Eigenschaften des Feststoffes abhängig ist.

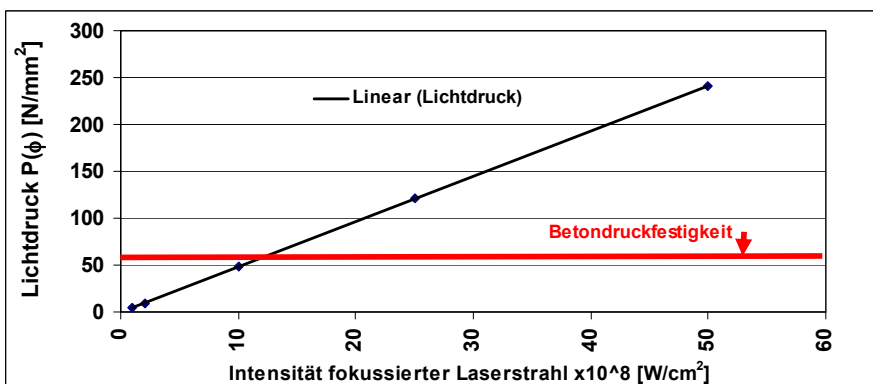


Abbildung 18: Lichtdruck in Abhängigkeit der Strahlintensität bei $\gamma_A(\text{Beton}) = 0,45$

Bereits bei einer eingestrahlten Intensität von 10^8 (W/cm²) erreicht der Lichtdruck die Größe gebräuchlicher einaxialer Betondruckfestigkeiten von $f_c=50$ N/mm²(Abbildung 18).

Die durch den Strahl zugeführte Wärme breitet sich in der Zeit $t_{PULS}=7$ ns in einem Betonkörper mit der Temperaturleitfähigkeit $a=0,54 \cdot 10^6$ m²/s bis zu einer maximalen Tiefe von

$$\delta = \sqrt{a * t_{PULS}} = 61,5 \text{ nm} \quad \text{aus.} \quad (16)$$

Die je Puls erreichte Ablationstiefe z_A muß sich aber oberhalb dieses Wertes befinden, da das Abströmen des geheizten Plasmas neben der Schock- und Stoßwelle auch lokal ein starkes Temperaturgefälle bewirkt. Aufgrund seiner Trägheit folgt das nicht verdampfte Material der explosiven Plasmaausdehnung und zerbricht. Dieser Umstand erzeugt eine zusätzliche Partikelablösung; Mikro- und Nanopartikel werden herausschleudert und führen zu einer deutlichen Feinstaubentwicklung.

Berechnungsmodelle zur numerischen Bestimmung der Ablationsmenge und –tiefe gehen von mindestens zwei experimentell zu bestimmenden Parametern aus und gestalten sich aufgrund einiger abstrakter Annahmen vielschichtig. Daher wurde der experimentelle Weg gewählt, um die tatsächliche Ablationsrate bei Zementstein und Zementmörtel sowie den Einfluß eventueller Kraterbildung auf die Intensität feststellen zu können. Auf Rückstellproben eines Zementsteins CEM III (ALKA 7, Tabelle 9) erfolgten von 2 bis 100 und auf einer Mörtelprobe (Alka M4, Tabelle 9) 2 bis 20 örtlich feste Plasmazündungen, um die Entwicklung der Emissionsintensität in der Einstellung SZP 808nm und den Materialverlust im sich ausbildenden Krater zu messen (Abbildung 20). Mit dem konfokalen Laser-Rastermikroskop sowie dem Auflichtmikroskop konnten die Ablationstiefen und –strukturen bestimmt werden (Abbildung 19).

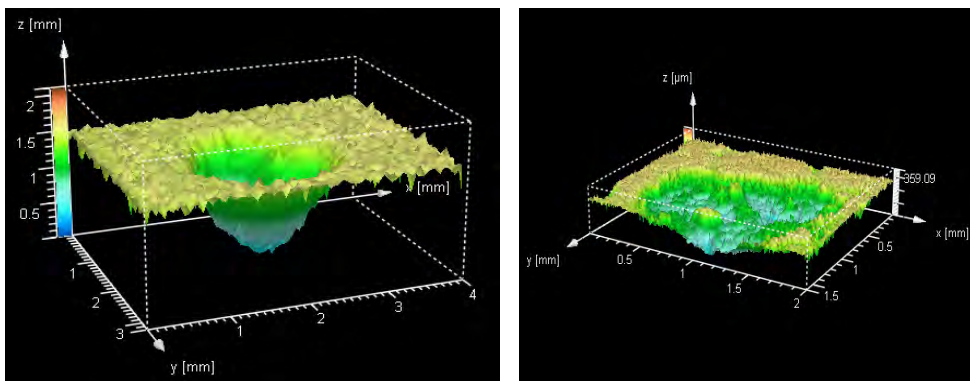


Abbildung 19: Aufnahme der Ablationstiefe und Kratermorphologie mit konfokaler Lasermikroskopie nach 100 Plasmazündungen auf Zementstein CEM III/A (links) und 14 Plasmen auf Mörtel (rechts)

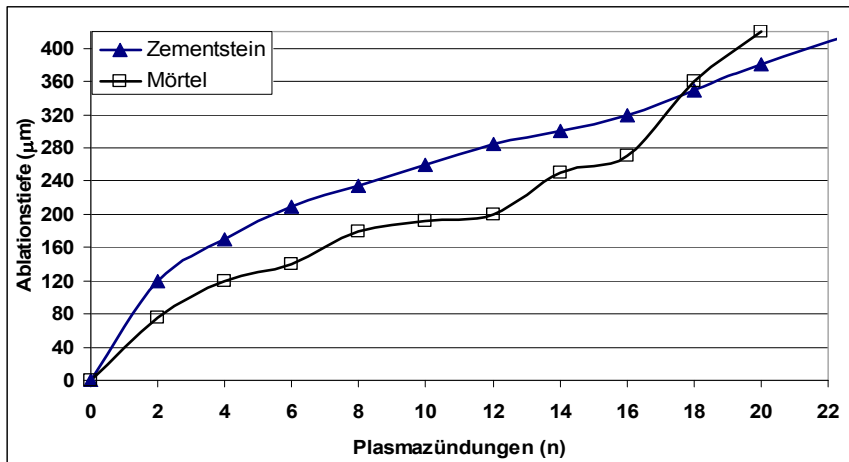


Abbildung 20: Über konfokaler Lasermikroskopie bestimmte Ablationstiefen bei Zementstein CEM III/A (Alka 7) und Mörtel (Alka M4)

Die Größe des je Puls ablatierten Zementsteinmaterials beträgt in den ersten beiden Zündungen ca. 60 µm Tiefe/Zündung, bei zunehmender Tiefe des Kraters fällt die Ablation auf Mittelwerte von 15 bis 25 µm Tiefe /Zündung. Ursache hierfür sind die weiteren, vom Plasma benetzten Flächenanteile, die daraus resultierende höhere Absorption und Verdampfung sowie der abgelagerte Partikelanteil in der Kratermulde. Der erwärmten Kraterumgebung wird überdies durch Verdunstung Wasser entzogen.

Bei der Mörtelprobe tritt anfänglich eine geringere Ablation als bei reinen Zementstein ein (Abbildung 20). Die Ablationswerte wachsen jedoch bei steigender Zahl der Plasmazündungen an. Offensichtlich wird der Verbund zwischen Gesteinskörnung und Zementmatrix erschüttert und vorgeschädigt. Zudem ist ein stärkeres Verdampfen der porösen Zementmatrix gegenüber den eingebetteten Quarzkörnern zu beobachten (Abbildung 23). Bei fortgeschrittener Anzahl der gezündeten Plasmen und Zertrümmerung des Mikrogefüges lassen sich Ablationsraten von über 50 µm/Zündung erzielen.

Das vom expandierten Plasma bestrahlte Gebiet, der Brennfleck, ist deutlich größer als der numerisch berechnete Lichtfleck des fokussierten Laserstrahls (Abbildung 10). Demgegenüber bildet der Durchmesser des Ablationskraters eine weitere Größe, welche die wirksame Ausdehnung der Zertrümmerung beschreibt. Die ersten Plasmazündungen erzielen bei Zementstein als auch Zementmörtel einen Durchmesser von ca. 1,2 bis 1,5 mm, der sich bei zunehmender Tiefe auf bis zu 2,5 mm steigert.

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 21/22) verdeutlichen, daß durch die hohen Plasmatemperaturen die mineralogischen Strukturen an den Kraterwänden geschmolzen werden.

Bei der Verdampfung von inhomogenen Betonstrukturen war festzustellen, daß im Fokus des Plasmas sowohl die Zementmatrix als auch alle Fraktionen der Gesteinskörnung fast gleichförmig verdampft wurden. An den Kraterrändern bildete sich hingegen aufgrund der verminderten Temperaturen, der Anhäufung nicht verdampfter Partikel und der Grenzfläche Umgebungsatmosphäre die erwartete Separation der Gesteinskörnung heraus.

Diese Versuche zeigten ferner, daß für Verdampfungs- und Ablationsmengen zwischen dem Plasmakern und der Korona erhebliche Unterschiede bestehen.

Im Gegensatz zur Gesteinskörnung gelangt im Brennfleck mehr Zementmatrix zur Verdampfung. Die Anteile der im Fokus verdampften Gesteinsanteile hängen wiederum von ihrer Partikelgröße und ihrer Tiefenlage ab.

In der Plasmakorona und am Kraterrand verbleiben fest eingebundene Gesteinspartikel ab einer Größe von etwa 200 µm bestehen (Abbildung 23). Hier prägt die akustische Schockwelle den Grad der Zertrümmerung und Ablösung.

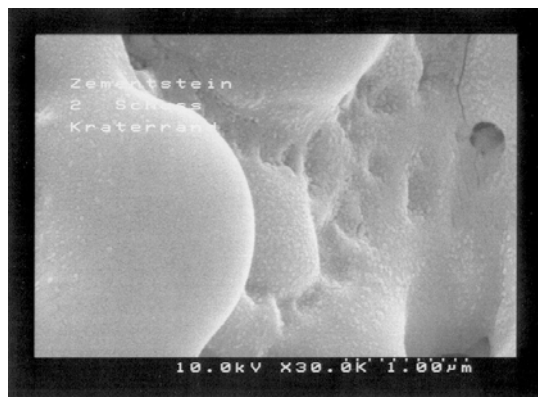


Abbildung 21: Aufnahme der geschmolzenen Strukturen am Kraterrand mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM)

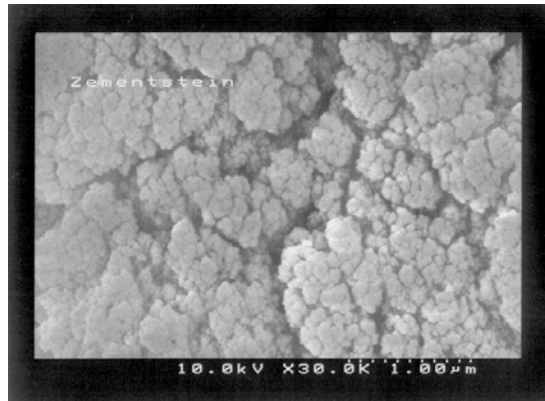


Abbildung 22: Demgegenüber REM-Aufnahme einer unbehandelten, geschnittenen Zementsteinoberfläche

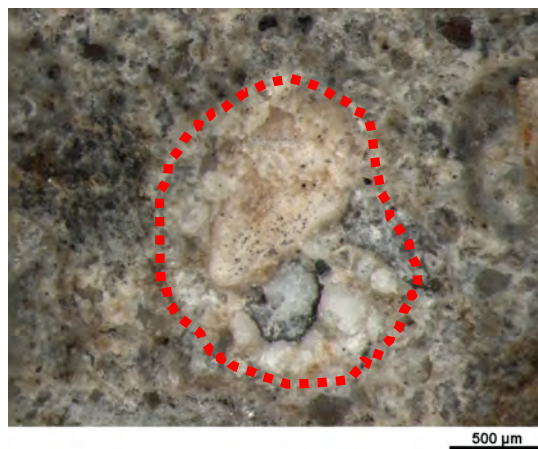


Abbildung 23: Auflicht-mikroskopische Betrachtung eines Kraters; Mörtel (M4) nach 16 Plasmazündungen

3.3 Spektroskopisches Nachweissystem

3.3.1 Spektrograph und Detektor

Der für die Messungen verwendete Gitterspektrograph vom Typ ARC SpectraPro-150 beruht auf dem „Czerny Turner“ Prinzip (Abbildung 24). Die emittierte Lichtstrahlung des Plasmas gelangt über den eingekoppelten optischen Lichtleiter zum spaltförmigen Lichteintritt.

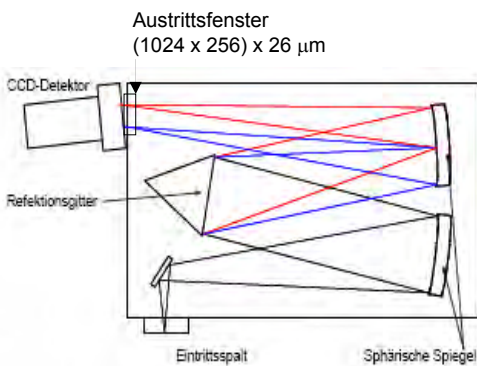
Der Spektrograph verwendet zur Beugung und Auffächerung des eintreffenden Lichtsignals ein Reflektionsgitter. Der erfaßbare Wellenlängenbereich ist hierbei abhängig von der spektralen Dispersion des Gitters.

Bei dem vorwiegend verwendeten Gitter mit 1200 Linien/mm wird ein Wellenlängenausschnitt von von $\Delta\lambda$ etwa 70 nm bei einer Abweichung von $\pm 0,25$ nm gleichzeitig erfaßt. Für den Wechsel in einen anderen zu beobachtenden Spektrenabschnitt muß das Gitter über einen Schrittmotor verfahren werden.

Zur Entfaltung überlagernder Linien könnte allerdings das Erfordernis bestehen, ein enggestufteres Gitter (beispielhaft 2400 Linien/mm) einzusetzen. Exemplarisch sei auf die Überlagerung der Fe-Linie 838,77 nm zur unauffällig ausgeprägten Cl-Linie bei 837 nm verwiesen (Abbildung 31).

Die wichtigsten Eigenschaften des Spektrographen und der Kamera sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Um den Effekt einer Wellenlängenverdopplung (Mehrfachabbildung) auszuschließen, wurde vor der Einkoppelung des Lichtleiters, an der Spülkammer des Heliumgases, ein Kantenfilter installiert. Bei den Spektrenmessungen im Bereich 550 bis 980 nm übernahm der Absorbanzfilter < 550 nm diese Aufgabe.



Parameter	Werte
Brennweite [mm]	150
Bildfeld [mm]	10x25
Detektierbarer Spektralbereich [nm]	jeweils 70
CCD-Kamera	CCD Andor; gekoppelt
Auflösung [Pixel]	Vertikal: 256 Horizontal: 1024
Bildpunkt-/Pixelfläche [µm]	26x26
Kühlung CCD-Einheit	-20°C
Datenformat	ASCII; SIF

Abbildung 24: Prinzip nach Czerny-Turner

Tabelle 3: Eigenschaften des verwendeten Spektrographen und Detektors

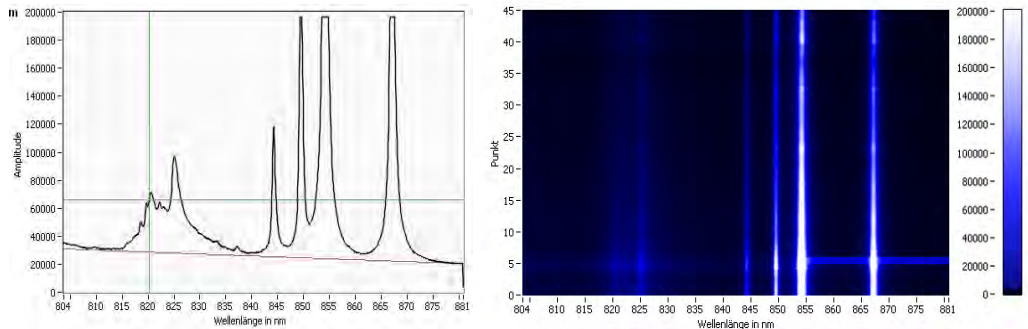


Abbildung 25: Überführung der spektralen Darstellung der von der CCD gemessenen Lichtenergien (rechts) in eine spektrale Diagrammauswertung (links) im Bereich 804 nm bis 881nm (42 farbcodierte Spektren)

Das dispergierte Licht am Austrittsfenster des Spektrographen fällt in eine direkt angeschlossene CCD (*Charge Coupled Device*) Kamera vom Typ Andor-Idus DV420A-OE. Die einfallenden Photonen übertragen durch den inneren photoelektrischen Effekt ihre Energien auf die Elektronen der Speicherzelle. Die dadurch freigesetzten Elektronen werden in den Potentialsenken der Pixel gesammelt; wobei deren Anzahl in Proportion zu der Zahl der einfallenden Photonen steht. Es erfolgt periodisch die Auslesung der aus solchen freien Elektronen gespeicherten Ladungspakete. Die Detektions- oder Ausleserate (readout rate) von 33,3; 50 oder 100 kHz bezieht sich auf die digitale/analoge Wandlung und beschreibt die daran gekoppelte Empfindlichkeit (Anzahl der beanspruchten Elektronen); jedoch in fast allen der nachfolgenden Messungen verblieb die Ausleserate konstant bei 33,3 kHz.

Die CCD-Chips formen das Licht in analoge elektrische Signale um, die mit Hilfe eines Umsetzers digital und zusätzlich verstärkt als Videosignal ausgegeben werden.

Die Transformation der horizontalen Pixelpositionen in die entsprechenden Wellenlängen ist aufgrund einer linearen Beziehung möglich und konnte durch eine Wellenlängenkalibrierung herbeigeführt werden (Abbildung 26). Proben mit bekannter Zusammensetzung dienen dabei zur Identifikation ausgeprägter Emissionslinien. Das gemessene Spektrum läßt sich nun grafisch in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellen.

Für Messungen, in denen komplexe Spektren über den gesamten sichtbaren Bereich zu erfassen waren, wurde zudem zeitweilig das Echelle Spektrometer ESA 3000 mit einem Wellenlängenbereich von 200 bis 780 nm eingesetzt. Nähere Angaben sind aus dem Anhang, Tafel 4, zu entnehmen.

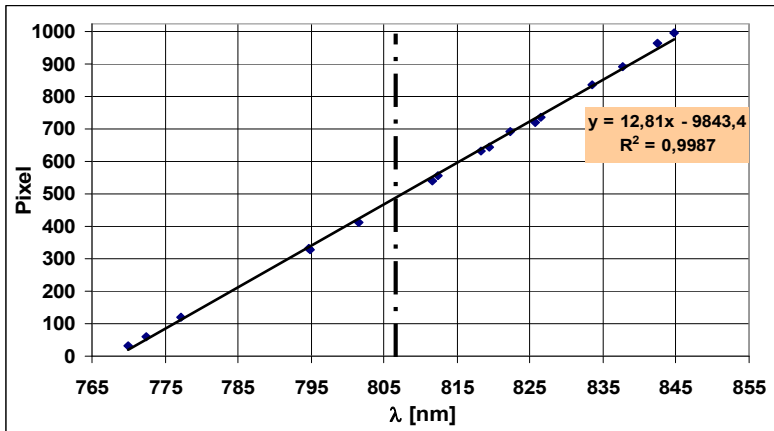


Abbildung 26: Umformen der horizontalen Pixelpositionen in äquivalente Wellenlängen am Beispiel der Spektrograph-Zentralposition SPZ 808nm

3.3.2 Puls- und Meßzyklen

Die Unterscheidung der charakteristischen Elementlinien von der Kontinuumsstrahlung entwickelt sich zeitabhängig. Nach Yun [YUN1] dominierte bei seinen Messungen im Zeitraum bis 250 ns die thermische Untergrundstrahlung, während danach die Emissionslinien deutlicher gegenüber dem Untergrund hervortreten. Der emittierende Prozeß geht einher mit der Expansion und der Abkühlung des Plasmas. Mueller et al. [MUE1] zeigten durch zeitaufgelöste Betrachtungen anhand der Emissionslinie Si@288,2 nm, daß bei CCD-Detektoren in der Zeit von 0-0,5 µs die Untergrundstrahlung überwiegt, während die spezifischen Emissionssignale ab 0,5 bis 3 µs hervortreten.

Anders als bei den zeitaufgelösten Untersuchungen von Weritz et al. [WER2] wurde für die nachstehenden Versuche eine nicht zeitaufgelöste Meßmethode benutzt, in der über eine Meßzeit der Kamera (Exposure Time) im Zeitraum von 0,2 bis 50000 µs nach Pulsabgabe der charakteristische Lichteinfall auszuwerten war. Darüber hinaus verblieb die Kamera weiter geöffnet; der dann folgende Lichteinfall wurde jedoch nicht meßtechnisch erfaßt.

Aus der Repititionsrate des Lasers von 10 Hz resultiert eine Pulsfolge im Abstand von 100 ms. Der Laser triggert mit einem TTL-Signal das CCD-Kamerasystem.

Über den Steuerrechner erreichen zusätzlich Triggersignale den Laser zur Pulsabgabe als auch den Positioniertisch zur Kopplung der Verfahrbefehle in Übereinstimmung mit den Laserpulsen. Der Laserstrahl befindet sich in fixierter Position, während die Probe über die Verfahrachsen

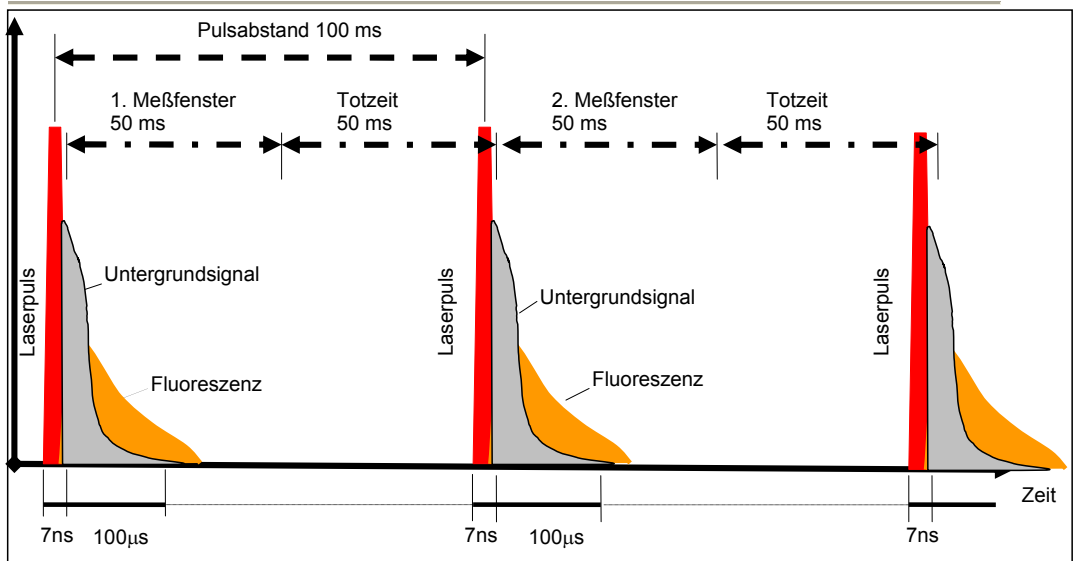


Abbildung 27: Prinzipdarstellung des zeitlichen Ablaufs bei gepulstem Laserbetrieb (Monopuls)

bewegt wird. Dadurch entsteht ein nacheinander zeilenförmiges Scannen der Probenoberfläche. Je Zeile werden 129 Pulse/Plasmen in 43 Einzelspektren erfasst und ausgewertet (Abbildung 28). Somit fallen 3 Meßfenster nach Abbildung 27 in eine spektroskopische Auswertung.

Da aufgrund der thermischen Beanspruchung und des Verschmierens von Feinstpartikeln während des Trennvorgangs der Probenkörper Beeinflussungen an den Oberflächen zu erwarten waren, wurde die erste Spur des Laserbeschusses zur Reinigung und Freilegung der Schnittflächen verwendet. Die 2. bis 4. Meßspur dienten nun zur Detektion der Elementverteilung.

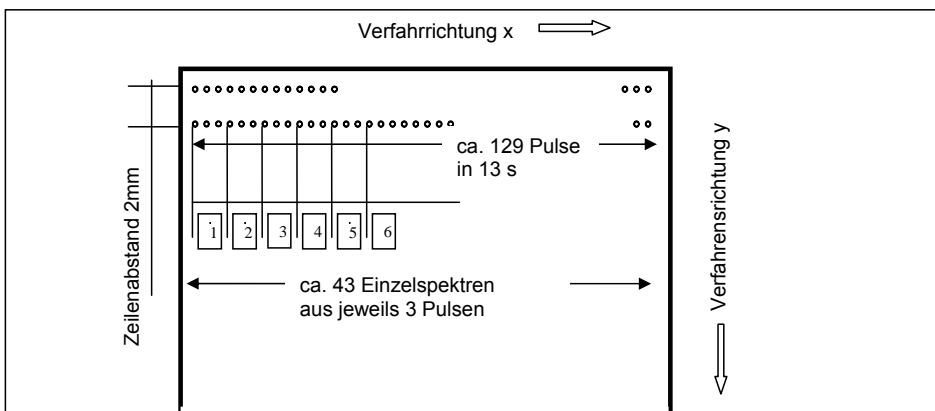


Abbildung 28: Verhältnis zwischen Pulsrate, spektraler Erfassung sowie Zeilen- und Spaltenabstand

Nach der Meßdatenerfassung durch die CCD-Kamera erfolgt die Weitergabe an die Auswerterroutine über das serielle Bussystem USB (Abbildung 29). Die Signalwandlung und -analyse durch die kameraspezifische Software *SOLIS* liefert binäre Daten, die in einer labviewbasierten Softwareroutine die gemessenen Intensitäten bezogen auf die Pixel-Koordinaten zur grafischen Darstellung von Spektren verarbeitet (Abbildung 30).

Dadurch können über die spektralen Intensitäten sowohl qualitativ bildgebende Darstellungen der Elementhäufigkeiten als auch, bei Normierung der Signale und Kalibrierung, eine Verarbeitung in quantitative Angaben vorgenommen werden.

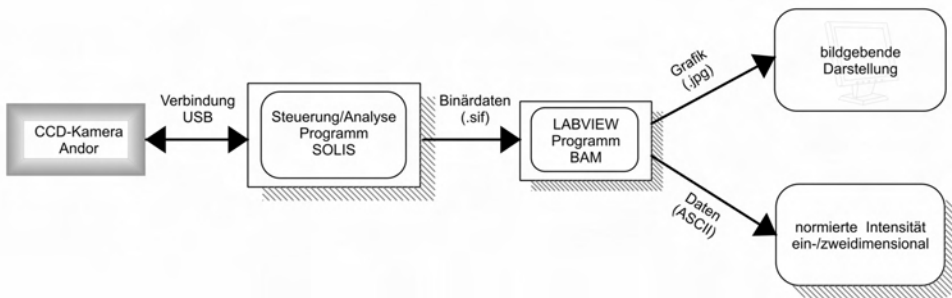


Abbildung 29: Schema der Signal- und Datenverarbeitung

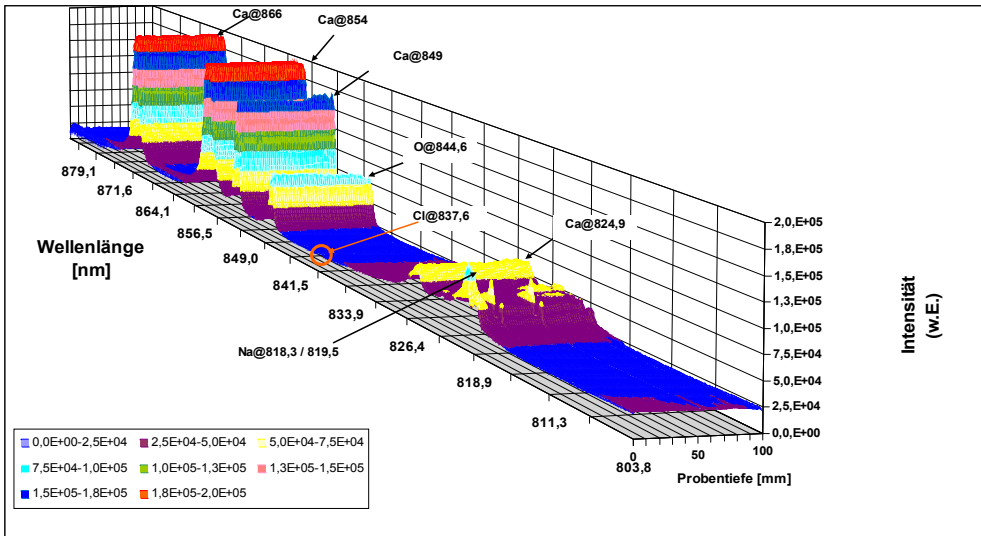


Abbildung 30: Verteilung der Linienintensitäten im Spektrum 841 nm bei Zementstein CEM II/A- (Alka 6.3)

3.4 Qualitative und quantitative Auswertung

3.4.1 Elementspezifische Spektrenauswahl

Die Elementidentifikation anhand der elementtypischen Emissionslinien liefern Datenbanken wie die *NIST Atomic Spectra Database* [RAL1] oder einschlägige chemische Nachschlagewerke. Hierauf sei nicht näher eingegangen.

Für die Messung der Signalintensitäten des Plasmaslichts fanden die Spektrallinien der Tabelle 4 Verwendung. Diese Emissionslinien waren nach mehreren Aspekten auszuwählen:

- Die Empfindlichkeit der Linien muß auf die Bandbreite von charakteristischen Elementgehalten im Festkörper abgestimmt sein. Hier gaben eine möglich Übersteuerung im Spektrum bzw. ein zu geringes Signal-Rausch-Verhältnis die oberen und unteren Grenzen vor.
- Es galt im Zuge effizienter Messfolgen, Spektrenausschnitte $\Delta\lambda \leq 70$ nm mit einer hohen Auswahl an geeigneten Spektrallinien zu finden, um mit einer Meßserie hinreichend viele interessierende Elemente zu erfassen. Dafür wurden drei Spektrograph-Zentralpositionen (630nm/ 808nm/ 913nm) eingeführt (Abbildung 32-34).
- Bei einer hohen Teilchendichte der Atome wird die emittierte Strahlung in den äußeren Bereichen des Plasmas reabsorbiert, da dort niedrigere Temperaturen vorherrschen (höhere Besetzung des Grundzustandes). Die Absorption ist im Zentrum der Linie am stärksten und führt zu einem lokalen Minimum. Die Folge ist eine Abnahme der Empfindlichkeit. Dieser Effekt der Selbstabsorption ist bei Spektrallinien vorherrschend, deren Anregung vom Grundzustand $E_i = 0$ (Tabelle 4) erfolgt.
- Die Beeinflussung durch dominante, unmittelbar benachbarte Emissionslinien war auszuschließen bzw. zu reduzieren. Diese Vorgabe konnte bei verschiedenen Elementlinien nur bedingt eingehalten werden.

Zumindest im Falle der Chlorlinie $\text{Cl}@837,6$ nm und der Schwefellinie $\text{S}@921,3$ nm überschneidet sich die zuletzt genannte Forderung mit dem Umstand, daß nur diese Linien als hinreichend ausgeprägt im sichtbaren Bereich zu Verfügung stehen. Die Messungen von Intensitäten dieser mit Abstand intensivsten Chlorlinie im NIR-Bereich wurden durch die dicht neben liegende Eisenlinie $\text{Fe}@838,8$ nm (Abbildung 31) beeinflusst. Die verwendeten Zemente in den Versuchen wiesen Fe-Gehalte von max. 1,8 M% auf, die noch keine signifikante Beeinflussung der Linie $\text{Cl}@837,6$ nm bewirkten. Die Trennung zwischen Bewehrung und eisenhaltigen Gesteinskörnungen im Mörtel und Beton sowie der chlorbelasteten Zementmatrix stellt sich einerseits bei verschiedenen Meßaufgaben als analytisch vorteilhaft dar, andererseits kann sich eine zu geringe gitterabhängige Auflösung des Spektrographen als nachteilig erweisen. Die Eisenlinie $\text{Fe}@838,8$ nm ist jedoch aufgrund ihrer Unempfindlichkeit bei geringen Gehalten erst ab Fe-Gehalten ≥ 15 M% zur Detektion einsetzbar.

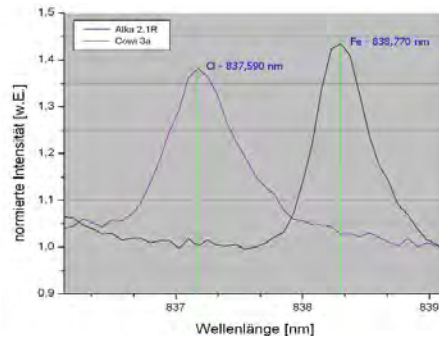


Abbildung 31: Cl- und Fe-Emissionslinien im Wellenlängenbereich 837 bis 839 nm anhand zweier Proben: Zementstein CEM I (Alka 2.3, Tabelle 9) und einer Praxisprobe Betonstahl (COWI 3a)

Die gewählten Emissionslinien bilden eine weitgehende Annäherung zwischen den genannten Anforderungen. Für die quantitative Überprüfung des Prozeßgases wurde die He-Linie 667,8 nm eingeführt. Die Linien S@921,3 nm und Cl@837,6 nm waren bereits durch [WER1] und [WIL1] bekannt, jedoch erfolgten beide Untersuchungen mit einem anderen Detektor.

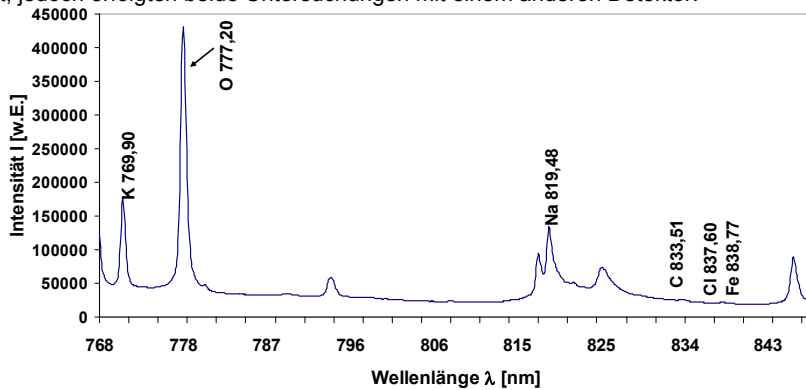


Abbildung 32: Emissionslinien im Spektrum um die Spektrograph-Zentralposition SZP@808 nm

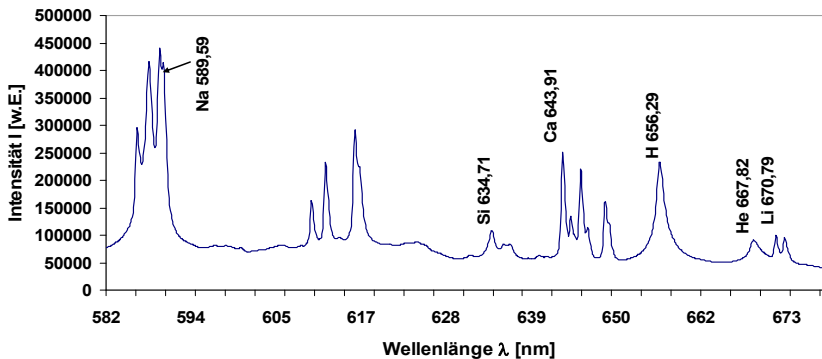


Abbildung 33: Charakteristisches Spektrum einer Zementsteinoberfläche mit NaCl; SZP@630 nm,

Für Natrium lagen keine grundlegenden Referenzen vor; deshalb wurden zwei Linien unterschiedlicher Empfindlichkeiten ausgewählt.

Fabre et al. [FAB1] hatte Messungen von Lithiumgehalten im ppm-Bereich auf synthetischen Gläsern und Silikatmineralien im identischen Spektrum vorgenommen. Hier existierten Ansätze zur Kalibrierung und den Leistungsmerkmalen.

Element	Emissionslinie λ_0 [nm]	Zentrale Spektrograph-Position [nm]	Kalibrierfunktion	1. Ionisierungsenergie [eV]	betrachtete Übergänge*	
					tieferer Zustand E_i [cm^{-1}]*	angeregter Zustand E_k [cm^{-1}]*
Na	819,482	808	Abbildung 44	5,1391	16.973	29.172
	589,592	630	Abbildung 44		0	16.956
K	769,896	808	Abbildung 42	4,3407	0	12.985
Li	670,791	630	Abbildung 41	5,3917	0	14.903
Mg	880,676	913	Abbildung 43	7,6462	35.051	46.403
	643,907	630	Abbildung 46		20.371	35.896
Ca	825,667	808	-	6,1132	-	-
	849,802	ESA**	-		13.650	25.414
	854,209	ESA**	-		13.710	25.414
H	656,285	630	-	13,5984	82.259	97.492
	777,194	808	-		73.768	86.631
O	844,676	ESA**	-	13,6181	76.794	88.630
	833,515	808	-		61.981	73.973
Si	634,710	630	-	8,1517	65.500	81.251
Cl	837,594	808	Abbildung 45	12,9676	71.958	83.894
Fe	838,777	808	-	7,870	17.550	29.469
S	921,286	913	nach [WER1]	10,36	52.623	63.475
He	667,815	630	-	24,5874	171.134	186.104
C	247,856	ESA**	-	11,260	21.648	61.981

Tabelle 4: Übersicht über die beobachteten Spektrallinien

* (Quelle: NIST- Atomic Spectra Database [RAL1]) ** Messungen mit dem Echelle Spektrograph (Anhang)

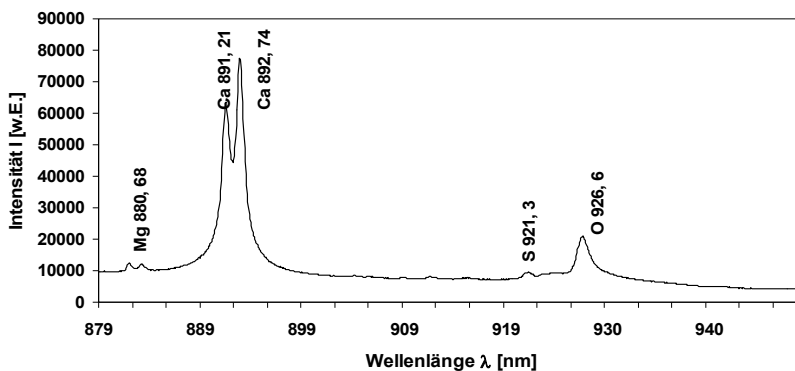


Abbildung 34: Emissionslinien im Spektrum SPZ@913 nm,

3.4.2 Normierung

Die reproduzierbare Erfassung der Emissionsintensität bedingt eine normierte Auswertung der Spektrallinien und des betrachtenden Spektrums. Die auszuwertenden Eigenschaften einer Spektrallinie beschreiben im wesentlichen drei Randgrößen: die Kontinuumstrahlendichte (Untergrundrauschen), die Peakamplitude $\max. I_x$ bei vorgegebener spezifischer Emissionslinie und die Form (mathematische Funktion) des Linienprofils (Abbildung 35).

Für die normierte Überführung in einen analytischen Elementgehalt stehen in der Spektroskopie die Auswertungen der Signalinformation bezüglich:

- der Fläche unter dem Linienprofil oder
- des Peaks bzw. der Amplitude bei λ_0

zur Verfügung. Beide Herangehensweisen benötigen jedoch zur Extraktion des Nutzsignals den Abzug des Untergrundsignals.

Die Flächenauswertung unter dem Linienprofil ist mit den für spektrale Auswertungen bekannten Effekten behaftet. Doppler-Verbreiterungen, die Heisenbergsche Unschärferelation, Effekte der Druckverbreiterung und Einflüsse elektrischer oder magnetischer Felder verändern die Funktionsfläche gegenüber der natürlichen Linienbreite. Dennoch liefert die mathematische Modellierung des Linienprofils als Gaußfunktion eine durchaus stabile Auswertform.

Bei gering ausgeprägten, unauffälligen Linien, beispielhaft $\text{Cl@}837,6 \text{ nm}$ ergaben sich allerdings Schwierigkeiten aufgrund nicht hinreichender Unterscheidungsmerkmale beim numerischen Fitten.

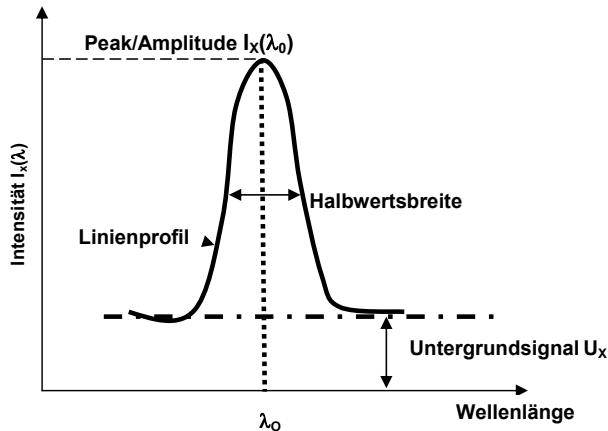


Abbildung 35: Beschreibung der Auswertegrößen an der Spektrallinie

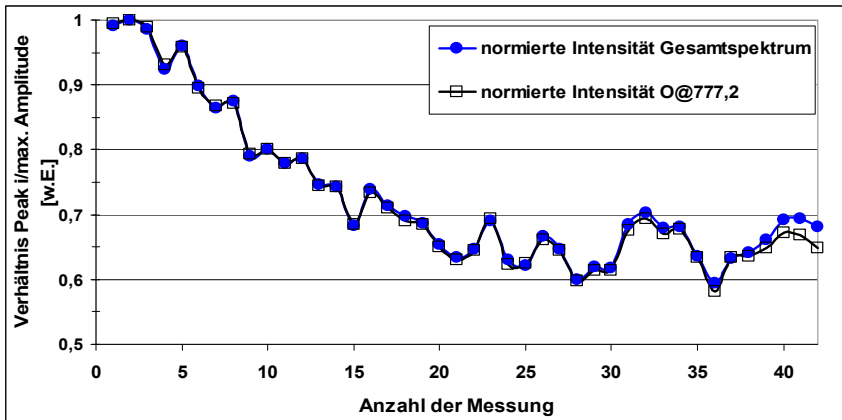


Abbildung 36: Übereinstimmung des normierten Gesamtspektrums SZP 808nm und der normierten Sauerstofflinie O@777,2 nm anhand der jeweiligen Verhältnisse von Einzelpeaks zum jeweiligen Maximalwert der Amplitude (Probe: Zementstein)

Alternativ hierzu stellte sich auch ein direkter Zusammenhang mit der Peakamplitude $I_x(\lambda_o)$ und der Feststoffkonzentration des jeweiligen Elements $w(i)$ heraus. Vorteilhaft erwies sich diese Auswertung insbesondere im Hinblick auf die Auswertung gering ausgeprägter Linien.

Dieser Auswertansatz soll nun die Grundlage für die weiteren Betrachtungen bilden.

Beide Auswertverfahren zeigen ebenfalls übereinstimmende Ergebnisse im Hinblick auf das Eindringen von gelösten Elementen in Zementstein (Abbildung 37), wobei der Bezug zur Massenkonzentration methodenabhängig durch charakteristische Kalibrierungen herzustellen ist.

Die im nächsten Kapitel behandelte Normierung der Peakamplitude zum Untergrundsignal schafft die Voraussetzungen, daß die individuell abweichenden Empfindlichkeiten der Emissionslinien konvergent transformiert und auf einen Bezug abgestellt werden.

Grundlegend ist bei der Gesamtintensität eines Spektrums von einer Abhängigkeit zum Untergrundniveau auszugehen. Dieser Umstand wirkt sich, bei gleichbleibender Stoffmenge, identisch auf die Intensitäten der einzelnen Emissionslinien aus.

Die Gültigkeit einer solchen Beziehung kann an den gleichförmigen Veränderungen des normierten Gesamtspektrums bei SZP@808 nm und der normierten, charakteristischen Emissionslinie O@777,2 nm (Abbildung 36) bewiesen werden.

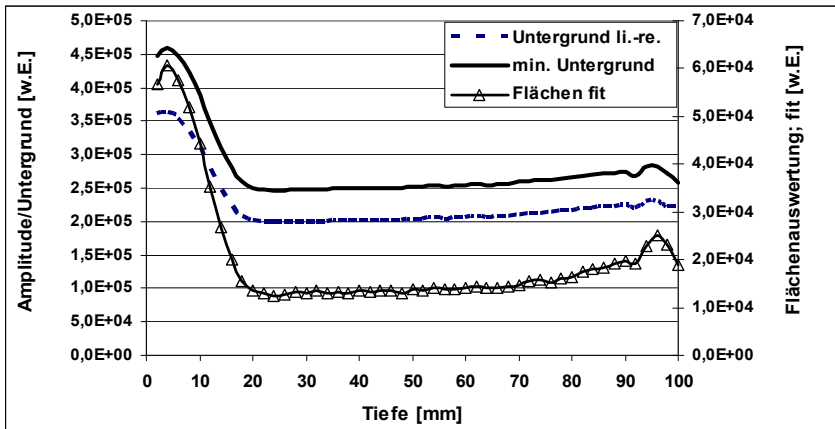


Abbildung 37: Vergleich zwischen Flächenauswertung und Peakamplitude/Untergrund anhand von Na@819,5 nm auf Zementstein CEM I (Alka 3.3, Tabelle 9)

3.4.3 Signal-Untergrund Verhältnis

Jeder, durch Messungen ermittelte Intensitätswert beinhaltet zwei entscheidende Komponenten: die interessierende Information, vorzugsweise das spezifische Intensitätssignal in seinem spektralen Umfeld, sowie eine Veränderung dieser Signale aus anderen emittierenden Ereignissen, die zusammengefaßt als Untergrund bezeichnet werden. Die Untergrundsignale bestehen zum einen aus chemisch-physikalische Vorgängen, hauptsächlich der thermischen Kontinuumsstrahlung infolge der Bremsstrahlung aus dem Plasma, zum anderen durch das instrumentelle Rauschen des spektroskopischen Nachweissystems. Die normierte Signalverarbeitung zielt darauf ab, das Intensitätssignal dem Untergrundsignal gegenüber zu stellen.

Als Normierungskriterium wird das Signal-Untergrund-Verhältnis (SUV) eingeführt. Das Signal-Untergrund-Verhältnis sei nun das Verhältnis der Höhe des Gesamtsignals I_x (Peakamplitude) zur Höhe des störenden Untergrundsignals U_i (Strahlung und Rauschen):

$$\text{normierte Intensität} = SUV = \frac{I_x}{U_i} \quad (17)$$

Ein Verfahren zur Eliminierung des Untergrundsignals durch Vergleich zweier oder mehrerer Emissionslinien eines Spektrums, von denen eine den gesuchten Analyten darstellt und die anderen Linien die Referenzen zum Abzug des Untergrunds, ist bereits in [WER1] angewandt worden.

Demgegenüber existiert ein anderer Weg, durch numerische Ausgleichsfunktionen den Untergrund abzubilden. Für die Bestimmung des Untergrundsignals im jeweiligen Spektrum soll dabei gelten, daß der Untergrund einer linearen Funktion angenähert wird.

An den minimalen Untergrundwerten der linken und rechten Spektrumsgrenzen wird eine Funktion 1. Grades gefittet (Abbildung 38). Eventuelle Anstiege der so ermittelten Untergrundfunktion über das auszuwertende Spektrum finden damit Berücksichtigung.

Allgemein gilt, daß der sichere Nachweis eines Signals jedoch problematisch wird, wenn das Signal/Untergrund-Verhältnis kleiner als 2 wird. Bei Problemfällen (nichtlinearer Untergrund, Doppelpeaks, Anhebung des gesamten Spektrums durch nicht ausreichend entfaltete Linien usw.) können wesentliche Unterschiede auftreten, so daß nur eine individuelle Begutachtung des Untergrundsignals zu geeigneten Ergebnissen führt. Dies wurde bei der Emissionslinie $\text{Cl@}837,6 \text{ nm}$ durch spezifische Betrachtung der Umkehrpunkte gelöst.

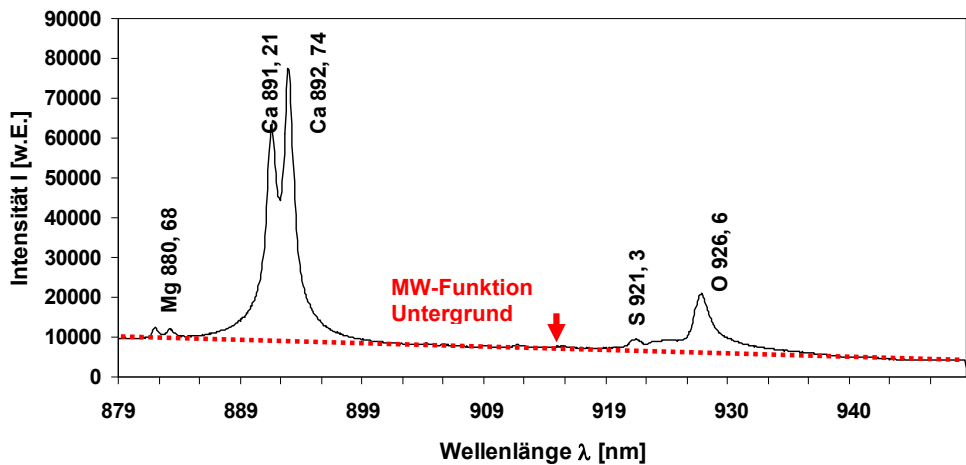


Abbildung 38: Darstellung der Funktion 1. Grades für die Höhe des Untergrundsignals am Beispiel des Spektrums bei 913 nm

3.4.4 Kalibrierung

Atomspektroskopische Methoden sind Relativmethoden, daher muß durch eine Kalibrierung der Zusammenhang zwischen der Analytkonzentration und dem Meßsignal ermittelt werden. Hierfür dienen für die zu untersuchenden Elemente separat hergestellte Kalibrierproben aus Zementstein (Alka 4, Tabelle 9). Diese Proben enthielten einen zuvor bestimmten sowie teils direkt zugemischten Elementanteil. Unter der Annahme einer relativen Gleichverteilung im Probenstoff und unter vorheriger Bestimmung von elementspezifischen Ausgangsgehalten im Zement unterzogen sich diese Proben parallel naßchemischen Elementuntersuchungen.

Die abgestuften Kalibrierproben mit bekannter Konzentration führen zu element- und stoffspezifischen Kalibrierfunktionen in der allgemeinen Form

$$I_x = E * w_x + b \quad (18)$$

Die Kalibrierfunktionen 1. Grades gelten in einem linear-dynamischen Arbeitsbereich. Die qualitative Erfassung zu niedriger Konzentrationen ist durch die Nachweisgrenze (NWG), die quantitative Bestimmung hingegen durch die Bestimmungsgrenze (BG) beschränkt. Innerhalb des linearen Arbeitsbereiches beschreibt die Steigung der Funktion die Empfindlichkeit E . Verläßt die Funktion den linearen Arbeitsbereich aufgrund zu hoher Konzentrationen, so geht diese in einen verflachenden, nicht linearen Sättigungsbereich über (Abbildung 39). Die Gründe liegen vorwiegend in der Übersteuerung im spektroskopischen Nachweissystem.

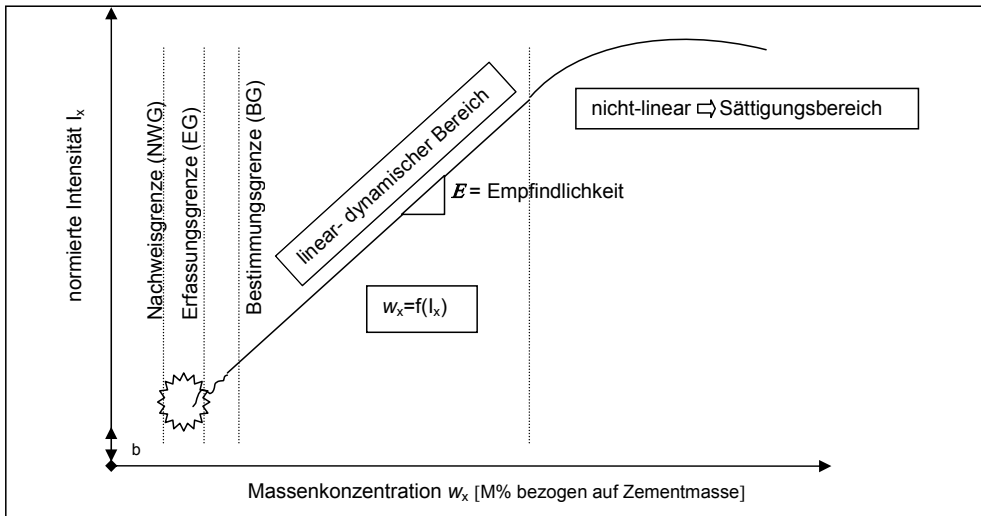


Abbildung 39: Leistungsmerkmale und Abschnitte der Kalibrierfunktion

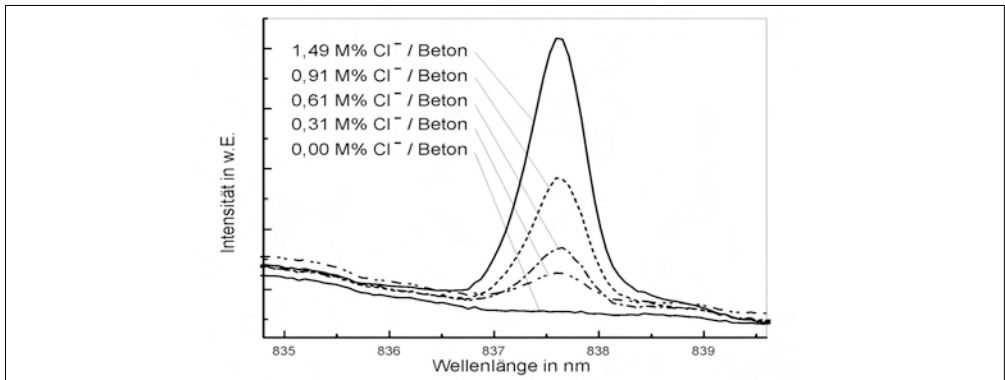


Abbildung 40: Intensität der Spektrallinie Cl@837,6 nm im Verhältnis zum Chlorgehalt des Betons aus [WIL1]

Die Konstante b steht in Abhängigkeit zu den Meßbedingungen und wird durch verschiedene Parameter bestimmt. So sind hierin beispielhaft unterschiedliche Absorptions- und Verdampfungseigenschaften der Oberfläche, die Partikelemission sowie Abweichungen in der Normierung und der Heliumatmosphäre repräsentiert.

In den Messungen mußte die Konstante iterativ für jeden Meßzyklus anhand von Referenzwerten ermittelt werden. Insofern stellt sich in den nachstehenden Kalibrierfunktionen jeweils die bei den Kalibrierproben gegebene Konstante dar.

Für Chlor, Kalzium und Schwefel waren bereits Kalibrierfunktionen aus vorhergehenden Veröffentlichungen [WIL1] und [WER1] bekannt (Abbildung 40), jedoch entstanden diese unter Verwendung eines anderen Spektrometers (*OMA IV, EG&G*). Die Kalibrierfunktionen konnten also nicht auf die aktuelle Versuchsserie übertragen werden.

Die durchgeführte Kalibrierung ermittelt als Zielwert den Elementgehalt bezogen auf die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Zementmasse (M%/CEM). Differente Feuchtigkeitsgehalte wurden dadurch eliminiert.

Die Kalibrierproben erhielten zur Abstufung der Gehalte die nach Tabelle 5 aufgeführten Salze als Beimischung in das Anmachwasser.

LiCl bekam - trotz der gesundheitlichen Bedenken den Vorzug gegenüber LiOH und LiNO₃, da aufgrund der geringen relativen Atommasse von Lithium erhöhte Chlorwerte in den Proben erreicht werden konnten.

Der linear-dynamischer Arbeitsbereich von Lithium stellt sich durch zwei Funktionen unterschiedlicher Empfindlichkeit dar. Lithium zeigte in den Untersuchungen schon bei etwa 0,45 M% einen Funktionsübergang in eine schwächer ansteigende Funktion (Abbildung 41).

3 Charakterisierung des Meßsystems

Element	Emissionslinie [nm]	Salz/ Beimischung	erreichter Massebereich [M%/Zementmasse]	spezifischer Grundgehalt des Zements [M%/Zementmasse]	Element- Zements
Li	670,791	LiCl	0,10 bis 1,5	nicht ausgewiesen	
Na	589,592 819,482	NaCl	0,21 bis 2,5		0,215
K	769,896	KCl	0,42 bis 2,3		0,423
Mg	880,676	MgCl ₂ *6H ₂ O	1,50 bis 2,1		0,905
H	656,285	H ₂ O - Feuchtigkeit	4 bis 15		keine Angaben
Cl	837,594	wie Li/K/Na/Mg	0 bis 7,2		keine Angaben

Tabelle 5: Übersicht über die Ausgangsdaten der Kalibrierproben

Dieser Effekt stimmt mit den Untersuchungsergebnissen von Fabre et al. [FAB1] überein. Auch die Steigungsverhältnisse beider Funktionen konnten in den angegebenen Größenordnungen und im Verhältnis zueinander bestätigt werden.

Die Nachweisgrenze ist durch den natürlichen Lithiumgehalt (≤ 23 mg/kg) der Ausgangszemente gegeben, wobei bereits hier ein deutliches Nutzsignal vorherrschte. Naßchemische Analysen im Druckaufschluß lieferten einige Li-Ausgangsgehalte der verwendeten Zemente (Tabelle 9).

Kalium hingegen unterliegt meßbaren Eigenschwankungen in der betrachteten Emissionslinie (Abbildung 42). Es gestaltete es sich jedoch unproblematisch, dem berechneten Massewert einen äquivalenten Intensitätswert zuzuordnen. Bei ca. 2,3 M% verliert die Kalibrierfunktion den Bereich der Linearität und geht in die Sättigung über. Da der spezifische Kaliumgrundgehalt in den gewählten Zementen höher als der Natriumgehalt ausfiel, konnte auch im Bereich unterhalb der bindemittleigenen Gehalte, in Zonen der Auslaugung, ein kalibrierter Bezug gefunden werden.

Magnesium zeigte sich von allen untersuchten Elementen in seiner analytischen Zuordnung am stabilsten. Auch die Ausgangsgehalte in den verwendeten Zementen korrelierten sehr gut im Gültigkeitsbereich der Funktion. Da die Linie eine geringe Intensitätsausprägung ausweist, war bei der Auswertung eine sorgfältige Untergrundbestimmung erforderlich. Erst ab etwa 6 M% verläßt die Emissionslinie den Arbeitsbereich (Abbildung 43). Insofern konnten übliche Magnesiumgehalte der Ausgangszemente mit der ermittelten Funktion erfaßt werden.

Für die analytische Bestimmung von Natrium wurde die, in diesem spektroskopischen System empfindliche Linie Na@589,6 nm und die stabilere Linie Na@819,5 nm kalibriert. Bei der im Bindemittel auftretenden Bandbreite der Natriumgehalte von bis zu 0,65 M% konnte in den Kalibrierversuchen die Eignung der Emissionslinie Na@589,6 nm nachgewiesen werden. Diese Linie erwies sich allerdings in den Serienmessungen bei Gehalten oberhalb 0,3 M% als stark

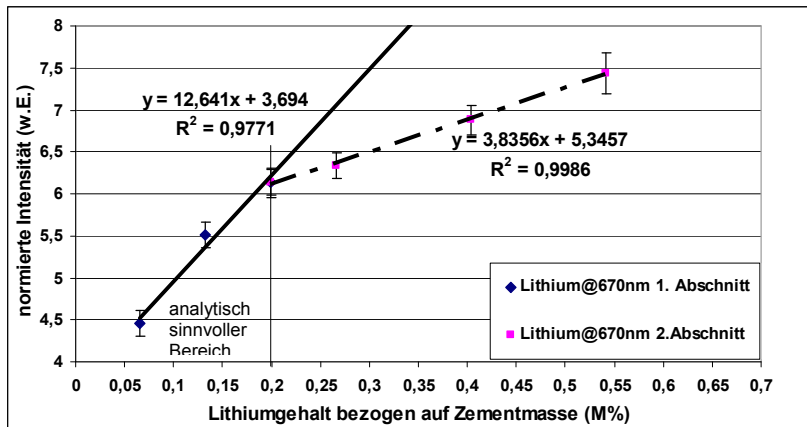


Abbildung 41: Abgestufte Kalibrierfunktionen Li@670,8 nm für Zementstein

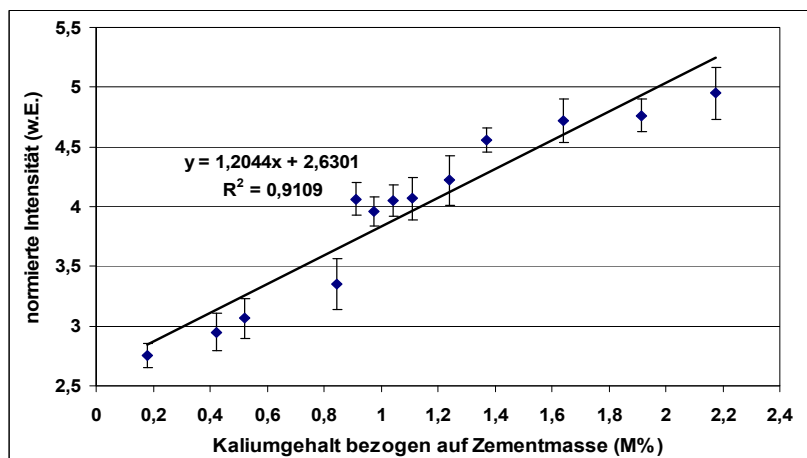


Abbildung 42: Kalibrierfunktion der Emissionslinie K@769,9 nm

streuend, so daß die auswertbaren Ergebnisse der Linie 819,5 nm zuzuweisen sind (Abbildung 44). Dieser Umstand wird der zuvor beschriebenen Selbstabsorption bei hohen Na-Gehalten im verdampften Volumen und einer Anregung aus dem Grundzustand $E_i = 0 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Die Linie ist daher nur bei niedrigen Na-Gehalten $w(\text{Na}) \leq 0,25 \text{ M\%}$ zu nutzen.

Aus den Funktionsgleichungen für die Umrechnung der Intensitäten beider Na-Emissionslinien läßt sich die Charakteristik ableiten, daß diese bei ca. $w(\text{Na}) = 0,65 \text{ M\%}$ einen Funktionssprung aufweisen. Der Abschnitt für die niedrigen Gehalte besitzt stärkere Anstiege als der (zweite) Abschnitt für mittlere und hohe Gehalte.

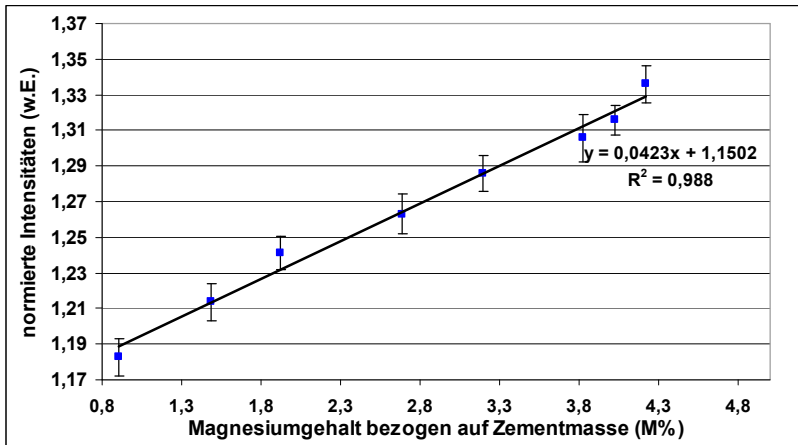


Abbildung 43: Kalibrierfunktion Magnesium Mg@880,7 nm

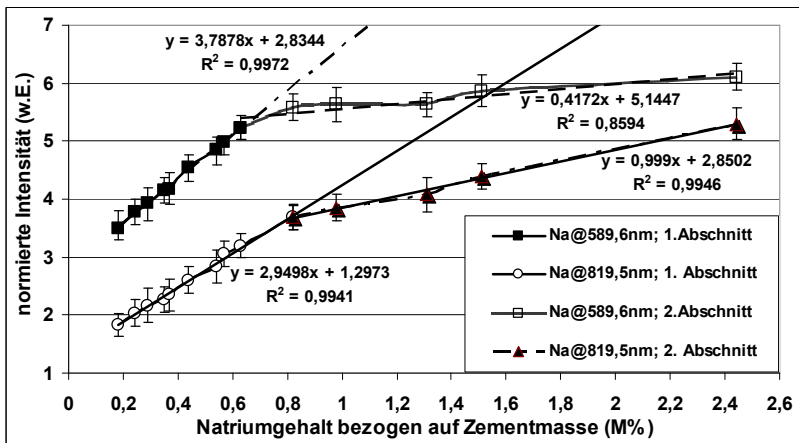


Abbildung 44: Natrium - Kalibrierfunktion für die Emissionslinien Na@589,6 nm und Na@819,5 nm

Die Chlorlinie Cl@837,6 nm bleibt trotz Einsatz des Prozeßgases Helium in der Steigung der Kalibrierfunktion unempfindlich (Abbildung 45). Geringe Veränderungen in der normierten Intensität bewirken beträchtliche Zuwächse in der Elementmenge. Daher waren konstante, reproduzierbare Meßbedingungen unerlässlich.

Im unteren Funktionsabschnitt, unterhalb des nach Regelwerken korrosionsauslösenden Chloridgehalts von 0,4 bzw. 0,5 M%, konnten in den Serienmessungen auch Konzentrationen ab $w(\text{Cl})=0,1$ M% sicher detektiert werden. Dieser Umstand führte zu den in Tabelle 6 angegebenen Leistungsmerkmalen.

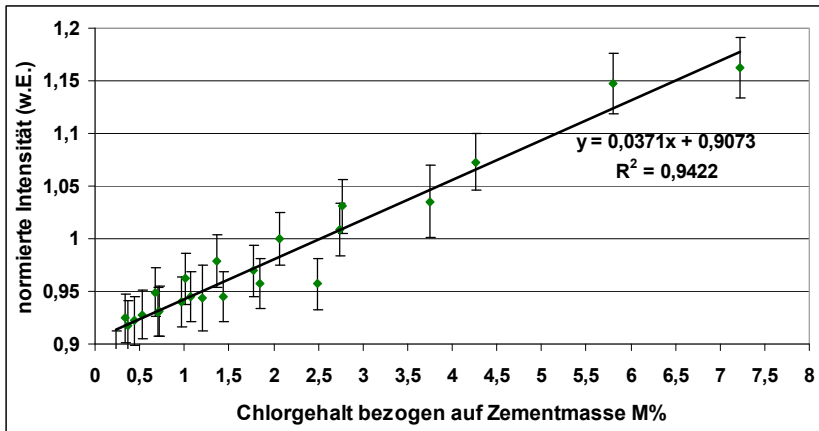


Abbildung 45: Kalibrierfunktion Cl@837,6 nm für Zementstein

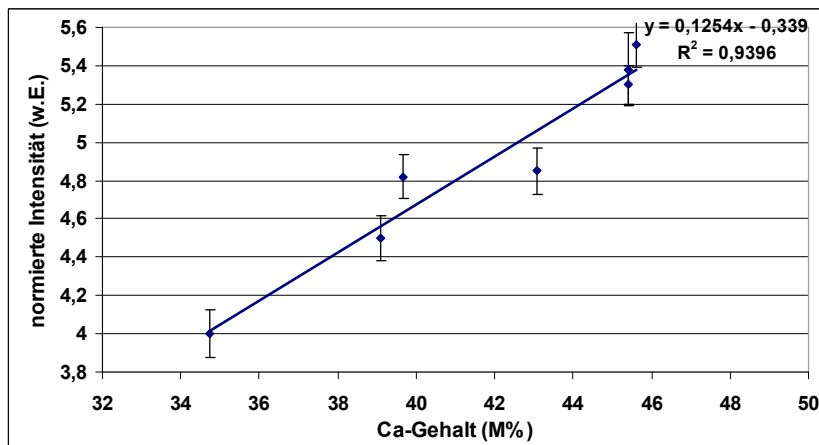


Abbildung 46: Kalibrierfunktion Ca@643,9 nm für Zementstein

Die Kalziumlinie bei 643,9 nm wurde ausschließlich über die CaO-Gehalte der verwendeten Zemente kalibriert. Die Emissionslinie ist trotz der hohen Ausgangsgehalte geeignet, die elementspezifischen Veränderungen mit hinreichender Empfindlichkeit zu erfassen (Abbildung 46). Zukünftig sollte diese Funktion in den angrenzenden oberen und unteren Abschnitt durch weitere Kalibrierungen vervollständigt werden.

3.4.5 Leistungsmerkmale und Fehlerstatistik

Spektroskopischen Detektoren reagieren gleichfalls empfindlich auf Veränderungen der Meßbedingungen. Differenzen in der Laserleistung, Oberflächeneigenschaften der Probe, atmosphärische Umgebungsbedingungen und Abweichungen in der Lichteinkopplung zum Spektrograph und Kamera üben bereits Einfluß auf die Intensitätsauswertung aus, ohne das wechselnde Analytgehalte vorliegen.

Daher existieren statistische Schwankungen zwischen den Einzelmessungen, die einer genaueren Betrachtung unterzogen werden sollen. Grobe und systematische Fehler sind von der Betrachtung ausgenommen.

Im Gegensatz zu [MUE1] und [WER2], die eine Standardabweichungen auf die Bose-Einstein Statistik des CCD-Detektors beziehen, sollen an dieser Stelle die Leistungsmerkmale der zuvor gefundenen Kalibrierfunktionen analysiert werden.

Es sei eine statistische Sicherheit in spektroskopischer Hinsicht in der Art vorausgesetzt, daß sich die je Zeiteinheit registrierte Photonenzahl im Detektor hinreichend groß und somit sich die Zufälligkeiten verursachte Unsicherheit hinreichend klein verhält.

Mit Hilfe der absoluten Standardabweichung (Unsicherheit) σ als einfache numerische Transformation der Varianz v lassen sich die gesuchten Leistungsmerkmale berechnen:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i v_i}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (19)$$

Emissionslinie	w_{NWG} [M%]	w_{EG} [M%]	w_{BG} [M%]	gewählter Ansatz
Na@819,48	0,023	0,046	0,07	numerisch
Na@589,59	keine Angabe, Emissionslinie zu starke Reabsorption			
K@769,90	0,036	0,072	0,11	numerisch
Li@670,79	0,01	0,02	0,03	numerisch
Mg@880,67	0,10	0,21	0,32	empirisch
Cl@837,59	0,08	0,16	0,25 (0,2)	empirisch
Ca@643,90	keine Angabe, da unterer Arbeitsbereich nicht bekannt			

Tabelle 6: Verfahrensgrenzen im Zementstein, bezogen auf die spezifischen Emissionslinien

Die Untersuchung von Leistungsmerkmalen der Emissionslinien fand unter nachstehenden Voraussetzungen statt:

- Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen sind bei der zementeigenen Elementgehalten nur indirekt aus den Kalibrierfunktionen zu entwickeln,
- Für die individuelle Bewertung der einzelnen Emissionslinie steht die Empfindlichkeit E zur Verfügung.
- Die Standardabweichung des Untergrundes wird durch die statistische Abweichung des Gesamtspektrums unbeeinflusster Proben ersetzt.

Die Nachweisgrenze NWG läßt sich wie folgt rechnerisch ermitteln:

$$w_{NWG} = 1,2 * t_S * \frac{\sigma_{spectrum}}{E(\lambda_0)} * \sqrt{1 + \frac{1}{n}} \quad (20)$$

t_S = einseitige Student t-Verteilung in Abhängigkeit vom Freiheitsgrad $n-1$
 $E(\lambda_0)$ = Empfindlichkeit der betrachteten Emissionslinie
 $\sigma_{spectrum}$ = Standardabweichung des Spektrums;
 n = Anzahl der Messdaten

Bei höherer Empfindlichkeit des spektroskopischen Systems sinkt die Nachweisgrenze; während diese demgegenüber bei hohen Standardabweichungen des Gesamtspektrums ansteigt.

In Anlehnung an *DIN 32645* entwickelt sich aus der NWG die Erfassungsgrenze EG, bei der ein Analyt mit der Wahrscheinlichkeit $P=95\%$ aufgespürt wird.

$$w_{EG} = 2 * w_{NWG} \quad (21)$$

Vereinfachend gegenüber *DIN 32645* soll ferner als Bestimmungsgrenze BG gelten:

$$w_{BG} = 3 * w_{NWG} \quad (22)$$

Diese Ansätze benachteiligen im außerordentlichen Umfang die gering ausgeprägten Atomlinien und entsprechen erst ab einer Empfindlichkeit von $E \geq 0,4$ bei verhältnismäßiger Standardabweichung den real vorgefundenen Leistungsmerkmalen.

Demzufolge bedurfte es für die empfindlichen Linien (Mg; Cl) einer gesonderten empirisch-statistischen Ermittlung, die auf Basis der vielfachen Meß- und Leerwerte aus den noch vorzustellenden Versuchen hervorging (Tabelle 6).

3.5 Steigerung des Intensitätssignals

3.5.1 Doppelpuls

Für die Steigerung der Emissionsintensität elementspezifischer Linien in Abhängigkeit von der Pulsleistung können mehrere Möglichkeiten genutzt werden:

- die Energiemenge wird in kürzerer Zeit übertragen (Pico- oder Femtosekundenbereich),
- der Lichtfleck in der Strahltaile wird stärker fokussiert; damit gleichzeitig die Probe im Brennfleck stärker aufgeheizt,
- es findet ein gepulster Laser mit höherer Ausgangsleistung Verwendung

Die Erhöhung der Pulsleistung liefert nur für wenige Emissionslinien eine Verbesserung der normierten Intensitäten (Abbildung 17). Aus einer stärkeren Fokussierung folgt eine höhere Energiedichte im Lichtfleck, aber auch eine Zunahme des Untergrundsignals durch thermische Strahlungsvorgänge.

Einer Verkürzung der Pulszeit sind dabei größte Fortschritte in Richtung einer höheren Ortsauflösung einzuräumen, da die verringerte Absorption in transversaler Richtung auch zu einem weniger ausgedehnten Brennfleck führt. Die so verminderte thermische Strahlung reduziert das Untergrundsignal.

Eine effektive Steigerung des Nutzsignals auf metallischen Oberflächen kann nach [SNE1] und [BRY1] durch Doppelpulse erzielt werden. Eine aufeinanderfolgende resonante Anregung mittels eines zweiten Laserpulses verlängert die Lebensdauer des Plasmas. Dabei bestehen die Möglichkeiten den Interpulsabstand Δt sowie die Energieverhältnisse der Pulse $E_1 : E_2$ zu variieren. Durch die Erzeugung eines ersten Plasmas entsteht aus Verbrennung von Luftanteilen in unmittelbarer Umgebung eine Mikroatmosphäre mit verminderten Druckverhältnissen (Niederdruckatmosphäre). Die Nachführung eines zweiten Anregungsimpulses trifft auf eine bereits bestehende Plasmawolke und führt zu einer deutlichen energetischen Erhöhung, da nach [BRY1] das Plasma eine Selbstfokussierung des zweiten Pulses bewirkt.

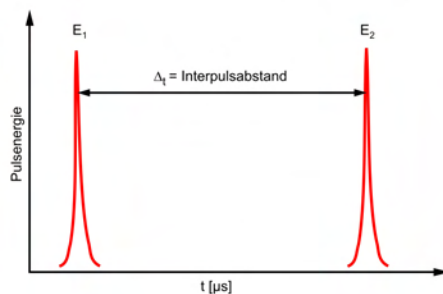


Abbildung 47: Doppelpulse gleicher Energieverhältnisse mit variablen Interpulsabstand

In den Versuchen sollten die Verhältnisse $E_1=E_2=\text{konst.}$ bei zeitlich äquidistanten Pulsen im μs -Bereich beibehalten werden. In zwei Meßserien wurden jeweils unterschiedliche Anregungsmodifikationen verwendet: bei der ersten Versuchsserie an einer PVC-U Probe (12,8 M% Cl) kamen 2 getriggerte Laser zum Einsatz, wobei ein Laser in einem Winkel von 90° zum direkten Laserkanal stand. Der Puls dieses Lasers wurde über Spiegel in die Strahlachse des anderen Lasers gelenkt. Die erste Versuchsserie fand unter 3 verschiedenen Atmosphären statt: Helium- bzw. Argonspülung als Prozeßgas sowie unter Luftatmosphäre.

In einer zweiten Versuchsserie konnten allein mit dem Laser des Demonstrators 1 (Anhang, Tafel 1) Doppelpulse auf einer Steinsalzprobe erzeugt werden.

Versuchsserie 1 wertete die Linien $\text{Cl}@837,6\text{ nm}$; $\text{O}@844,6\text{ nm}$ und $\text{Ca}@854,2\text{ nm}$ aus, während die Versuchsserie 2 durch $\text{Na}@819,5\text{ nm}$ erweitert wurde.

Bei der Gegenüberstellung beider Serien war für $\text{Cl}@837,6\text{ nm}$ festzustellen, daß bei Einzelpulsen (Interpulsabstand = 0 s) in Verbindung mit dem Prozeßgas Helium die wirksamsten Intensitätssteigerungen zu erreichen sind. Im Bereich $\Delta t=15\ \mu\text{s}$ ist zwar erneut eine Anhebung des normierten Signals zu registrieren; diese Erhöhung erreicht nicht die Intensität des Einzelpulses.

Unter Luft- und Argonatmosphäre liegt für diese Chlorlinie bei einem Interpulsabstand zwischen 5 und $20\ \mu\text{s}$ ein jeweiliges Maxima vor; damit stoßen diese Anhebungen aber nicht in die Intensitätsverbesserung einer Heliumatmosphäre vor.

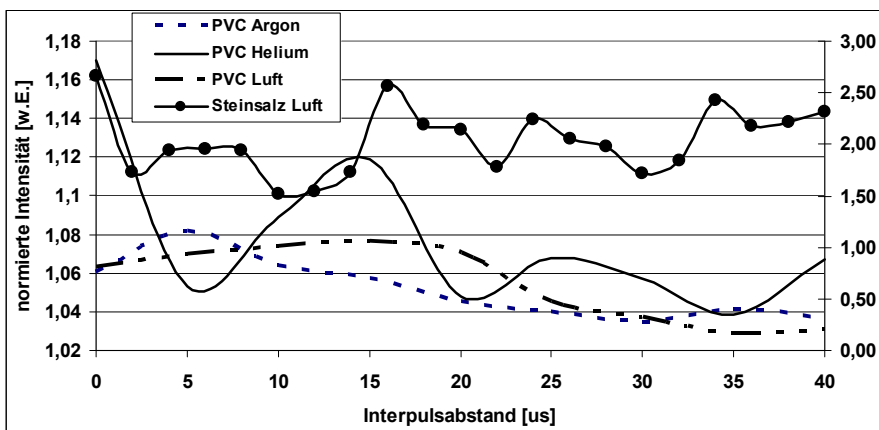


Abbildung 48: Intensitätsänderungen bei Doppelpulsanregung auf einer PVC-Probe unter Luftatmosphäre und mit Prozeßgas Ar in Abhängigkeit vom zeitlichen Interpulsabstand am Beispiel von $\text{Cl}@837,6\text{ nm}$; Vergleich mit Steinsalz unter Luft

Eine Summation der intensitätsverbessernden Effekte war allerdings bei Cl@837,6 nm trotz eines zusätzlichen Einsatzes von Argon gegenüber der Luftatmosphäre nicht zu beobachten (Abbildung 48).

Eine Steigerung der normierten Intensitäten war ebenfalls für die anderen beobachteten Spektrallinien auszuschließen. Teils konnte dieser Umstand in der labilen Beibehaltung der energetischen Verhältnisse beider Pulse in der Laseranregung begründet werden; jedoch war insgesamt aus den verwertbaren Meßergebnissen keine Steigerung des Nutzsignals für O@844,6 nm , Ca@854,2 nm und Na@819,5 nm abzuleiten.

Eine Ausnahme bildete in der zweiten Versuchsserie die Signalerhöhung für Cl@837,6 nm auf einer Steinsalzprobe unter Luftatmosphäre bei einem Interpulsabstand von $5 \mu\text{s}$ (Abbildung 49).

Künftige Untersuchungen sollten unter Variation der Energieverhältnisse E1 und E2 mit den Methoden

- Nachheizen des Plasmas durch den zweiten Puls oder
- Anregung der Oberfläche (Erwärmen/Absorption) durch den ersten Puls und Zünden des Plasmas durch 2. Puls

sowie durch Modifikation der Einstrahlrichtungen vorgenommen werden.

Dabei sind die Messungen unter Edelgasatmosphären zunächst zu separieren, um überlagernde Effekte auszuschließen zu können.

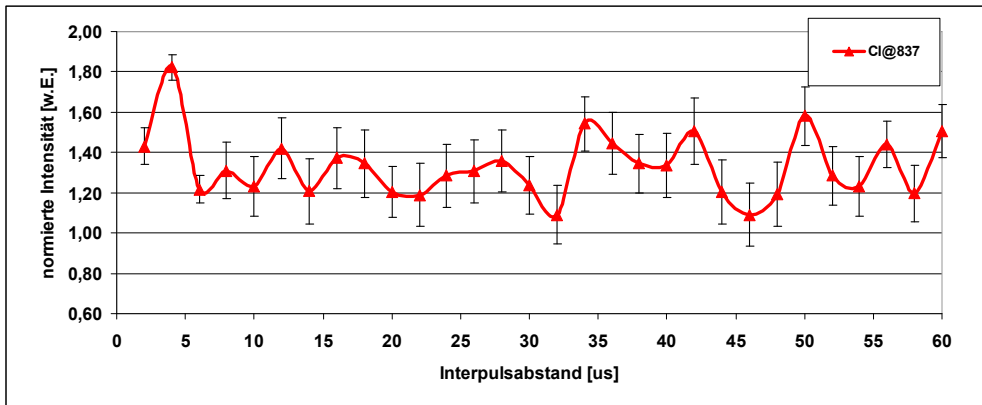


Abbildung 49: Intensitätsänderungen bei Doppelpulsanregung bei Cl@837,6 nm im Spektrum 808nm unter Luftatmosphäre (Steinsalzprobe ILT)

3.5.2 Prozeßgas

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Umgebungsatmosphäre beeinflussen die Intensität der emittierten Lichtstrahlung. Prozeß- oder Arbeitsgase wie Helium, Argon oder CO₂ heben verschiedene elementspezifische Spektrallinien gegenüber dem Untergrundrauschen hervor und verhindern zudem die Staubablagerung auf der optischen Faser.

Tabelle 7 verdeutlicht, daß unter Edelgaskonfiguration wesentlich höhere Diffusionskoeffizienten ungebundener Elektronen vorliegen. Im Umkehrschluß ist die Teilchenkollision unter Gasbedingungen erheblich vermindert. Wilsch et al. [WIL1] erzielten bei Messungen auf Betonproben unter He-Atmosphäre ohne Änderung des Umgebungsdrucks bereits eine deutliche Signalverstärkung der Emissionen aus der Chlorlinie Cl@837,6 nm. Diese Erkenntnisse und die nachstehenden Untersuchungen führten dazu, Helium als Prozeß- und Spülgas mit einem kontinuierlichen Durchfluß von 5 l/min in den Messungen einzusetzen.

Asimilis et al. [AS11] konnten darüber hinaus an PVC-Proben nachweisen, daß die verstärkende Emission dieser Chlorlinie unter He-Atmosphäre vom Druck des Spülgases abhängt. So ergab sich bei etwa 60 mbar ein Maximum, wobei die Funktion bei zunehmendem Gasdruck wiederum deutlich abfällt (Abb. 50).

Insbesondere gering ausgeprägte Emissionslinien können durch eine gasmanipulierte Atmosphäre höhere Peakintensitäten gegenüber einer Luftatmosphäre abbilden. Es lassen sich jedoch kaum Hinweise finden, ob Emissionslinien durch beeinflusste Gasatmosphären ihre Intensität verringern. Durch Versuche mit veränderten Prozeßgasvolumen unter Normaldruck, sollten die ausgewählten Emissionslinien einer näheren Betrachtung unterzogen werden.

Gas	D [cm ² /s]
Stickstoff	850
Luft	1200
Wasserstoff	1150
Helium	5500
Argon	8300

Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten ungebundener Elektronen in Gasen

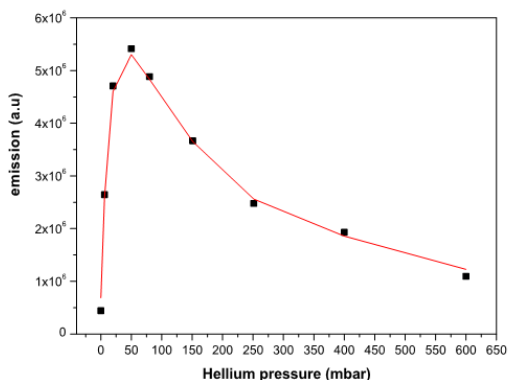


Abbildung 50: Emission der Cl@837,6 nm in Abhängigkeit vom He-Druck nach [AS11]

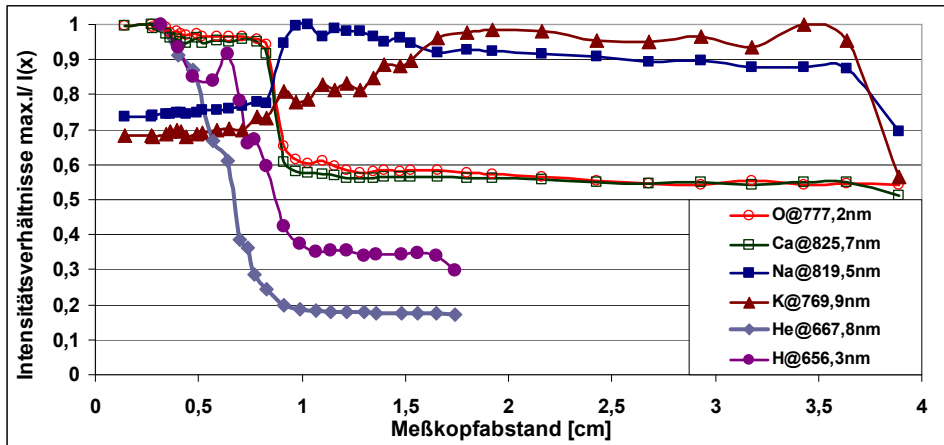


Abbildung 51: Linienintensitäten bei SZP 630 und 808nm in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probenoberfläche und Meßkopf; Zementstein CEM I (Alka 3, Tabelle 9)

Abbildung 51 veranschaulicht durch die Darstellung der Intensitätsverhältnisse $\max. I / I(x)$, daß bei einem Abstand der Probenoberfläche von etwa 6 bis 8 mm zum Meßkopf (Anhang, Tafel 2) ein Einbruch der Intensitäten in den vom Prozeßgas abhängigen Elementlinien O@777,2 nm; Ca@825,7 nm und H@656,3 nm zu beobachten ist. Die elementspezifischen Intensitätsauswirkungen äußern sich hierbei versetzt zur Funktion der He-Linie.

Verantwortlich ist ein offensichtlich stark nachlassender Einfluß der Prozeßgas-Atmosphäre, da in diesem Abstandsbereich nur noch ein relatives Intensitätsverhältnis $\max. I / I(x) \leq 0,5$ bei der Helium-Linie 667,8nm erreicht wird.

Demgegenüber steigen die Intensitätsverhältnisse der Linien Na@819,5 nm und K@769,9 nm bei nachlassendem He- und zunehmenden Lufteinfluß an. Die Edelgasatmosphäre besitzt demnach nicht allein intensitätssteigernden Charakter. Vielmehr konnten auch Emissionslinien ermittelt werden, bei denen eine dämpfende Wirkung eintritt.

Ergänzend dazu folgten Messungen der linienspezifischen Intensitäten in Abhängigkeit vom durchströmenden Gasvolumen (Abbildung 52). Während Ca@643,9 nm bereits bei einem Volumenstrom von $\geq 1,5$ l/min. konstante normierte Intensitäten abbildet, lassen sich die Intensitäten für O@844,6 nm und H@656,3 nm durch verstärkte Zufuhr von Helium steigern.

Insbesondere für Cl@837,6 nm und H@656,3 nm konnten bei 5l/min optimierte Signalgrößen erreicht werden.

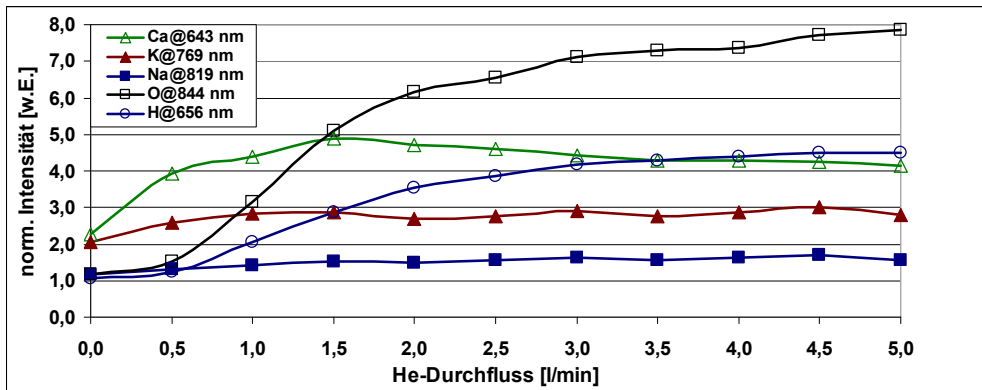


Abbildung 52: Einfluß des He-Spülvolumens auf die normierte Intensität verschiedener Emissionslinien bei Zementstein CEM II (Alka 6, Tabelle 9)

In den Serienmessungen waren systematische Auswirkungen einer abweichenden He-Umgebung in den Messergebnissen festzustellen. Um diese Einflußgröße kenntlich zu machen, wurde die He-Linie 667,8nm parallel ausgewertet. Es kristallisierten sich 2 grundsätzliche Auswirkungen heraus:

- In den ersten 4 bis 8 Plasmazündungen einer gescannten Zeile waren erhöhte Emissionen der He-Linie und damit einhergehend auch Intensitätsverstärkungen empfindlicher Elementlinien zu beobachten (Abbildung 54).
- Eine Unterbrechung des Spülgases (teils auch in den ersten Zündvorgängen einer Zeile) führte zum drastischen Signaleinbruch bestimmter Emissionslinien (Si/ Ca/ O/ H; Abbildung 54)

Offenbar wird bei den ersten Pulsfolgen einer neuen Zeile ein Teil des zwischenzeitlich angesammelten Heliums mitgerissen und steht zusätzlich zur Verfügung. Dadurch entstehen temporär höhere He-Konzentrationen in Plasmanähe, die infolge des kontinuierlich fahrenden Meßvorgangs und der erneut einsetzenden Partikelemission abgebaut werden.

Allerdings kehrt sich dieser Effekt bei zunehmender Kratertiefe um: in tiefen Poren und Lunkern der Feststoffmatrix steigt das Untergrundsignal aufgrund thermischer Strahlung an, während heliumabhängige Linien in der Intensität stark abnehmen (Abbildung 53). Die vom Prozeßgas gedämpften Emissionslinien wie K@769,9 nm werden hingegen leicht angehoben.

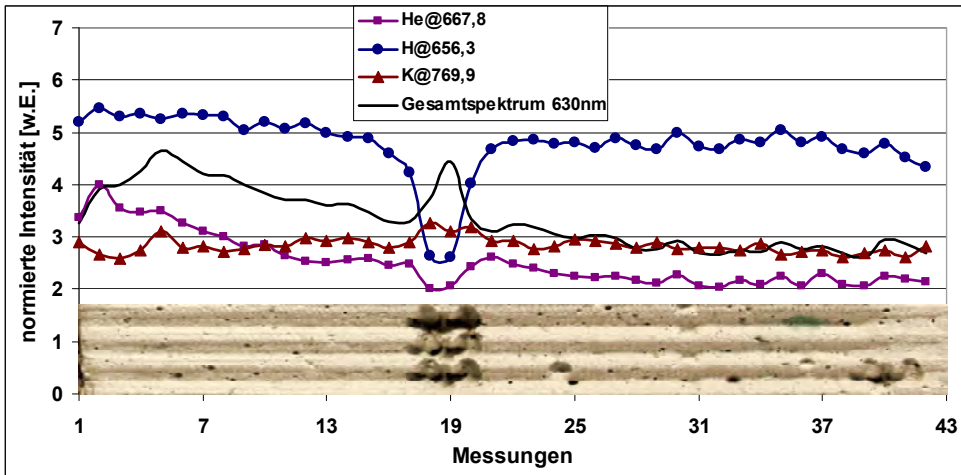


Abbildung 53: Dämpfung der normierten Intensität bei He@667,8 nm und H@656,3 nm bei Poren und Kratern

Die abnehmende Signalintensität von Wasserstoff und Helium resultiert außerdem daraus, daß zum einen der Strom des vorbei geführten Prozeßgases nicht bis in die tiefen Porenkanäle reicht; zum anderen auch ein im Kanal verbleibender hoher Staubanteil die Emission dämpft.

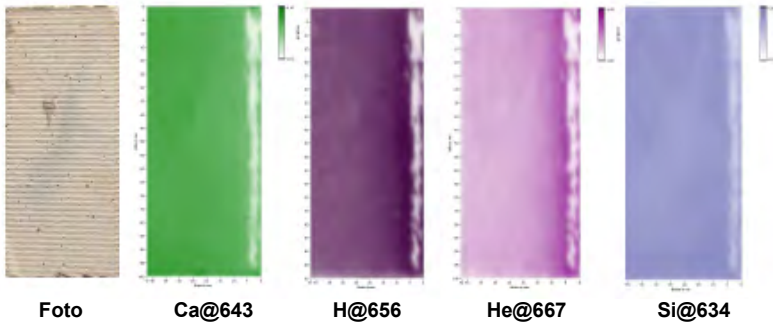


Abbildung 54: Charakteristischer Emissionseinbruch bei nachlassender He-Atmosphäre (rechter Probenrand), Zementstein CEM II

3.5.3 Plasmatemperatur

Die Emissionsintensität ist proportional zur Besetzung des angeregten Zustands. Durch die Einführung des Ionisationsgrad χ wird das Verhältnis zwischen angeregten Teilchen und Teilchen, die sich im nicht ionisierten Zustand befinden, beschrieben.

Die Betrachtung des Plasmas unter dem Aspekt eines idealisierten Gases führt zur Einführung der allgemeinen Gasgleichungen. Für den vorliegenden Fall thermischer Ionisation läßt sich der Ionisationsgrad eines Gases durch die Saha-Gleichung bestimmen:

$$\frac{\chi^2}{(1-\chi^2)} = \left(\frac{2 * \pi * m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} * \frac{(k * T)^{\frac{5}{2}}}{p} * \exp \left[- \frac{\Delta E_i}{k * T} \right] \quad (23)$$

mit

χ = Ionisationsgrad

m_e = Elektronenmasse [kg]

k = Boltzmann-Konstante mit $8,617343 * 10^{-5} \left[\frac{eV}{K} \right]$

T = Temperatur [K]

ΔE_i = Energiedifferenz zwischen den betrachteten Energieniveaus, hier i-te Ionisationsenergie [eV]

p = Druck [bar]

h = Plancksche Konstante $4,135\ 667\ 33 \cdot 10^{-15}$ [eV*s]

Bei einem vereinfachten Modell mit jeweils identischen Druckverhältnissen ($p_{\text{Plasma}}=1$) verkürzt sich die Gleichung auf:

$$\frac{\chi^2}{(1-\chi^2)} = 3,16 * 10^{-7} * \sqrt{T^5} * \exp \left[- \frac{\Delta E_i}{k * T} \right] \quad (24)$$

Der Ionisationsgrad ist somit maßgeblich von der Plasmatemperatur und der elementspezifische Energiedifferenz zwischen angeregtem Energiezustand und dem Grundzustand abhängig. Führt man als maximale Energiedifferenz ΔE die jeweiligen Ionisationsenergien ein, lassen sich die differenten, temperaturabhängigen Anregungsvoraussetzungen für die zu analysierenden Metalle und Nichtmetalle darstellen (Abbildung 55).

Der Vergleich zur Edelgaskonfiguration des Heliums zeigt hier, daß im Temperaturbereich der laserinduzierten Plasmen auf Baustoffoberflächen kein nennenswerter Ionisationsgrad des Edelgases eintritt. Wulff [WUL1] konnte hierfür an thermisch angeregten Heliumlinien nachweisen, daß sich erst bei Temperaturen von 31500°K ein He-Ionisationsgrad von ca. 99,3 % für die einfach ionisierten Teilchen ergibt.

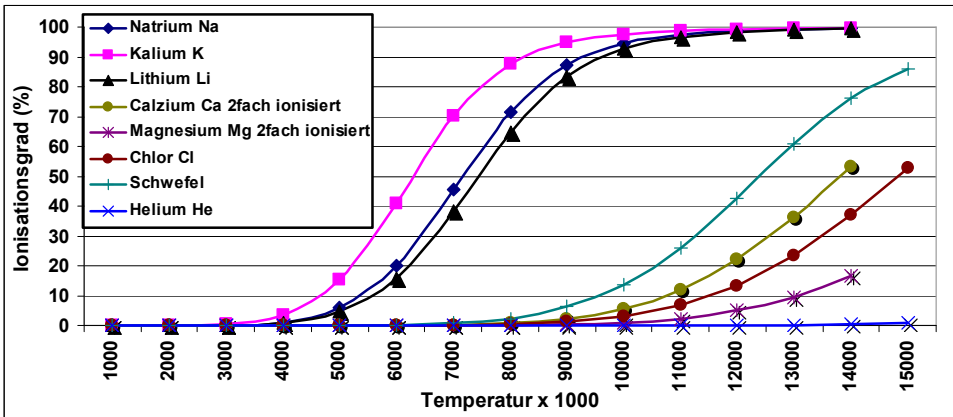


Abbildung 55: Thermische Ionisation nach der Saha-Gleichung; Ionisationsgrad bei Einführung der Ionisierungsenergien als Funktion der Temperatur

Eine spezifische Linienintensität kann durch die quantenstatistischen Übergangswahrscheinlichkeiten von Elektronen zwischen den Energieniveaus beschrieben werden.

Nach der Boltzmann-Gleichung (8) ergeben sich die Besetzungsverhältnisse zwischen dem angeregten Energiezustand und dem Grundzustand in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur, wobei die Energiedifferenz in Abhängigkeit von (4) ermittelt wird. Abbildung 56 verdeutlicht die Besetzungsverhältnisse anhand der Na-Linien 589,6 nm und 819,48 nm. Hierin sind jedoch nicht die strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen berücksichtigt sowie Effekte einer Reabsorption von Na@589,6 nm. Diese liegen bei Na@589,6 nm mit $A_{k \leftarrow i}(589) = 6,14 \cdot 10^7$ deutlich über der von Na@819,5 nm ($A_{k \leftarrow i}(819) = 5,14 \cdot 10^7$) worin sich, entgegen den reinen Besetzungsinversonen, die höhere Strahlungsintensität begründet.

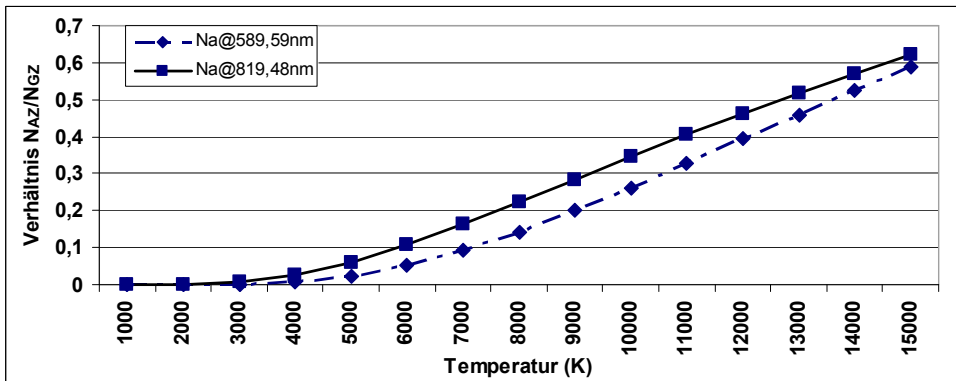


Abbildung 56: Verhältnis N_{Az}/N_{Gz} nach der Boltzmann-Gleichung für die Na-Linien 589 und 819nm

3.5.4 Atmosphärische Druckbedingungen

Gleichung (24) stellt heraus, daß der Ionisationsgrad und damit die Intensität der Emissionsstrahlung hauptsächlich von den Variablen Plasmatemperatur und -druck abhängig ist. Verringert sich der Plasmadruck, so steigt der Ionisationsgrad (Abbildung 57).

Der Plasmadruck ist wiederum abhängig vom Atmosphärendruck der Plasmaumgebung.

Kochan [KOC1] wies in ihrer Arbeit nach, daß die Elektronendichten im Plasma bei verminderten, atmosphärischen Umgebungsdrücken steigen. Gleichzeitig verändert sich aber auch die Ausprägung der Elektronenverteilung.

Andererseits verhalten sich Plasmaintensität/Elektronendichte unter verschiedenen Gasatmosphären gegenüber veränderten Druckverhältnissen different.

Eine begrenzte Minderung des Umgebungsdruckes führt nach [ASS1]; [KOC1] zu einer Intensitätssteigerung des Emissionssignals.

Allerdings sind in Verbindung mit porösen Baustoffen auch damit Nebeneffekte verbunden:

- In einer gespülten und druckgesenkten Edelgasatmosphäre finden Feuchtigkeitsentzug sowie Trocknung des Probenmaterials statt.
- Liegt ein niedriger Atmosphärendruck (beispielsweise in einer Meßkammer) an, so verändert das Ausgasverhalten der Poren zeitabhängig das Kammerklima.

Versuche in einer Meßkammer (Demonstrator I im ILCOM-Projekt) unter Ankopplung des bislang verwendeten spektroskopischen Nachweissystems sollten den Einfluß sich verändernder Druckbedingungen nachweisen.

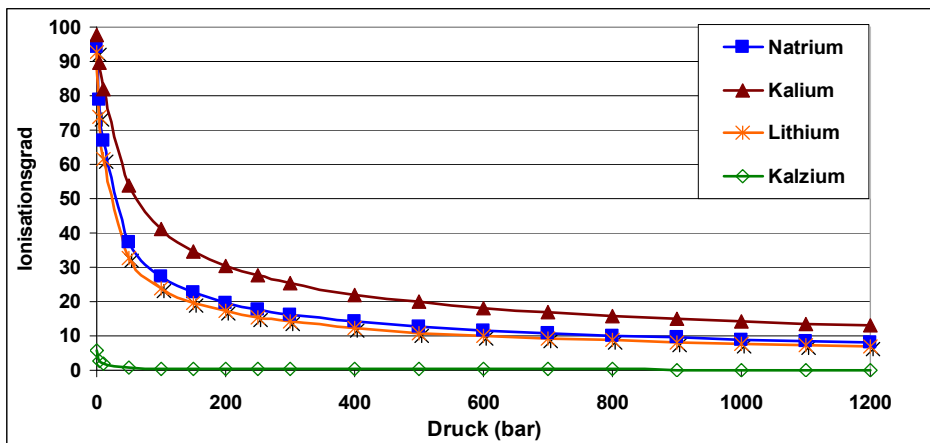


Abbildung 57: Zusammenhang zwischen Ionisationsgrad und Druck nach der Saha-Gleichung bei $T=10000^{\circ}\text{K}$

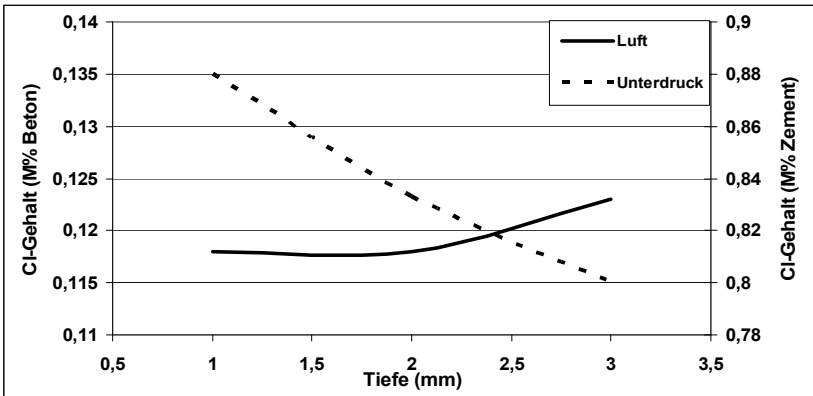


Abbildung 58: Veränderungen im Chlorgradient bei Proben im Unterdruck und Atmosphärendruck

Vorangegangene naßchemische Untersuchungen aus dem IBAC (RWTH Aachen) im ILCOM-Projekt verdeutlichen an chlorbelasteten Betonproben, daß sich infolge des Unterdrucks der Chlorgradient gegenüber Proben in atmosphärischen Druckbedingungen verändert (Abbildung 58). Aufgrund des Ausgasens aus dem Porensystem gelangen lösliche Chloranteile an die Oberfläche.

Messungen in der Druckkammer der Demonstrators I an Zementsteinproben bestätigen den Einfluß des Umgebungsdrucks auf die Signalintensität von O@844,6 nm, Na@819,5 nm (Abbildung 59) und Cl@837,6 nm (Abbildung 60). Ein sich nach [ASS1] einstellendes Optimum der Signalintensität bei Unterdruckverhältnissen konnte für O@844,6 nm bei 100 mbar und für Cl@837,6 nm bei 60 mbar gefunden werden. Liegen Druckverhältnisse ≥ 200 mbar vor, ist ein verbessernder Effekt nicht mehr gegeben.

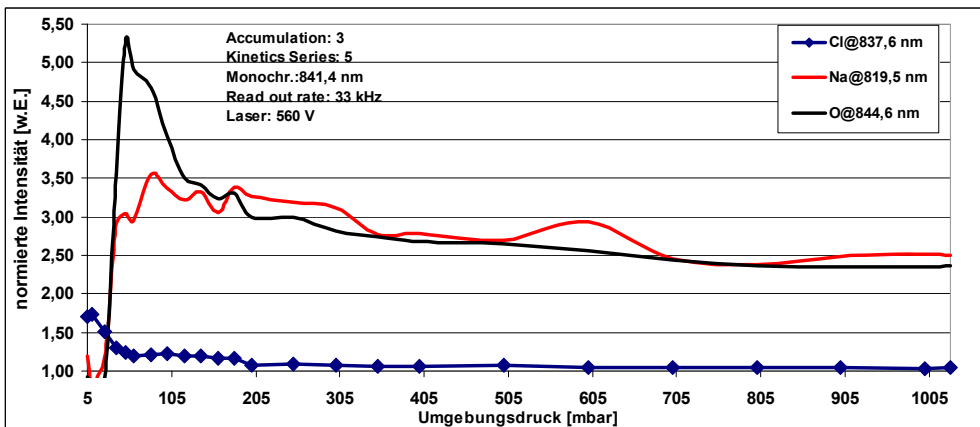


Abbildung 59: Steigerung der Intensität für Na@819,5 nm; Cl@837,6 nm und O@844,6 nm in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck unter Prozeßgas Argon, Probe Zementstein CEM I (11 M% MgCl₂)

Die Gesamtheit der Untersuchungen zeigt, daß die Intensität nicht allein vom Umgebungsdruck, sondern auch vom verwendeten Prozeßgas und der spezifischen Elementmenge abhängig ist. Überdies wird die Normierung unerlässlich, da sich parallel zum sinkenden Umgebungsdruck das Untergrundsignal verringert.

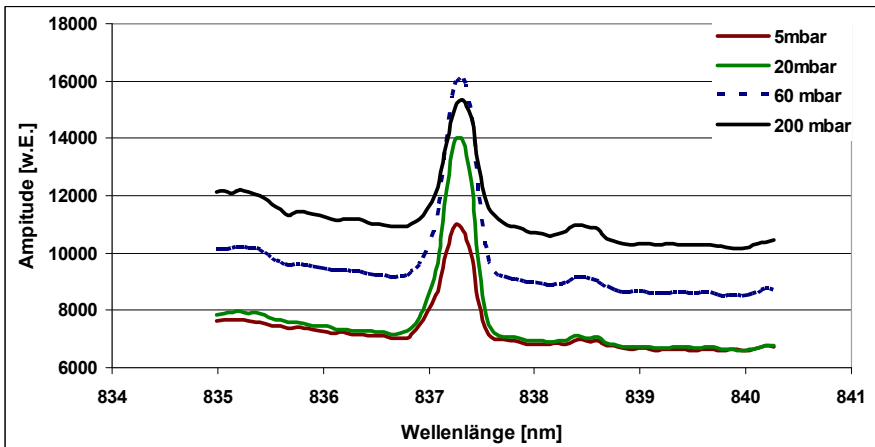


Abbildung 60: Steigerung der Amplitude und Veränderung des Untergrundsignals bei abgesenktem Umgebungsdruck bei Cl@837,6 nm, Probe Zementstein CEM I (11 M% MgCl₂)

3.6 Einfluß des Probenzustandes

3.6.1 Feuchtigkeitsgehalt

Eine der wichtigsten Fragen zur baupraktischen Anwendung des Verfahrens war, in welchem Maß der Feuchtigkeitsgehalt einer oberflächennahen Probenzone die zu messenden Spektren verändert.

Für diese Untersuchungen wurden denen unter Kapitel 3.4.4 näher beschriebenen Kalibrierproben, mit Ausnahme der Natrium-beaufschlagten Proben, unterschiedliche Feuchtigkeitsgehalte (Klimakammer mit unterschiedlichen Raumluftfeuchten) aufgezungen. Der jeweils angereicherte Wasseranteil ermittelte sich durch Gewichtsbestimmung und Gegenüberstellung zur danach gedarrten Probe. Die teils stark hygroskopisch wirkenden Salze, insbesondere LiCl, bewirkten dabei eine intensive Wasseraufnahme.

Es wirkten zudem klimatische und verfahrensbedingte Einflüsse auf die Oberflächenfeuchtigkeiten der Proben, die nicht vollständig auszuschließen waren:

- örtliches Erwärmen infolge des mäanderförmigen Verdampfens auf der Oberfläche
- Austrocknungsprozesse durch das Raumklima und
- das über die Probenfläche geführte Prozeßgas Helium

Da neben freiem Wasser auch chemisch und physikalisch gebundenes Wasser im Feststoff vorliegt, bezieht sich die nachstehende Betrachtung nur auf den Einfluß einer relativen Feuchtigkeit. Grundlegend hatten alle gedarrten Kalibrierproben mit hoher Eigentemperatur und bis zur Gewichtskonstanz reduzierter Feuchtigkeit eine höhere Intensität im Nutzsignal als die feuchten Proben.

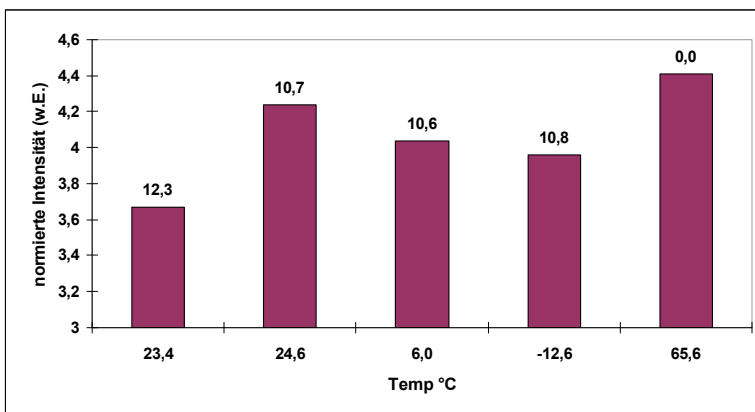


Abbildung 61: Nutzsignal bei $K@769,9$ nm bei $w(K)=0,7$ M% in Abhängigkeit von der Proben­temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt (in M% als Wert oberhalb der Diagrammsäulen)

Feuchte Proben zeigen in den beobachteten Spektren eine Steigerung der Gesamtintensitäten gegenüber trockenen Proben, die ihre Ausgleichsfeuchte unter Raumklima und damit eine hinreichende Abtrocknung der Meßoberfläche erreicht haben. Das Untergrundniveau ist bei feuchten Proben grundsätzlich erhöht (Abbildung 62 und 63) und verändert damit das Signal-Untergrund Verhältnis.

Als Ursachen kommen die geänderten Absorptionseigenschaften der Feststoffoberfläche sowie eine aus der Wasserverdampfung resultierende höhere Bremsstrahlung in Betracht. Deutlich wurde aber auch, daß die Peakamplituden der charakteristischen Spektrallinien stärker ausgeprägt vorzufinden waren.

An der Linie $\text{Cl}@837,6 \text{ nm}$ konnte ein qualitativer Bezug zum Feuchtigkeitsgehalt hergestellt werden: die durchfeuchteten Proben lieferten ein abgeschwächtes Intensitätssignal gegenüber den trockenen Proben.

Bei den Emissionslinien $\text{K}@769,9 \text{ nm}$; $\text{Li}@670,8 \text{ nm}$ als auch $\text{Mg}@880,7 \text{ nm}$ wird die Intensität bei den erzeugten Temperaturbereichen von 0° bis 85°C nur leicht durch die Höhe der Probenfeuchtigkeit bestimmt (Abbildung 61). Mit steigender Analytkonzentration in den Proben verwischt sich jedoch dieser Effekt.

Liegen Temperaturen unterhalb von 0° bis $-13,4^\circ\text{C}$ vor, dämpft die Unterkühlung die Linienintensität des Lithiums. Bei Chlor war diese Wirkung nur bei hohen Konzentrationen, bei Kalium und Magnesium gar nicht erkennbar.

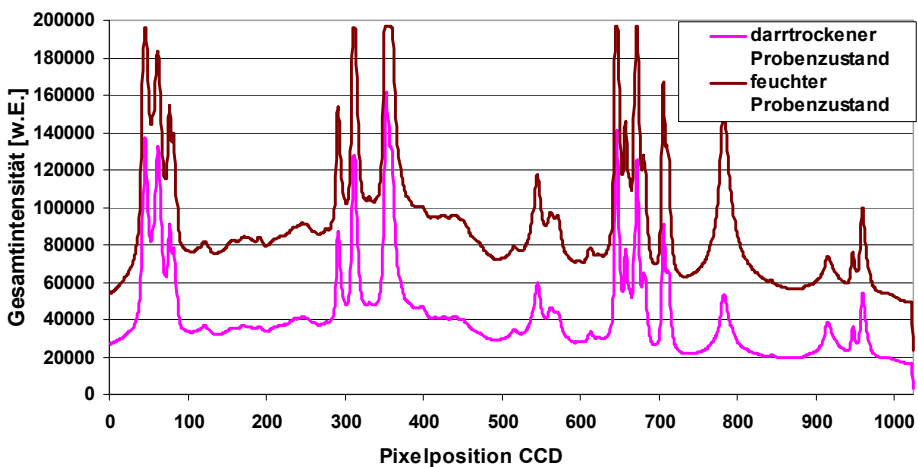


Abbildung 62: Gesamtintensität und Untergrundsignal im Spektrum $\text{SPZ}@630 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von der Probenfeuchtigkeit an Zementstein CEM I, NA (Alka 4, Tabelle 9) mit KCl -Beaufschlagung (feucht= 13 M% freies H_2O)

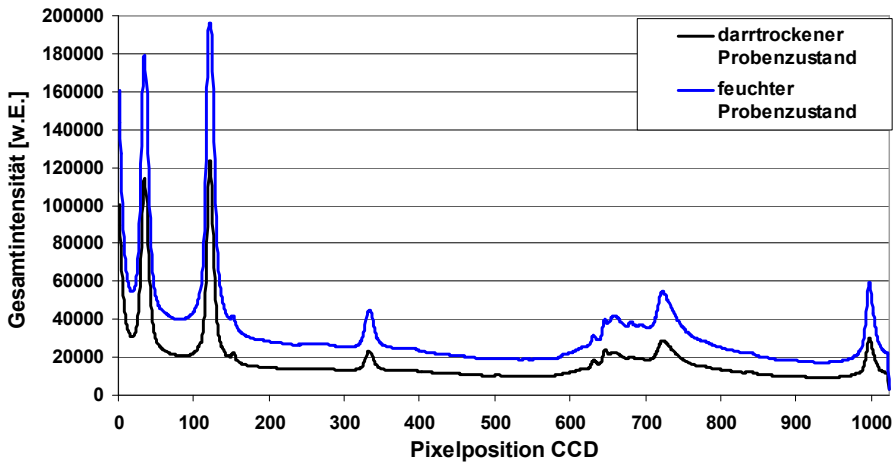


Abbildung 63: Gesamtintensität und Untergrundsignal im Spektrum SPZ@808 nm bei identischer Probe

Mit der Abgabe von freien Wasseranteilen auf der geschnittenen Zylinderoberfläche kam es zwangsläufig auch zum Transport von löslichen Elementanteilen an die Oberfläche. Infolge der Erwärmung beim Trennen der Proben als auch durch Abtrocknung der Meßoberflächen fanden ein begrenzter Transport und die Anlagerung löslicher Analytanteile statt. Solche Effekte konnten durch die reinigende 1. Laserspur eliminiert werden (Abbildung 64).

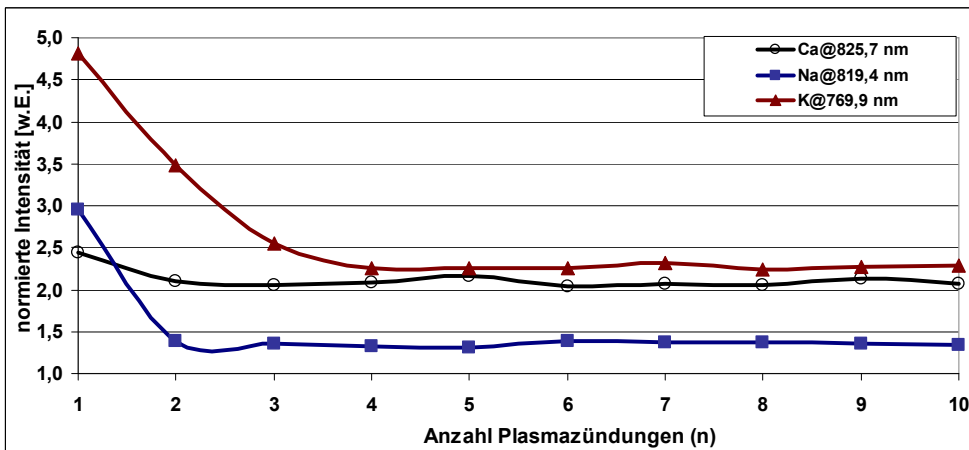


Abbildung 64: Höhere oberflächennahe Intensitäten bei der ersten Plasmazündung; Zementstein CEM II (ALKA 6, Tabelle 9)

3.6.2 Festkörpertemperatur

Aus der Saha-Gleichung [(25) und (26)] läßt sich die These ableiten, daß eine - im Verhältnis zur hohen Plasmatemperatur - geringe Veränderung der Proben temperatur eher unwesentlichen Einfluß auf die Intensität des elementspezifischen Spektrums ausübt. Demgegenüber berichtet Yun [YUN1] bei 1.200°C heißen Glasschmelzen, daß die Intensitäten der Emissionslinien gegenüber der Raumtemperatur um etwa den Faktor 3 ansteigen.

Um beide Thesen für mineralischen Festkörper zu überprüfen, wurden mehrere gedarrte Zementsteinproben der Kalibriererien im Temperaturbereich von ca. -10 bis ca. +30° C unter ansonsten gleichbleibenden Meßbedingungen erneut mäanderförmig gescannt.

Hierbei zeigt sich, daß bei größeren Proben eine örtlich begrenzte Erhitzung der Oberfläche durch den Laserstrahl und die Plasmabildung eintritt (Abbildung 66). Diese Wärmeenergie verteilt sich im Probenkörper und führt innerhalb einer Zeit von etwa 120 s nach dem Eintrag der Laserenergie zu einem gleichmäßigen Abfluß. Aufeinanderfolgende Plasmazündungen auf engen Sektoren bewirken also ein stetiges Erhitzen, da dem zeitlich verzögerten Wärmeabfluß gegenüber stetig in rascher Folge Laserenergie zugeführt wird. Zusammen mit einer damit einhergehenden örtlichen Austrocknung steigert der erwärmende Effekt die Intensität der Alkaliemissionslinien. Insbesondere Kalium und abgeschwächt Natrium zeigen einen Intensitätsanstieg: bei Na@819,5 nm um etwa 11% und bei K@769,9 nm um sogar 33% gegenüber dem anfänglichen Wertebereich. Die Abnahme des Ca-Signals ist auf Schwankungen oberflächennaher Schichten zurückzuführen.

Es bestätigt sich eine signalsteigernde Wirkung für die betrachteten Alkalilinen bei Erwärmung des Festkörpers.

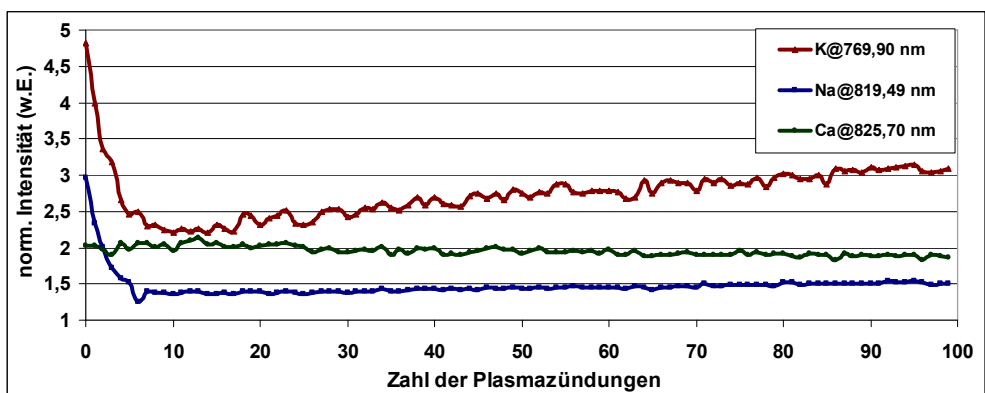


Abbildung 65: Intensitäten der Alkalilinen bei SZP 808 nm in Abhängigkeit von der Anzahl der Plasmazündung; Zementstein CEM III/A (Alka 7, Tabelle 9)

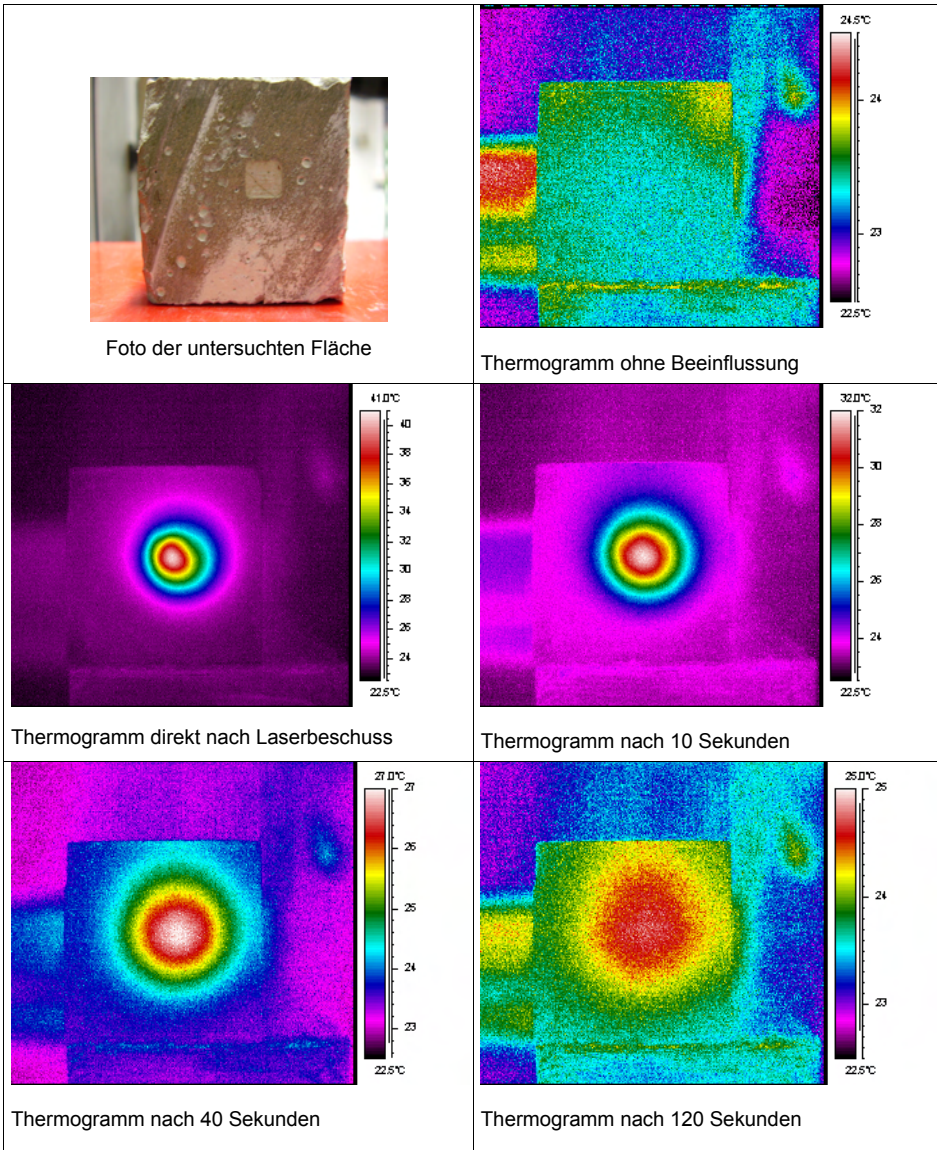


Abbildung 66: Zeitlich gestaffelte Thermogramme der Oberfläche nach Absorption der Laserstrahlung

4 Versuche an Zementstein und -mörtel

4.1 Festlegung der Einwirkungen

Vorweg stand zunächst die Abschätzung wirksamer Stoffmengen chemisch angreifender Lösungen, die zeitabhängig und in schwankenden Konzentrationen auf Betonbauwerke einwirken können.

Praktische Untersuchungen von Flüssigkeitsansammlungen (Pfützen) auf Stellplatzflächen in Parkhausbauten mit einem Oberflächenschutzsystem aus Reaktionsharzen gaben Anhaltswerte für erste indikative elementspezifische Zusammensetzungen der chlorhaltigen Lösungen (Tabelle 8). Dabei fiel die Wahl bewußt auf Flächen mit flüssigkeitsdichten Beschichtungssystemen, da dort keine Störungen des Elementgehaltes aus der Rohbetonoberfläche zu erwarten waren.

Es existieren andererseits zeitabhängige und großteils inkonstante, streuende Einwirkungsfaktoren für Betonbauwerke ohne Schutzschichten, die unter laborspezifischen Bedingungen nur modellhaft simuliert werden können. Solche Einflüsse sind nicht präzise vorhersagbar.

Im vorliegenden Fall sollte die Simulation vorrangig durch Zeitraffereffekte und durch konstante Laborbedingungen geprägt werden. An die Versuche wurde zudem der Anspruch gestellt, das Vordring- und Anlagerungsverhalten unter zwei abgestuften Gehalten abzubilden.

Um die maßgeblichen Reaktionen auf solche Vorgänge sicher erfassen und separieren zu können, sollte die Einwirkungsphase unter nahezu unveränderten Bedingungen für nachstehende Parameter ablaufen:

1. Umgebung- und Probertemperatur
2. hydrostatische Höhe der Lösung
3. relative Umgebungsfeuchte

sowie insgesamt konstante Herstell-, Lagerungs- und Zufuhrbedingungen für die Proben und daraus resultierende fast identische Voraussetzung für chemisch-physikalische Verteilungen im Zementsteingefüge.

Element	volumenbezogene Massenkonzentration [mg/l]	Stoffmengen- konzentration c [mol/l]	Äquivalentkonzentration [mmol/l eq]
Na [*]	7.625,0	0,332	331,67
K	3.480,0	0,089	89,01
Mg	125,0	0,005	10,29
Ca	437,1	0,011	21,81
Cl ^{**}	15.400,0	0,434	434,36

* Bestimmung mit Flammen-AAS / **Bestimmung mit Ionenchromatografie / Fehler der Ionenbilanz: 4,15%

Tabelle 8: Ionengehalt im Oberflächenwasser einer Tiefgarage in der Winterphase 2006/2007

4.2 Versuchsprogramm

Die Versuche fanden mit 8 ausgewählten Zementen nach Tabelle 9 und einem hieraus entwickelten Zementmörtel statt. Mit einem Wasser-Zementwert von 0,55 erfolgte die Formgebung in Rohrschalungen aus Kunststoff. Allein beim zuerst verwendeten Zement Alka 1 (CEM II) wurde das w/z-Verhältnis experimentell auf 0,6 angehoben. Im Vordergrund stand, das Kapillarporenvolumen der Proben durch ein noch vertretbar hohes Verhältnis zwischen flüssiger und fester Phase zu steigern, um die Penetration der Zufuhrflüssigkeiten in tiefere Probenzonen zu ermöglichen. Demgegenüber mußten die Sedimentations- und Entmischungsprozesse des flüssigen Zementleims eingegrenzt werden. Untersuchungen von Schachinger u.a. [SCH 4] zeigen hierfür zementspezifische Grenzwerte im Übergang zur Wasserabsonderung (Bluten) und der Entmischung von Feststoffanteilen.

Im Herstellprozeß konnte aufgrund der viskosen Zementleimgemische auf eine zusätzliche Verdichtung verzichtet werden.

Alle Proben lagerten 28 d unter klimatischen Bedingungen von $\phi = 65\%$ r.F. sowie bei $T = 20^\circ \text{C}$. Diese Zeit verbrachten die Zementsteinvollzylinder in der Rohrschalung. In der frühen Erstarrungsphase erfolgte ein Drehen der Proben. Nach dieser Lagerung ausgeschalt und sofort mit einer Mantel-beschichtung aus EP-Harz versiegelt, erhärteten die Probekörper über weitere 28 d zur Vermeidung eines ungleichförmigen Austrocknungsgradienten in einem Feuchtklima von ca. $\phi = 75\%$ r.F. bei $T = 20^\circ \text{C}$. Dieses Klima konnte durch Lagerung der Proben innerhalb eines geschlossenen Klimaschranks, oberhalb eines Wasserbades aus deionisiertem Wasser erreicht werden.

	ALKA 1	ALKA 2	ALKA 3	ALKA 4	ALKA 5	ALKA 6	ALKA 7	ALKA 8
Zement	CEM II/ B-V 32,5	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 N	CEM I 42,5 R-NA	CEM II/ B-S; 42,5 N (st)	CEM II/ A-M (S-LL) 42,5 R	CEM III/ A 42,5 R- NA	CEM III/ B 42,5 N- HS/NA
SiO ₂ M%	keine Angaben	20,26	20,55	20,36	24,54	20,49	25,58	29,71
Al ₂ O ₃ M%		4,67	4,58	4,83	6,50	4,72	7,19	8,52
Fe ₂ O ₃ M%		2,64	2,58	2,59	1,96	2,09	1,80	1,45
CaO M%		63,54	63,55	63,80	55,51	60,29	54,69	48,59
MgO M%		2,46	2,85	1,5	4,45	3,18	5,30	7,00
Cl M%						0,08	0,07	0,07
SO ₃ M%		3,35	2,97	2,86	3,07	3,56	2,58	2,05
Na ₂ O M%		0,29	0,28	0,29	0,29	0,29	0,32	0,34
K ₂ O M%		1,02	0,63	0,51	0,66	0,93	0,81	0,66
Na ₂ O- Äqu. M%		0,96	0,69	0,63	0,72	0,90	0,85	0,77
Li ⁺ mg/kg		k.A.	11	k.A.	15	k.A.	23	k.A.
Blaine cm ² /g		3790	3320	3600	4770	4560	4920	5200

Tabelle 9: Ausgangszemente mit spezifischen Zusammensetzungen für die Zementsteinproben

Eine Erhärtung unter Wasserlagerung in Anlehnung an *DIN EN 12390-Teil 8* kam nicht in Betracht, da hierdurch Veränderungen in der Elementverteilung des Zementsteins durch wechselseitige Beeinflussungen mit der Flüssigkeit befürchtet wurden.

Um herstellungsbedingte Störungen an der Probenober- und -unterseite auszuschließen und Karbonatisierungen vorzubeugen, sind unmittelbar vor Beaufschlagung der Proben (mit Lösungen nach Tabelle 11) ca. 1 cm oberflächennahe Zementsteinschichten sowohl oben und unten durch trockenes Sägen abgetragen worden.

Die Zufuhr der Lösung erfolgte auf die Probenoberseite über speziell angefertigte Acrylgefäße (Abbildung 67/68; Anhang Tafel 3). Durch diese Art der Probenbeaufschlagung war es möglich, den praxisnahen Angriff auf horizontale oder leicht geneigte Flächen zu simulieren.

Ähnliche Versuchsanordnungen dienten Frey und Reinhardt [FRE1] bereits als Prüfapparatur für Eindringversuche von Flüssigkeiten in Beton. Volkwein [VOL1] wies in diesem Zusammenhang nach, daß eingeschlossene Luftanteile dem Eindringvorgang nur im geringen Maß Widerstand entgegenbringen. Die temporär komprimierte Luft kann selbst über längere Porenwege entweichen.



Abbildung 67 : Probenbeaufschlagung durch Zufuhrlösungen

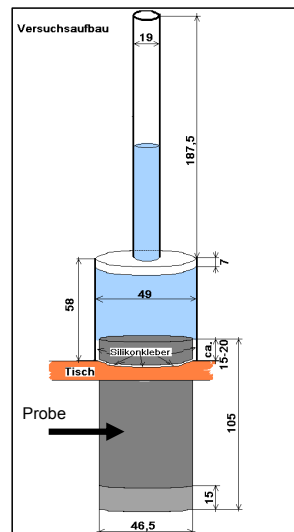


Abbildung 68 : Acrylgefäß für die Lösungszufuhr

Zement Alka 4; CEM I 42,5 R-NA	450 g	$w/z = 0,55$
Wasser	247,5 g	
Normsand 0/2mm	1350 g	

Tabelle 10: Zusammensetzung der Mörtelproben (Alka M4)

Auf der Basis des Zementes Alka 4 und Quarzsand 0-2 mm entstand in Anlehnung an DIN 196-1 eine zusätzliche Serie Zementmörtel mit der Bezeichnung Alka M4. Der Wasser-Zementwert betrug ebenfalls 0,55 (Tabelle 10). Die Proben erhärteten und lagerten unter identischen Bedingungen wie die zuvor beschriebenen Zementsteinproben. Auch die Zuführungen der Stammlösungen verliefen mit den Zementsteinproben übereinstimmend.

Auf die so hydratisierten Zementstein und –mörtelproben wirkten jeweils 17 unterschiedliche Zufuhrlösungen ein. Der Focus lag dabei nicht allein auf chloridhaltigen Alkali- und Erdalkalialzen (AMH und EMH), sondern auch auf Alkalihydroxidverbindungen (AMY).

Der Einsatz von Lithiumverbindungen entsprang ausschließlich aus dem Gedanken um die bereits geschilderte Option zur Pufferung von AKR-Schäden. Vorzug erhielten dabei LiOH und LiNO₃.

Um den Zuwachs an der Gesamtmasse infolge Wasserabgabe oder Zufuhr der Lösungen in die Proben bei Auswertung der Daten zu eliminieren, wurden die Ausgangswerte auf die Molalität *b* (mol/kg) bezogen.

	deion. H ₂ O	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	NaOH	KOH	LiOH	LiNO ₃
1 mol	i.1	i.2	i.4	i.6	i.8	i.10	i.12	i.14	i.16
4 mol		i.3	i.5	i.7	i.9	i.11	i.13	i.15	i.17
Klassifizierung		AMH		EMH		AMY			AMN

Tabelle 11: Interne Probennummerierung und Gruppierung für die Zufuhrlösung; [*i*= Serie]

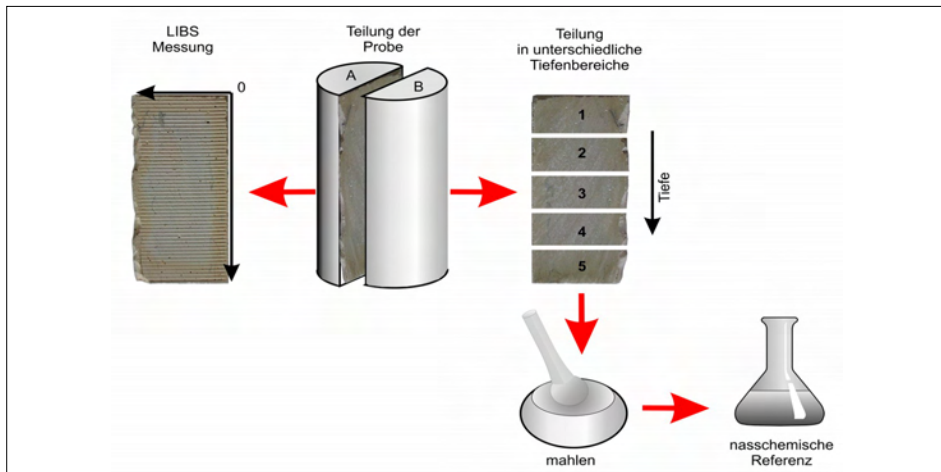


Abbildung 69: Teilung der Probe, zeilenförmiges Scannen der Oberfläche sowie Referenzanalysen

4.3 Ergänzende Meßmethoden

4.3.1 Hg-Porosimetrie

Ausgesuchte Rückstellproben der Zementsteinserien CEM I bis III (Alka 3; 4; 5 und 8) sowie des Zementmörtels M4 wurden vor Beaufschlagung auf ihre charakteristischen Werte der Porenradienverteilung, des Gesamtporenvolumens, der Dichte und der relativen Porosität mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie untersucht. Verwendung fand die Meßapparatur PASCAL 240 der Firma Porotec.

Das Verfahren beruht auf der Intrusion der nicht benetzenden Flüssigkeit Quecksilber in die poröse Zementmatrix bei veränderlichem Druck. Der zum Einpressen von Quecksilber in die Poren angelegte Druck verhält sich dabei umgekehrt proportional zur Porengröße nach der *Washburn*-Gleichung:

$$p = \frac{-2\gamma * \cos \Theta}{r} \quad (27)$$

r – Porenradius m,

γ - Oberflächenspannung des Quecksilbers N/m,

Θ - Benetzungswinkel grad,

p - aufgebracht Druck N/m².

Die unbeaufschlagten Zementsteinproben weisen im Ergebnis Gesamtporenvolumina von 26,7 bis 27,6 V% auf; unterscheiden sich aber in ihrer spezifischen Porenradienverteilung. Wie aufgrund der differenten Mahlfeinheiten zu erwarten, dominieren bei den Portlandzementen Porenradien von 10 bis 100 nm. Beim untersuchten Portlandkompositzement CEM II/ B-S (Alka 5) lagen demgegenüber eher gleichverteilte Porenradienteile im Bereich von 4 bis 500 nm vor.

Der durch hohe Mahlfeinheit gekennzeichnete CEM III/B (Alka 8) besitzt hohe Porenanteile mit geringen Radien von 3 bis 12 nm. Diesen Poren kommt nach [LUN1] keine maßgebliche Beteiligung im Transport von Flüssigkeiten zu.

Am Zementstein CEM III/B wurde nach Abschluß der Zufuhrphase erneut die Porenradienverteilung der Randzone gemessen. Hierbei ist eine Verschiebung der Radienverteilung erkennbar (Abbildung 70) und stützt damit sowohl die These von Adam [ADA1] zur Nachhydratation als auch die Erkenntnisse von Beddoe u.a. [BED2] sowie Wowra [WOW1] zu Veränderungen der Porenradien und spezifischen Oberflächen.

Aus dem geringeren Gesamtporenvolumen des Mörtels infolge der Quarzkornanteile bei nicht eingeschränktem Penetrationsprozess folgt, daß der anfängliche Lösungstransport in Porenwegen mit Radien ≥ 800 nm abläuft. Die von Volkwein [VOL1] beschriebene Konvektion ist somit an das Vordringen dieser Wasserfront gekoppelt, während der Diffusionsvorgang zeitlich versetzt folgt, auch über engeren Porenwege ablaufen kann und wesentlich langsamer stattfindet.

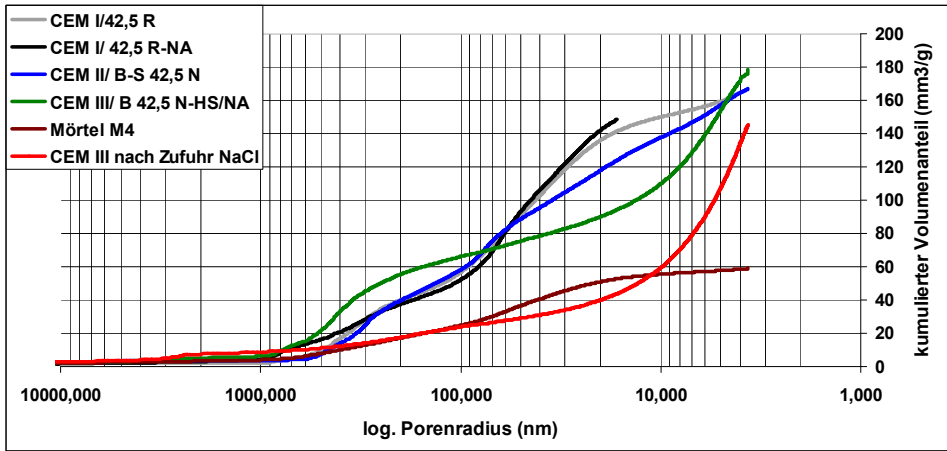


Abbildung 70: Porenradienverteilung in Portland-, Misch- und Hochofenzement sowie im Zementmörtel

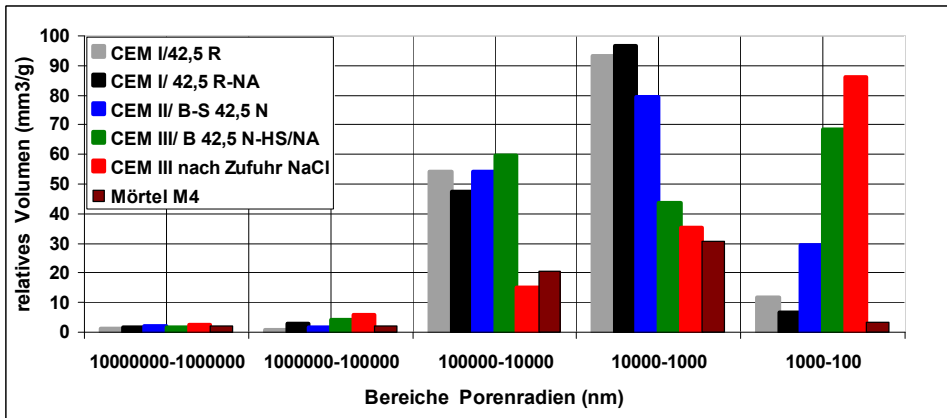


Abbildung 71: Relative Volumenanteile in Abhängigkeit von Porenradienbereichen

4.3.2 Penetrationsverlauf

Das Eindringen der Zufuhrflüssigkeiten in den Feststoff konnte in Abhängigkeit von der Zeit meßtechnisch durch Bestimmung der jeweiligen Füllhöhe erfaßt werden. Dabei zeigte sich in den ersten Stunden der Beaufschlagung ein deutlicher Saugeffekt der Proben, der wiederum danach in eine gleichförmige und gemäßigte Penetration überging. Vor Beaufschlagung und unmittelbar nach Ausbau der Probekörper wurde mit einer elektronischen Waage die Masse der jeweiligen Probekörper bestimmt. Zudem diente diese Erfassung zur Überprüfung etwaiger Verdunstungsmengen im Zeitraum zwischen Zufuhrende und der LIBS-Messungen.

Es lassen sich aus den Penetrationsverläufen grundsätzliche Feststellungen treffen:

1. Bei Zementsteinen mit ausgeprägten Porenwegen (siehe Kapitel 4.3.1; z.B. CEM I/ 42,5 R = Alka 2) dringen 1 mol und 4 mol Lösungen ohne erkennbare Unterschiede vor.
2. Verringert sich die Durchlässigkeit der Porenwege, so verändert sich die Lösungsaufnahme dahingehend, daß gering konzentrierten Lösungen besser von den Proben aufgenommen werden. Lösungen mit hohen Gehalten zeigen demgegenüber eine verminderte Aufnahme. Es tritt eine elementspezifische und konzentrationsabhängige Filterwirkung des Feststoffs ein.
3. Verdichtete und verengte Porensysteme infolge Nachhydratation führen zur Lösungsaufnahme ohne Abhängigkeit von der Lösungskonzentration (CEM III/A und B; Abbildung 73).
4. Der durch Austrocknung abgesenkte Wassergehalt der Randzonen bewirkt einen anfänglichen Saugeffekt.
5. Aus dem Penetrationsvolumen kann nicht auf die Ionenbeladung der Randzonen geschlossen werden. Daraus folgt, daß die gemessenen Verbrauchsmengen bei der Penetration vorwiegend durch die eindringenden Wasseranteilen gebildet werden.

Die Untersuchungen von Rucker u.a. [RUC1] an Mörtel und Betonen verdeutlichten bereits, daß die Probenhöhe keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Lösungsaufnahme ausübt. Die von Rucker ferner bei Salzlösungen mit 3,3 M% NaCl im Vergleich zum reinen Wasser festgestellte reduzierte Geschwindigkeit der Lösungsaufnahme konnte durch die eigenen Versuche nicht generell bestätigt werden.

Magnesiumbasierte EMH-Lösungen fallen durch eine abgeschwächte Penetration auf. Dies gilt für beide Konzentrationsstufen. Bei Flüssigkeiten mit CaCl_2 -Salzen dominieren in der Lösungsaufnahme wiederum die gering konzentrierten Lösungen.

Alkalihydroxide dringen eher verhalten in den Zementstein vor. Offensichtlich behindern die hochgradig alkalischen Verhältnisse die Eindringprozesse.

Die von Adam [ADA1] beobachtete Nachhydratation bei Hochofenzementen in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsangebot kann die Ursache für deutlich verminderte Penetrationsvolumina der Probenserien Alka 7 und 8 bilden. Die sich dadurch verengenden Porenwege und die Verdichtung in der von den Flüssigkeiten benetzten Randzone verhindert ein tieferes Eindringen (Abbildung 73 und Anhang auf Datenträger). Im Resultat waren kaum Unterschiede in Abhängigkeit von Konzentration und stofflicher Zusammensetzung der Lösungen festzustellen.

Auf eine Auswertung der Verbrauchsmengen nach dem \sqrt{t} Gesetz von Darcy wurde in nachstehenden Abbildungen verzichtet. Ergebnisse aus [VOL1], [LUN1] zeigen, daß diese Gesetzmäßigkeit nur im anfänglichen Penetrationsverlauf gelten kann.

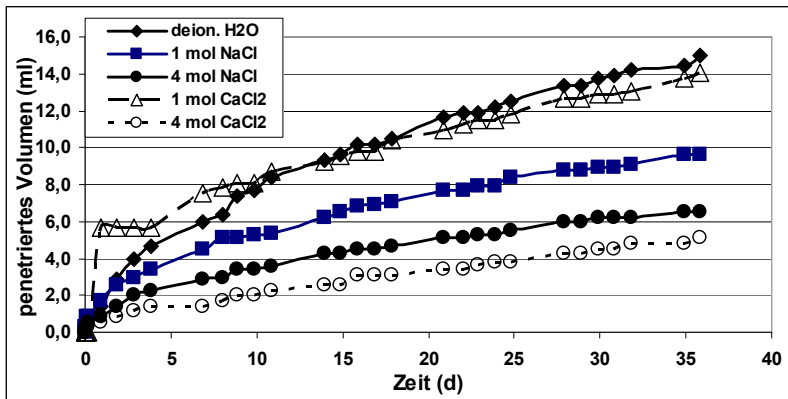


Abbildung 72: Lösungsaufnahme von deion. H₂O, CaCl₂ und NaCl im Zementmörtel M 4

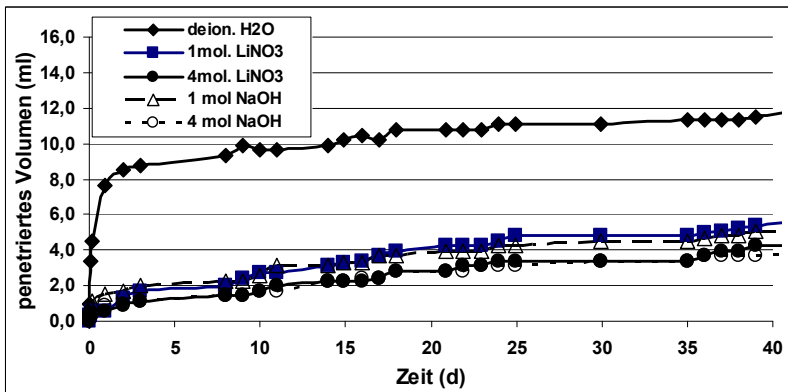


Abbildung 73: Lösungsaufnahme von deion. H₂O, NaOH und LiNO₃ im CEM III/B (Alka 8)

4.3.3 pH-Werte Zufuhrlösung

Untersuchungen von Kienzler und Vejmelka [KIE1] zeigen, daß bei Anlegen von Lösungen an Zementsteinproben ein Ionentransport in beide Richtungen stattfindet. Den Anstieg des pH-Werts in der außen anliegenden Salzlösung bis 48 Wochen nach Beaufschlagung begründen die Autoren mit dem Austausch von Alkalien.

Es lag daher nahe, in den Versuchen Veränderungen des pH-Werts innerhalb der Zufuhrlösung zu erfassen. Der pH-Wert bildet keine stoffspezifische Größe, doch seine Bestimmung gestattet Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Zufuhrflüssigkeit.

Während der Zufuhrphase erfolgten periodische Messungen des pH-Wertes im Lösungsbehälter. Hierzu kam ein pH-Meter der Firma Mettler-Toledo, Typ S 20 mit einer Langstabelektrode Inlab 431 als Meßkette zum Einsatz. Die Stabelektrode besitzt eine spezielle Auslegung für Messungen im hoch-alkalischen Milieu. Der geringe Flüssigkeitsverlust beim Herausnehmen der Meßelektrode aus der Lösung konnte hinreichend genau abgeschätzt werden und ist in den Meßergebnissen berücksichtigt. Zudem lag die Beeinflussung des Lösungsmilieus in einem durchaus kalkulierbaren Bereich.

Mit der Messung einher ging eine Temperaturkorrektur durch die gekoppelte Sonde. Das pH-Meter korrigierte den jeweiligen Meßwert unter Beachtung des Temperatureinflusses.

In allen Lösungen, mit Ausnahme der Alkalimetallhydroxide, kam es in den ersten 48 h zu einer intensiven Erhöhung des pH-Werts, der sich hiernach auf einem spezifisch gleichbleibenden Niveau einstellte.

Es zeigte sich eine jeweils differente Lösungsbereitschaft der Zementkationen gegenüber den unterschiedlichen Zufuhrflüssigkeiten. Hierbei ist hervorzuheben, daß bei EMH-Zufuhrlösungen mit Mg^{2+} und Ca^{2+} -Ionen die niedrig konzentrierten Lösungen einen jeweils höheren pH-Wert lieferten als die 4 molaren Flüssigkeiten (Abbildung 75).

Insbesondere die Lösungen aus $MgCl_2$ verblieben auffällig passiv und zeigten in allen Auswertungen fast identische Entwicklungen. Trotz der durch die ICP-Analysen festgestellten erhöhten Ca-Gehalte in den Lösungen kam es zu keiner signifikanten Erhöhung des basischen Milieus. Die im nächsten Kapitel, Gleichung (28), vorgestellte Reaktion von $MgCl_2$ mit zementeigenem $Ca(OH)_2$ beeinflußt offenbar nicht den pH-Wert. Eine Ursache könnte darin liegen, daß die OH^- -Ionen durch das Magnesium gebunden werden und nicht mehr für freie Ca^{2+} -Ionen zur Verfügung stehen.

Lösungen mit $LiNO_3$ besitzen qualitativ gleiche Abstufungen zwischen 1 mol- und 4 mol-Konzentrationen wie die aus chlorhaltigen Erdalkalisalzen; liegen aber im pH-Wertniveau des Gleichgewichtszustands höher.

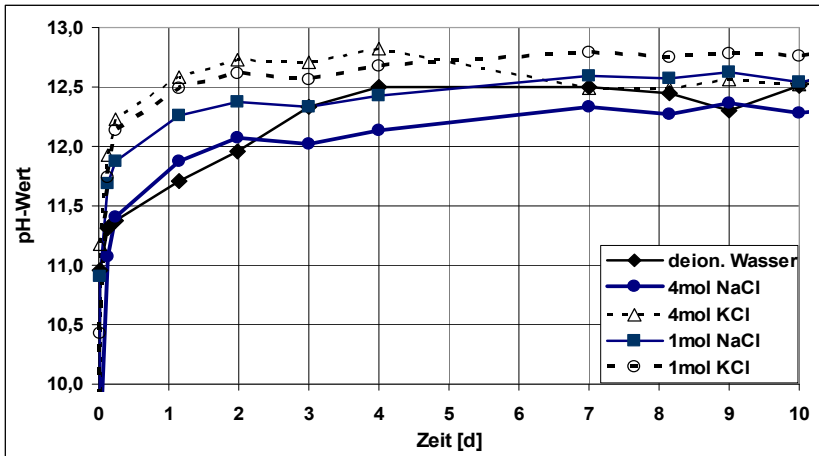
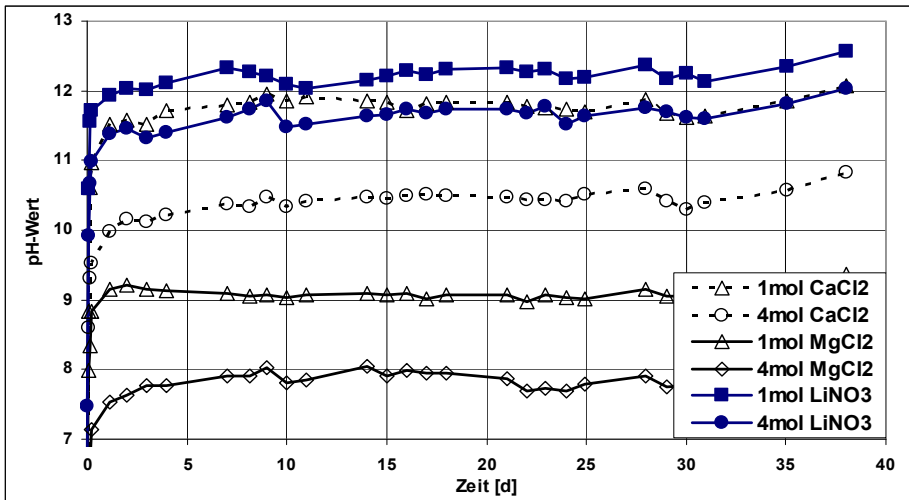


Abbildung 74: Entwicklung der pH-Werte von Lösungen mit deion. H₂O; NaCl und KCl am Zementstein CEMII/B

Demgegenüber stehen ausgeglichene Verhältnisse bei den AMH- und Nitratlösungen. Sowohl Lithium-, Natrium- und Kaliumlösungen zeigen bereits nach 48 h ein hohes basisches Niveau. Die maßgebliche Steigerung des pH-Werts verläuft in den ersten Stunden. Dieser Anstieg verflacht zunehmend in den nächsten 3 bis 6 Tagen und reguliert sich in der Folge auf ein relativ konstantes und hohes basisches Niveau ein (Abbildung 74). In ähnlicher Weise konnten auch die Entwicklungen an den Lösungen mit deionisiertem Wasser festgestellt werden.

AMY-Lösungen weisen bereits vor Kontakt mit den Proben ein sehr hohes basisches Niveau auf. Hier traten während der Penetration keine meßbaren Veränderungen auf; daß Niveau blieb erhalten.

Aus der Geschwindigkeit der pH-Wertsteigerung ist zu schlußfolgern, daß die Penetration des jeweiligen Anions (Cl⁻; OH⁻; NO₃⁻) nicht primär verantwortlich für die basische Entwicklung ist. Eine Abhängigkeit zum Lösungsverbrauch war nicht abzuleiten. Zwar erreicht die Wechselwirkung zwischen Oberflächenauslaugung und Lösung frühzeitig den Gleichgewichtszustand; indessen schreitet davon unbenommen der Penetrationsprozeß fort. Vielmehr deutet diese schnelle Steigerung auf Auslaugprozesse der Festkörperoberfläche und zügiges Auslösen basisch wirkender freier Ionen hin. Die Änderung des pH-Wertes ist demnach an den anfänglichen, charakteristischen Oberflächenkontakt sowie an die Saugphase gekoppelt. Zementspezifische Unterschiede traten dadurch in den Hintergrund und waren auch im Hinblick auf den Mörtel nicht erkennbar.

Abbildung 75: Entwicklung der pH-Werte von Lösungen mit MgCl₂, CaCl₂ und LiNO₃ am Zementstein CEMII/B

4.3.4 ICP-Analyse der veränderten Zufuhrlösungen

ICP-OES, die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, unterscheidet sich gegenüber LIBS hauptsächlich in der Anregung der Atome. Die flüssige Probe wird über ein Zerstäubersystem in das induktiv erzeugte Argonplasma eingebracht und angeregt. Nach der Energieaufnahme fallen die Valenzelektronen wie im LIBS-Prinzip unter Abgabe einer charakteristischen Emissionsstrahlung wieder in ihren Grundzustand zurück.

Das emittierte Spektrum wird auf einen Spektrographen übertragen und dort in die einzelnen Wellenlängen zerlegt. Die Auswertung von Intensitäten der Spektrallinien erfolgt über CID-Halbleiterdetektoren.

Die Leistungsfähigkeit des ICP liegt in der Analyse von geringen Elementgehalten. Daher konnten mit dieser Methode die aus dem Zementstein diffundierten Ionengehalte in den veränderten Probenflüssigkeiten untersucht werden.

Die ICP-Analysen bestätigten die bereits an der Zementsteinoberfläche bei Zuführungen mit MgCl_2 erkennbaren Ausfällungen des schwerlöslichen Magnesiumhydroxids unter Freisetzung von Kalzium. In allen so beaufschlagten Proben waren deutlich erhöhte Kalziumgehalte festzustellen. Der durch die Reaktion freigesetzte Ca-Gehalt verhält sich proportional zur Mg-Konzentration der Lösung. Damit steigt mit den 4 mol-Lösungen die Ca-Absonderung des Zementsteins um den Faktor 2 bis 5 an und zeigt sich besonders bei den Hochfenzementen als ausgeprägt. Ebenso konnten in den Lösungen mit LiNO_3 auffällige Ca-Gehalte aufgezeigt werden (Abbildung 76). Da bei Zuführung von LiOH dieser Effekt nicht vorhanden war, kommt als Ursache ein intensiveres Auslösen von Ca(OH)_2 in Betracht, da der pH-Wert von $\approx 12,45$ einer reinen Ca(OH)_2 -Phase nicht erreicht wird.

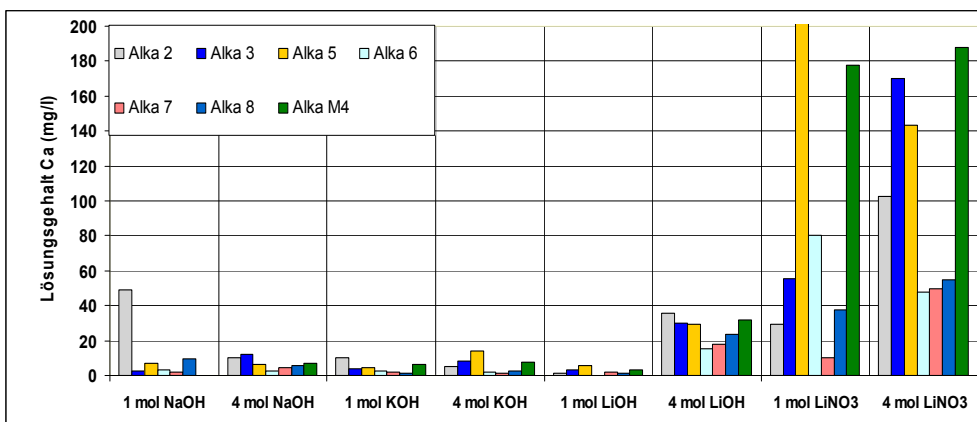


Abbildung 76: Ca-Gehalte in den veränderten Lösungen bei Hydroxid- und Nitratverbindungen

Die AMY-Lösungen verhindern hingegen ein Ausdiffundieren der Kalziumanteile, weil dieser pH-Schwellwert bereits überschritten ist. Dem entgegen sind allerdings in den 4 mol LiOH-Lösungen höhere Kalziumauslösungen zu beobachten, da hier im höheren Maße dissoziierte OH⁻ Ionen und ein Ca-auslösefähiges pH-Niveau vorliegen.

Bei allen anderen AMY-Lösungen kommt es zu einer intensiven Wechselwirkung durch Gegendiffusion zwischen Li, Na und K (Anhang auf Datenträger). Die vorgefundenen Kaliumgehalte (ausgenommen KOH) sind offensichtlich von der Porosität und dem K-Gesamtgehalt abhängig (Abbildung 77). Kalium baut zu Lithium eine stärkere Abhängigkeit auf als Natrium. Ist keine Lithium anwesend, so korrespondieren Kalium und Natrium. Dabei fanden sich in den NaCl-Lösungen beim CEM II/A-M (Alka 6) die höchsten K-Gehalte.

EMH-Lösungen, insbesondere CaCl₂, laugen unter Wahrung der bereits im Zement bestehenden Na/K-Verhältnisse die Randzone aus. Es existieren also keine bevorzugten Ionenbeziehungen.

Es können nachstehende Schlußfolgerungen aus der Spurenanalytik gezogen werden:

- Für die Abwanderung mobiler, zementeigener Ionen in die Flüssigkeit sind in physikalisch Hinsicht die kontaktierte Oberfläche und damit auch die Tiefe der Wasserfront entscheidend.
- Insbesondere CEM I Proben zeigen einen Zusammenhang zwischen dem Na- bzw. K-Gesamtelementgehalt und deren jeweiligen Diffusionsmengen in die Lösung auf.
- Gering konzentrierte Stammlösungen intensivieren den Alkali-Austauschprozeß zwischen Feststoff und Lösung.
- Bei CaCl₂ kommt es trotz hoher Beladung zu einem Auslaugen, da die zementeigenen wirksamen Gehalte an Ca über denen der Lösungen liegen.

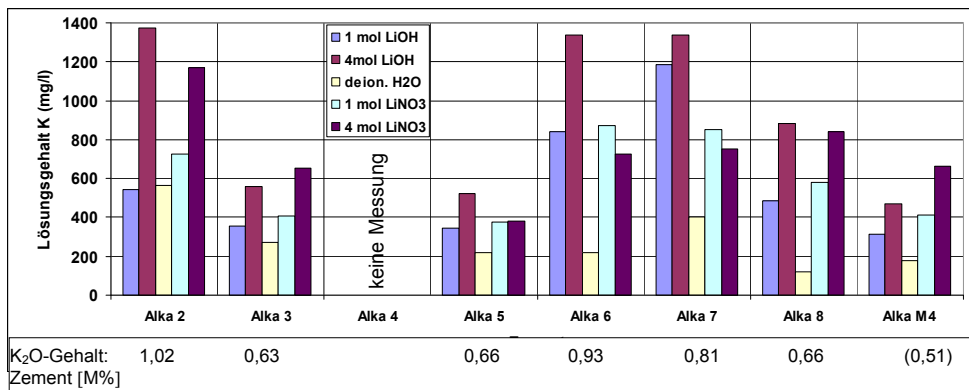


Abbildung 77: Veränderter Kaliumgehalt in den lithumbasierten Lösungen nach Abbruch

- Der ansteigende pH-Wert in den ursprünglich Hydroxid-armen Lösungen entwickelt sich aus den Gehalten von Na^+/K^+ und bis pH 12,4 aus Ca^{2+} . In die bereits mit hohen OH^- Gehalten ausgestatteten Lösungen diffundieren fast ausschließlich Natrium und Kalium.
- Kalzium wird im deutlich geringeren Umfang ausgelaugt als in den chlorhaltigen Lösungen bzw. den Wasserlösungen.

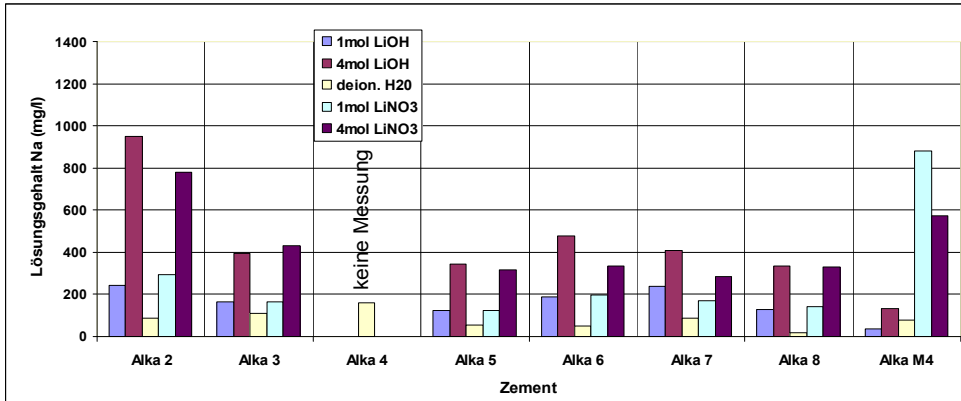


Abbildung 78: Veränderter, spezifischer Natriumgehalt in den lithumbasierten Lösungen nach Abbruch

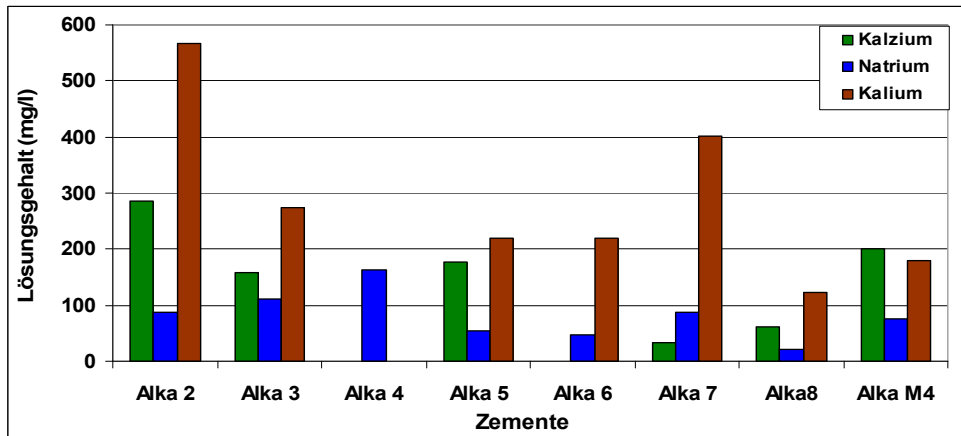


Abbildung 79: Alkalizusammensetzung der veränderten Lösungen in den deion. H_2O beaufschlagten Proben

4.3.5 Extraktion Porenwasser

Nach [SCH3] ist für das Reaktionspotential einer AKR nicht der Gesamtalkaligehalt eines Zementes entscheidend, sondern der in der Porenlösung dissoziierte Anteil. Ergebnisse von [BOL1] zeigen, daß aufgrund der hohen Löslichkeit von Alkalien die Porenlösung in dieser Beziehung nicht gesättigt ist. Die Einwirkung von NaCl hingegen veränderte die Zusammensetzung der Porenlösung [BOL1]. Neben einer Zunahmen an Na^+ und Cl^- Ionen ist eine Reduzierung von K^+ und OH^- Ionen zu verzeichnen.

Dies kann mit der lösungsspezifischen Gegendiffusion von K^+ aus Abbildung 77 erklärt werden. Aufgrund der einwirkenden Lösungen steht im benetzten Porensystem eine wesentlich erhöhte, bis an die Sättigungsgrenze heran reichende Menge an Lösungsphase bereit, die abweichende Zusammensetzungen gegenüber einer unbeeinflussten Porenlösung bewirkt kann. Gleichwohl sollen anhand einiger Extraktionen dieser erweiterten Porenlösung ihre Veränderungen untersucht werden.

Zementsteinzylinder der Serien Alka 2; 5 und 8 mit $d=46\text{mm}$ und $h=50\text{mm}$ wurden in die 17 Stammlösungen nach Tabelle 11 ein Woche eingelagert. Die Lösungsaufnahme wurde über die Probenmasse kontrolliert. Danach erfolgte eine 24-stündige Trocknung unter raumklimatischen Bedingungen und die Extraktion der sich im Inneren eingestellten Lösung durch das mittlerweile eingeführte Porenauspreßverfahren [BOL1],[SCH2],[TRI1]. In drei Laststufen bis max. $F=1.300\text{ kN}$ wurden die Lösungsanteile ausgepreßt. Direkt nach dem Auspressen erfolgten die Filtrierung und ein Überspülen mit Argon. Die gewonnenen Laugen wurden der ICP-OES zugeführt.

Aufgrund der im Festkörper zur Verfügung stehenden Lösungsmenge war ein erheblicher quantitativer Unterschied in der volumenbezogenen Massenkonzentration bei K^+ und Na^+ gegenüber [BOL1],[SCH2] festzustellen.

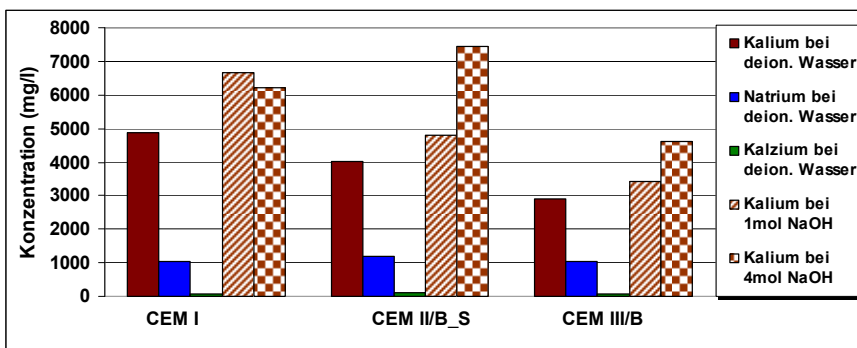


Abbildung 80: Zementabhängige Alkalikonzentrationen im Porenwasser bei Einlagerung in deion. Wasser und NaOH

Während sich dort Massenverhältnisse $\beta(\text{Na})/\beta(\text{K})$, in Abhängigkeit der Zementausgangswerte, bei 1:8 bis 1:13 einstellen, so zeigt sich eine Verschiebung bei höherem Lösungsangebot von 1:5.

Kalium dissoziierte (unter Beachtung der Auslaugung bei Einlagerung) in deionisiertem H_2O nur bis ca. 5600 mg/l und liegt damit bei $\frac{1}{4}$ der Konzentrationen gewöhnlicher Porenlösungen. Na^+ ist im Verhältnis stärker präsent: die Na-Konzentrationen befinden sich bei $\frac{1}{2}$ bis 0,33 von denen aus [BOL1],[SCH2]. Die Austragsmenge von K^+ wird nur durch die Anwesenheit anderer, zugeführter Alkalien gesteigert (Abbildung 80/81).

Die unterschiedliche Beteiligung von Kalzium bei der Diffusion in die außen anliegende Lösung und im Porenwasser kann aus dem pH-Wert erklärt werden.

Ferner verringert sich die beim Auspressen extrahierte Ca-Konzentration zu den Porenlösungen von [BOL1] um den Quotienten 10.

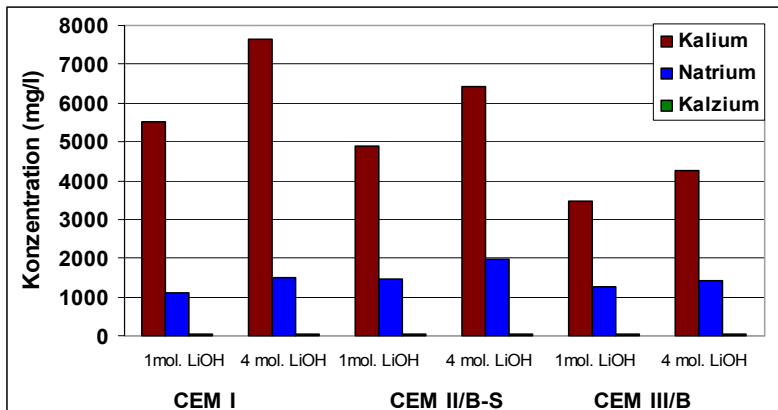


Abbildung 81: Spezifische Alkalimengen im Porenwasser nach Abbruch der Zufuhr von 1 mol und 4 mol LiOH-Lösung

5 Ergebnisse der LIBS-Messungen

5.1 Wechselwirkung Feststoff-Zufuhrlösung

Zwischen der veränderten Stammlösung und dem Feststoff stellte sich nach ausreichender Kontaktzeit ein Konzentrationsgleichgewicht her. Die eingedrungene Wasserfront befindet sich jedoch gegenüber den hierfür maßgebenden Wechselzonen weit voraus. Das beweisen fortlaufende Markierungen an den äußeren Probenwandungen, die den jeweils sichtbaren Stand der Flüssigkeit im Feststoff anzeigen.

Zwischen der Tiefe der Wasserfront und den Auslaug- bzw. Penetrationszonen bestehen jedoch Zusammenhänge: je tiefer die Wasserfront reichte, desto tiefer wurde der Feststoff ausgelaugt und um so intensiver lagerten sich Lösungionen an. Fehlt jedoch ein Lösungstransport in tiefere Probenschichten und ist nur die unmittelbare Randzone durchfeuchtet; so entstehen dort starke Auslaugungen (Zone 1) und erhebliche Ionenanlagerungen aus den Lösungen. Infolgedessen tritt eine Gegendiffusion auf, da entgegengesetzte Gradienten vorhanden sind.

Die Auslaugungs- und Zufuhrprozesse hinterlassen in ihrer Wirkung 3 Zonen (Abbildung 83):

Zone 1: Zone des kapillaren Saugens

Diese Zone ist durch einen steilen Auslaugungsgradienten geprägt. Hochkonzentrierte Lösungen bewirken in diesen Zone Alkali-Auslaugungen bis zu einem unlöslichen Restgehalt.

Zone 2. Stagnations- und Nachförderzone

In diesem Bereich liegen nahezu plateauförmige Alkaligehalte vor. Allerdings ist diese Zone nur ausgeprägt bei reiner Auslaugung ohne externe Ionenzufuhr zu finden.

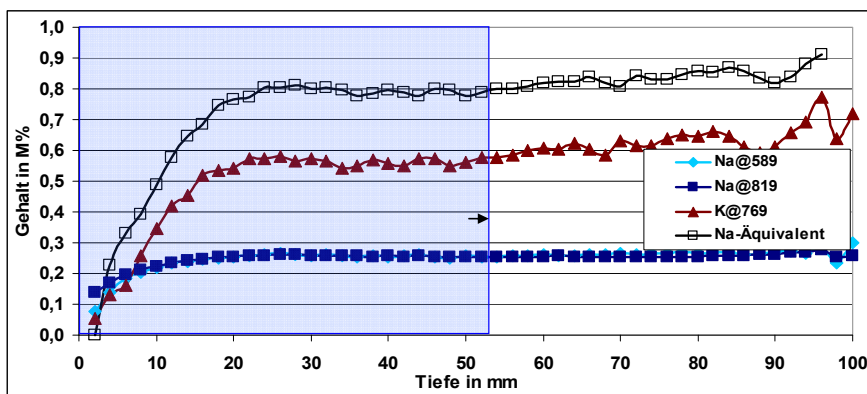


Abbildung 82: Alkaliauslaugzone und Wasserfront in einer mit deion. Wasser beaufschlagten Probe CEM III/B (Alka 8.1)

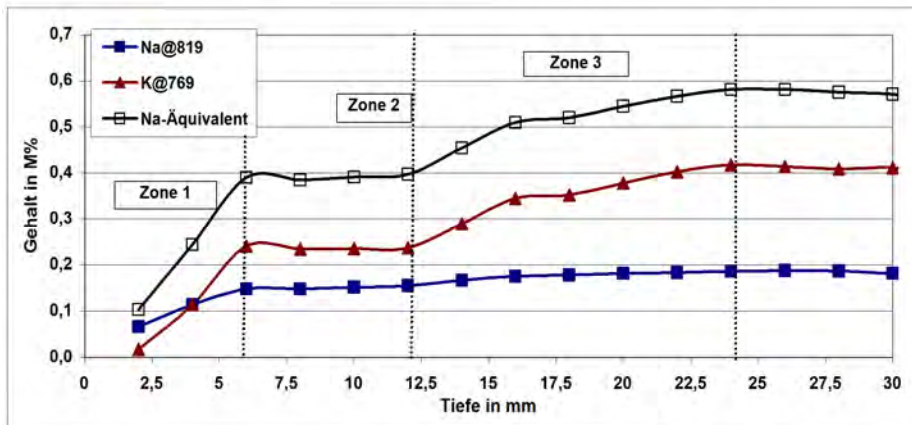


Abbildung 83: Auslaugzonen am Beispiel einer Portlandzementprobe mit deion. H₂O (Alka 3.1)

Zone 3: Zone des Diffusionsgradienten

Diese Zone beschreibt das Konzentrationsgefälle von Ausgangsgehalt bis zur Zone 2 oder 1. Diese Zone kann bei bestimmten Proben wiederum in 2 Unterbereiche unterschiedlichen Konzentrationsgefälles gegliedert werden.

Beim Eindringen der Lösungen waren mehrere überlagernde Transportprozesse zu beobachten:

- Kapillartransport und Diffusion von Wasser und Ionen aus den Lösungen
- Rückdiffusion und Auslaugung von löslichen Ionen der Randzonen

Das verschiedenartige Eindring- und Anlagerungsverhalten muß hinsichtlich unterschiedlicher Konzentrationen einer Ionensorte (Cl⁻) als auch im Hinblick auf die Retardierung von Wasser, Anionen und Kationen differenziert werden. Wowra [WOW1] und Dahme [DAH1] vermuten als Grund für die Retardierung die Sorption einer Ionensorte, wobei eine Ladungstrennung entsteht. Diese, durch Transport hervorgerufene Ladungstrennung wird im Hinblick auf sein Oberflächenpotential durch das Zeta-Potential beschrieben.

Durch die LIBS-Messungen können diese unterschiedlichen Transportprozesse nun in den nachstehenden Kapiteln bildgebend und grafisch dargestellt werden.

5.2 Alkalimetallhalogenide (AMH)

5.2.1 Natrium- und Kaliumchlorid

Natriumchlorid: Bei 1 mol NaCl-Lösungen stehen Kaliumauslaugung und Natriumzufuhr in einem solchen Verhältnis zueinander, daß sich das Na_2O -Äquivalent über den Gradienten im unwesentlichen Maß ändert und allgemein als fast konstant angenommen werden darf. Bei den Hochofenzementen CEM III konnte aufgrund hoher Auslaugung des Kaliums und geringerer Penetration des Natriums sogar ein Abfall des Na_2O -Äquivalents beobachtet werden (Abbildung 84).

Die K-Auslaugung der Randzone von Portlandzementen erfolgt unvollständig; es verbleiben ungelöste Restkonzentrationen (Anhang auf Datenträger). Die Auslaugungstiefen der löslichen K-Anteile enden in solchen Fällen vor den Eindringtiefen der Na^+ -Ionen.

Bei den Komposit- und Hochofenzementen kehren sich diese Verhältnisse um: die Auslaugungszonen liegen tiefer als das zugehörige Na-Eindringprofil (Abbildung 84). Hingegen erzeugt bei 4 mol NaCl-Lösungen die Menge eindringender Kationen eine stärkere Auslaugung von Kalium. Das Na_2O -Äquivalent steigt in der Randzone auf teilweise den 2,5-fachen Wert des unbeeinflussten Zements an.

Je höher die Konzentration von Na^+ -Ionen in der Zufuhrlösung und die damit verbundene Abwanderung in den Feststoff, desto intensiver verläuft die Mobilisierung und Auslaugung des zementeigenen K^+ -Ions. Dazu stehen mit tieferen K-Auslaugungszonen höhere Anlagerungen

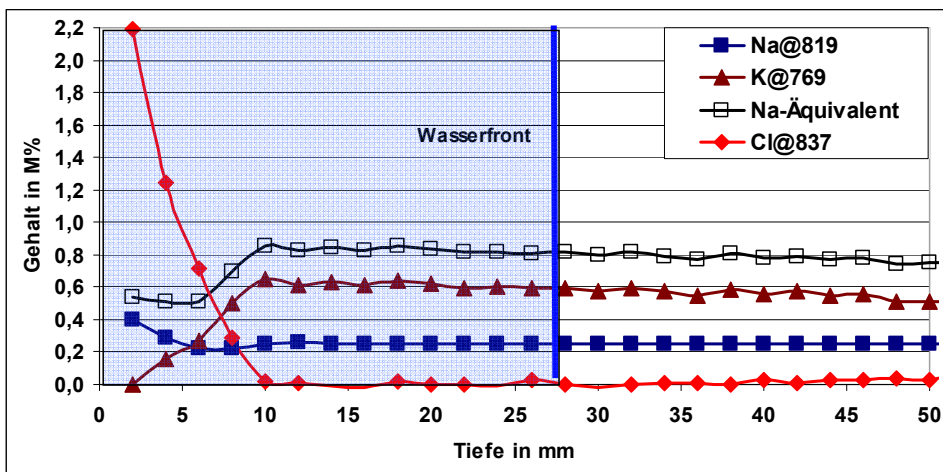


Abbildung 84: Penetrations- und Auslauggradient bei 1 mol NaCl-Lösung; CEM III/B (Alka 8.2)

von Natrium an. Die Auslaugtiefe hängt also vom Konzentrationsgefälle und der –strecke ab. Bei 1 mol Lösungskonzentrationen reicht die Eindringfront der lösungseigenen Kationen und Anionen tiefer in den Feststoff (Abbildung 84) als bei hochkonzentrierten Lösungen, die dagegen eine erhöhte Elementanreicherung in der unmittelbar vom Saugen bestrichenen Randzone vorweisen.

Baupraktisch befinden sich eher gering konzentrierte Lösungen in Wechselwirkung mit der, meist durch höhere Porosität gekennzeichneten Randzone.

Im Ergebnis der Untersuchungen an NaCl-Lösungen finden gerade in den oberflächennahen Zonen, auch in Anbetracht einseitiger Austrocknungen [BRE2], Anlagerungs- und intensive Auslaugprozesse statt, die sich zunehmender Tiefe abschwächen.

Die in [SET3] und [BEV1] beobachtete Zunahmen der Abwitterungsschäden bei gering konzentrierten Lösungen kann u.a. auch darin begründet sein, daß durch die Vielzahl der Frost-Tau-Zyklen in den Randzonen ein fast kompletter Austausch des löslichen Depots stattgefunden hat.

Kaliumchlorid: Die Aufnahmekapazität der Randzonen für zugeführte Kaliumionen ist offensichtlich geringer als für Natrium. Dieser Umstand kann durch den höheren Kaliumgrundgehalt des Bindemittels bedingt sein, da sich infolge eines verminderten Konzentrationsgefälles der Kaliumtransport abschwächt. Diese These stützen auch die geringen Gegendiffusionsprozesse von Na in die Stammlösung.

Trotz erhöhter Zufuhr von K^+ -Ionen aus der Stammlösungen verbleibt in einer Randzone von ca. 10 mm das Na_2O -Äquivalent unterhalb des Kaliumgehalts. Ursächlich läßt sich dieser Effekt, trotz einer geringen Auslaugung von Natrium, auf die rechnerischen Merkmale des Hilfssystems zurückführen.

Die Intensität der Na-Auslaugung hängt wiederum von der K-Konzentration der Stammlösung ab. Bei den 1 mol Kaliumlösungen lassen sich qualitativ die Zone des kapillaren Saugens sowie die Zone des Diffusionstransportes voneinander unterscheiden. Hingegen diffundieren bei hochkonzentrierten Lösungen größere Mengen zementeigener Natriumionen ausschließlich aus den oberen Randschichten. Das Eindringprofil der K^+ -Ionen entwickelt darüber hinaus weiter und erreicht in der Vordringtiefe das jeweilige Chlorprofil (Anhang auf Datenträger).

Die 1 mol KCl-Lösungen erzeugen bei den Portlandzementproben und beim Kompositzement CEM II/B-S (Alka 5) trotz der geringen Na-Auslaugung ein signifikantes Penetrationsprofil. Beim CEM II/A-M und den Hochofenzementen sind hingegen nur geringfügige Veränderungen im Kaliumgradienten zu erkennen. Gleichwohl kann ein kombiniertes Eindring- und Auslaugprofil erkannt werden, das auf eine Überlagerung beider Prozesse schließen läßt (Abbildung 87).

Die ICP-Analysen lassen auch keinen Rückschluß auf erhöhte Abwanderungen anderer Alkalien zu. So verhält sich die Ca-Konzentration der veränderten Stammlösung im Vergleich zu den anderen Lösungen unauffällig.

Wie auch bei den Natriumchloridlösungen zu beobachten, steigt der maximale, in der oberflächennahen Zone angelagerte Kaliumgehalt mit wachsender Eindringtiefe seines Gradienten. Parallel lassen sich hierzu auch vergrößerte Cl-Gehalte in der Zone bis 10 mm Tiefe feststellen. Zugeführte Anionen und Kationen zeigen also gleichartige Tendenzen.

Das Na_2O -Äquivalent, unter stöchiometrischer Berücksichtigung des Sauerstoffs, entwickelt sich sowohl in Abhängigkeit von der Zementart als auch der zugeführten Lösung (Abbildung 85/86). So erreichen bei Portlandzementen die KCl-Lösungen intensivere und tiefere Veränderungen als bei NaCl. Hingegen verbleibt es bei CEM III – Proben bei oberflächennahen Effekten.

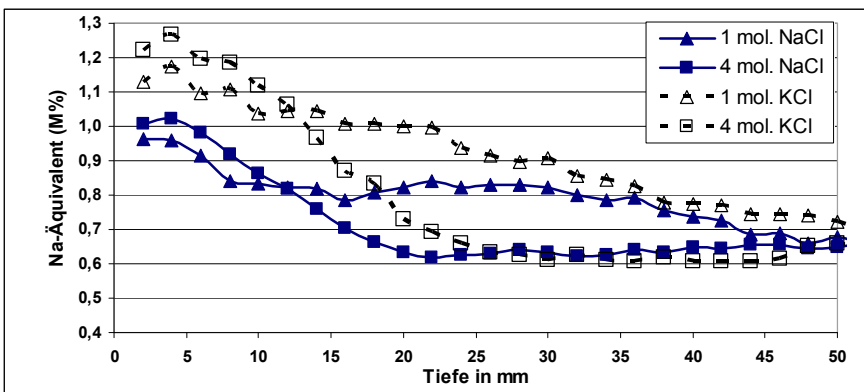


Abbildung 85: Na_2O -Äquivalent der Randzone in Abhängigkeit von der Stammlösung; CEM I/ NA (Alka 4)

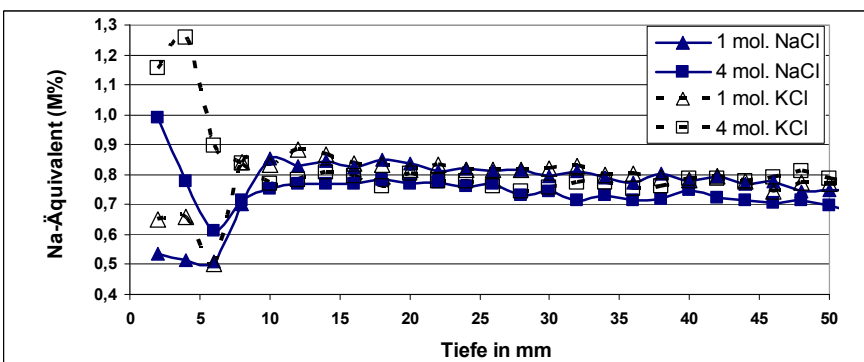


Abbildung 86: Vergleich zu den lösungsspezifischen Na_2O -Äquivalenten im CEM III/ B (Alka 8)

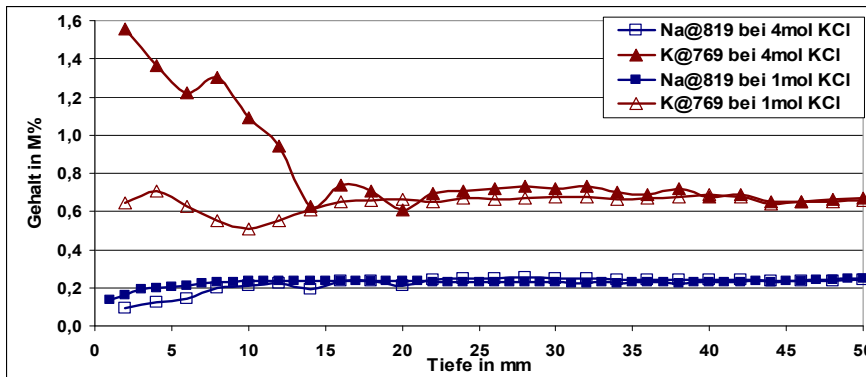


Abbildung 87: Überlagerung der Auslaugungszone mit der Kaliumpenetration beim Hochofenzement CEM III/ A (1 mol KCl: Alka 7.4 und 4 mol KCl: Alka 7.5)

5.2.2 Kalzium und Magnesiumchlorid (EMH)

Kalziumchlorid: Bei allen Proben zeigte sich, unabhängig von der Lösungskonzentration, eine Verringerung der Ca-Konzentration in der oberen Randzone. Das beträchtliche Depot löslicher Ca-Ionen in den Zementsteinproben regt selbst zur Diffusion in eine 4 mol =16% Zufuhrlösung an.

Geringere Ca-Gesamtgehalte, wie in den Hochofenzementen, können auffällig hohe Auslaugungen in der Randzone generieren (Abbildung 88).

Die mit 1 mol CaCl_2 -Lösung beaufschlagten Portlandzemente prägt eine tiefe und gleichförmige Auslaugung der Alkalien Kalium und Natrium, die zwischen 35 bis 45 mm Tiefe reicht. Bei den Portlandkompositzementen verlaufen die Auslauggradienten beider Alkalien steiler und beschränken sich auf Tiefen von 25 bis 35 mm. Demgegenüber ist hier die Wasserfront teilweise bis zu 90 mm Tiefe vorgedrungen. Die Hochofenzemente besitzen demgegenüber eine kurze und intensive Auslaugzone im Bereich von 15 bis 20mm (Anhang auf Datenträger).

Kalium diffundiert wiederum deutlich aus der oberflächenahen Zone in die Lösungen, während lösliches Natrium in der Größe von 0,05 bis 0,1 M% die Randzone verläßt. Die in den veränderten Lösungen aufgefundenen Stoffmengen an Kalium sind, im Verhältnis zueinander, proportional mit der Höhe der spezifischen Ausgangsgehalte im Zement.

Die 4 mol CaCl_2 -Lösungen bewirken ein steilen Alkali-Auslauggradienten sowie ein ebenso abfallendes Cl-Profil im kapillaren Saugbereich von max. 15 mm (Abbildung 91). Danach verantworten die Diffusionsphasen nur leichte Veränderungen des Ionenhaushalts. Die Cl-Gehalte schwanken zwischen Maximalwerten von 4,2 bis 5,8 M% bei den Portlandzementen Alka 2 und 3 sowie den Hochofenzementen. Bei dem alkaliarmen PZ und den Kompositzementen liegen andererseits abgeschwächte Chloreintragsmengen bis $w(\text{Cl})= 1,2 \text{ M\%}$ vor.

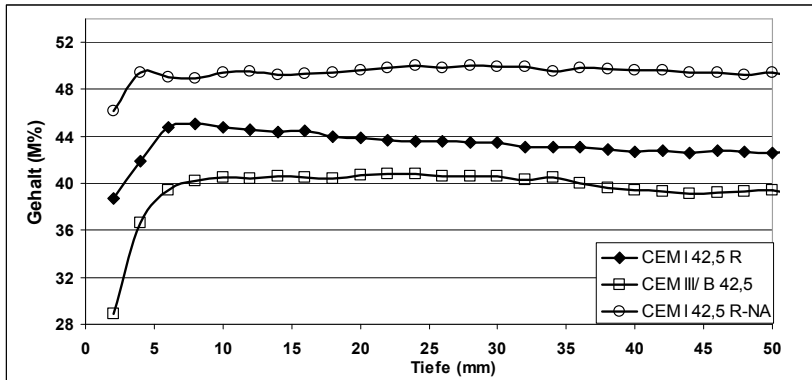


Abbildung 88: Vergleich der Gradienten von 4mol CaCl_2 -beaufschlagten Proben mit der Linie $\text{Ca}@643,9 \text{ nm}$

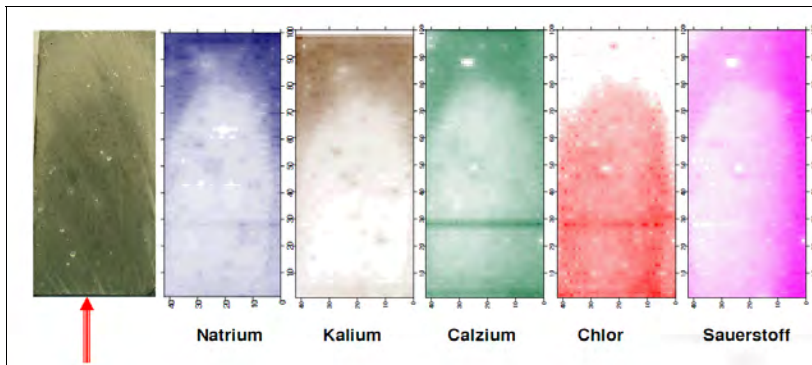


Abbildung 89: Elementspezifische Intensitätsverteilung an der Schnittfläche bei Zufuhr von 1 mol CaCl_2 ; Probe Alka 1.3 (Zufuhr = Pfeilrichtung)

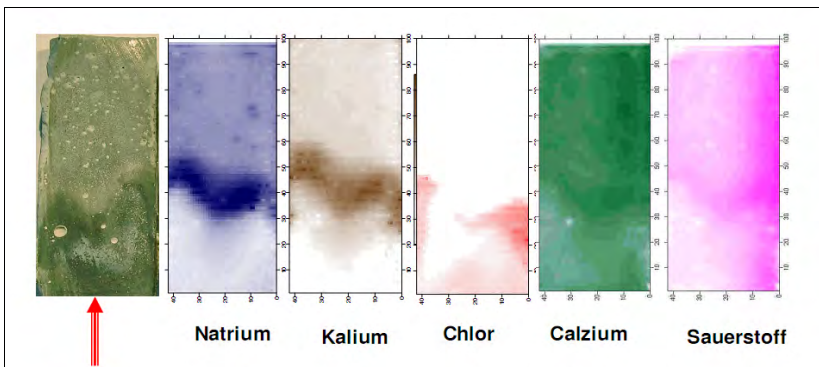


Abbildung 90: Elementspezifische Intensitätsverteilung bei Zufuhr von 4 mol CaCl_2 ; Probe Alka 1.4 (Zufuhr = Pfeilrichtung)

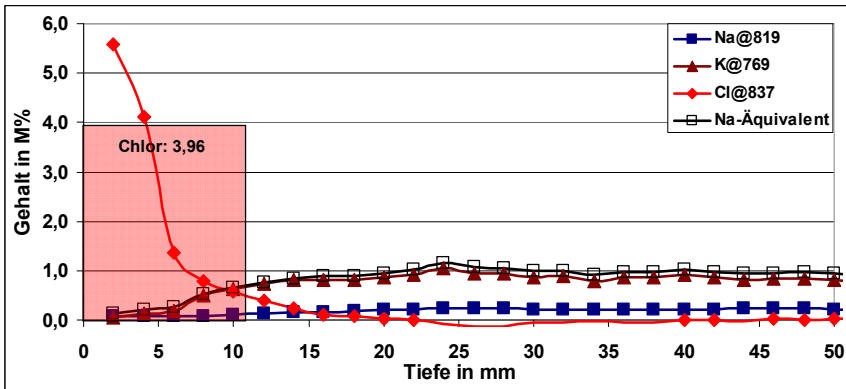
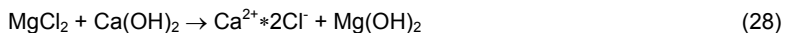


Abbildung 91: Gradienten bei 4 mol CaCl_2 -Lösung; CEM I (Alka 2); Balken zeigt den Referenzwert Chlor. Insbesondere bei den Proben mit hohem w/z-Wert (Alka 1) waren bei Einwirkung von 4 mol CaCl_2 eine starke, zonenbeschränkte Konzentration von löslichen Alkalielementen zu beobachten (Abbildung 90 und Anhang auf Datenträger), die bei gering konzentrierte Lösungen nicht angetroffen wurde (Abbildung 89). Daraus ist zu schlußfolgern, daß ein Anteil der löslichen zementeigenen Alkalien auch mit der Lösung vorangetragen und in den Feststoff verlagert werden. Dieser Umstand könnte nach der These von Volkwein [VOL1] dafür sprechen, daß beim Eindringen stark konzentrierter Lösungen auch ein „hucke-pack“ Transport, die Konvektion zementeigener Ionen möglich ist.

Die Elektroneutralität wird bei den Anionen, bei gleichzeitiger Verminderung der Kationenbilanz, sowie durch Dezimierung des Sauerstoffs und Ersatz durch Chloride gewahrt.

Magnesiumchlorid: In allen veränderten Zufuhrlösungen existierten erhöhte Konzentrationen von Kalzium, da Reaktionen des MgCl_2 mit dem zementeigenen Kalziumhydroxid stattfanden. Verbunden war diese Reaktion mit weißen Ausfällungen an der Oberfläche der Proben. Rechenberg und Sylla [REC1] legen den Reaktionsmechanismus dar, der zum Aufbau der Schichten aus Magnesiumhydroxid bzw. Magnesiumsilicathydrat führt:



Die Reaktion verursachte an den Proben keine Gefügeschäden, da nur oberflächennahe Schichten betroffen sind. Nach [REC1] bauen die Ausfällung von Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) auf der Oberfläche, selbst bei wenig dichtem Beton mit einem Wasserzementwert von 0,70, in Verbindung mit Calcit und Aragonit eine Schutzschicht auf, die einen Fortgang der Austauschreaktion unterbindet. Die Schutzschicht bleibt für Anionen, wie z.B. Chlorid, durchlässig.

Diese These wird durch die LIBS-Messungen bestätigt. Chlorionen dringen ohne erkennbare Zurückhaltung in den Feststoff vor, so daß sich qualitativ kaum Unterschiede zum Kalziumchlorid ergeben.

In den ersten 5 mm der Portlandzementenproben lagern sich Chlorgehalte zwischen 1,8 bis 4.2 M% an, ohne daß eine klare Differenzierung zwischen den 1 mol und 4 mol Lösungen eintritt. Bei den Portlandkompositzementen finden sich demgegenüber typische Abweichungen: 1 mol Lösungen bewirken Maxima von 1,5 M% (Cl) während andererseits hochkonzentrierte Lösungen 3,0 bis 4,5 M% Cl im Feststoff anreichern. Schwach konzentrierte Lösungen rufen zudem in den oberen 5 mm der Randzone einen Transport des zementeigenen Magnesiums in die Flüssigkeit hervor. Es entsteht, ähnlich den CaCl_2 – Lösungen, ein nur geringfügiges Auslaugprofil.

Eine Beteiligung dieser ausgelösten Mg-Anteile am Reaktionsprozeß (Formel 28) erscheint weniger wahrscheinlich, da sich in den Proben ohne Mg-Zufuhr ebenfalls solche Auslaugerscheinungen finden.

4 mol-Lösungen bewirken einen Anstieg des Mg-Gehaltes im oberflächennahen Bereich von 5 bis 8 mm (Abbildung 93). Insbesondere bei den Hochofenzementen mit höheren Mg-Grundgehalten ist in dieser Region ein Zuwachs von etwa 0,4 bis 0,5 M% zu verzeichnen.

Eine Diffusion der Alkalimetalle durch die Hydroxid- und Silikatschicht in Richtung der Lösung scheint ebenfalls ohne erkennbaren Widerstand möglich. Die Auslaugungsprofile von K und Na unterscheiden sich nicht wesentlich gegenüber denen von CaCl_2 . Dabei präsentiert sich Natrium wiederum inaktiver. Kalium hingegen verläßt bei nahezu allen Proben in den ersten 3 mm, bis auf die unlöslichen Anteile, die Randzone. Ausnahmen bilden dabei die beiden Zemente mit höherem Kalium-Grundgehalt, CEM I und CEM II (Alka 2 und 6).

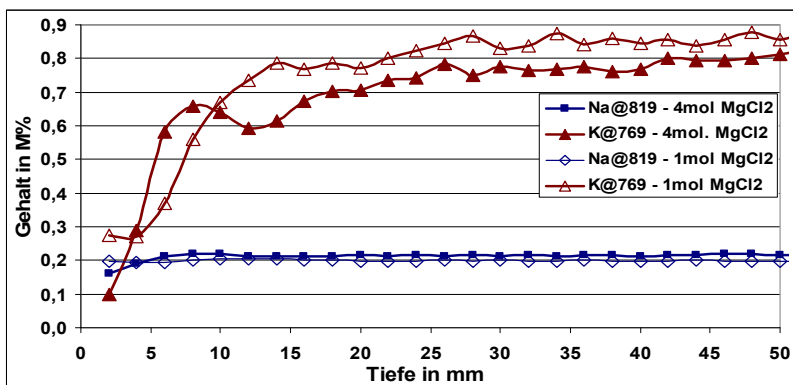


Abbildung 92: Differenzierte Auslaugprofile bei 1 mol und 4mol MgCl_2 , CEM I (Alka 2.8/2.9)

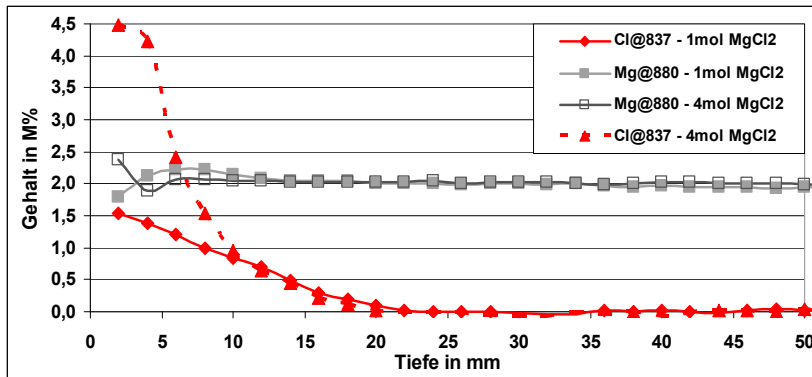


Abbildung 93: Elementverteilung Mg und Cl bei Zufuhr von MgCl_2 ; CEM II/A-M (Alka 6.8/6.9)

5.2.3 Chlorgradienten

Bei Portlandzementen werden die höchsten Cl-Gehalte durch die jeweils 4 mol Lösungen von NaCl und KCl generiert (Abbildung 94; 95). Dabei stellte sich ein Zusammenhang zwischen dem spezifischen Kaliumgehalt der verwendeten Zemente und den jeweils anlagernden Chloridmengen heraus. Bei Kaliumausgangsgelalten $\geq 0,65$ M% erzeugten die jeweils mit 4 mol KCl benutzten Proben die höchsten Gehalte in der Randzone. Sinkt der K-Gehalt $\leq 0,55$ M%, so entstehen wiederum durch NaCl die höchsten Chloranlagerungen. Im alkali-reduzierten CEM I ($w(\text{K})=0,42$ M%) verlaufen die lösungsabhängigen Gradienten fast übereinstimmend (Abbildung 94).

Proben aus CEM II und III weisen demgegenüber bei gleicher Tendenz grundsätzlich geringere Cl-Gehalte bei Zufuhr von AMH-Lösungen auf (Anhang; Tafel 9). Hier war ein Vordringen von Chlor nur bis 20 mm festzustellen.

Bei den 1 mol AMH- und EMH-Lösungen lag das Cl-Eindringprofil generell tiefer als bei den 4 mol Lösungen. Die Ursache wird darin gesehen, daß diese Lösungen aufgrund der geringeren Anionendichte ein besseres Konvektionsvermögen aufweisen.

Der NA-Zement (Alka 4) fällt sowohl bei den AMH- und EMH-Lösungen durch eine abgeminderte Anlagerung von Chlor in den unmittelbaren oberflächennahen Zonen auf.

Die Cl-Beladung der Randzone fällt bei $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$ grundsätzlich höher aus als bei den AMH-Lösungen (Abbildung 96), da aufgrund der Salzzusammensetzung auch höhere Cl-Konzentrationen zugeführt werden. Dieser lösungsabhängige Unterschied wird in beiden Konzentrationsstufen deutlich.

Generell beeinflusst ein unterschiedlicher Ca- oder Mg- Gehalt im Ausgangszement nicht die Cl-Gradienten.

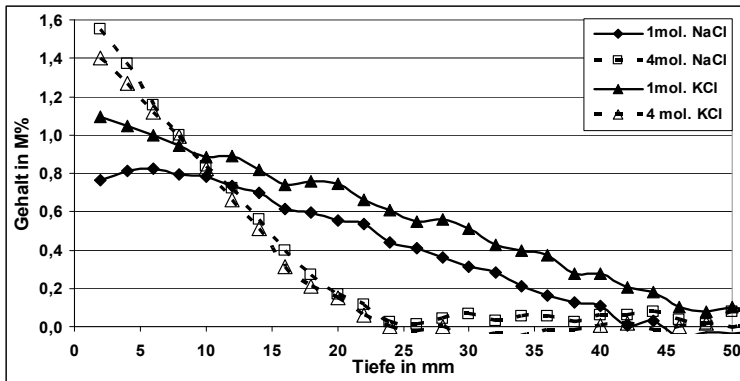


Abbildung 94: Chlorgradient in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt: alkaliarmer CEM I/ 42,5 NA

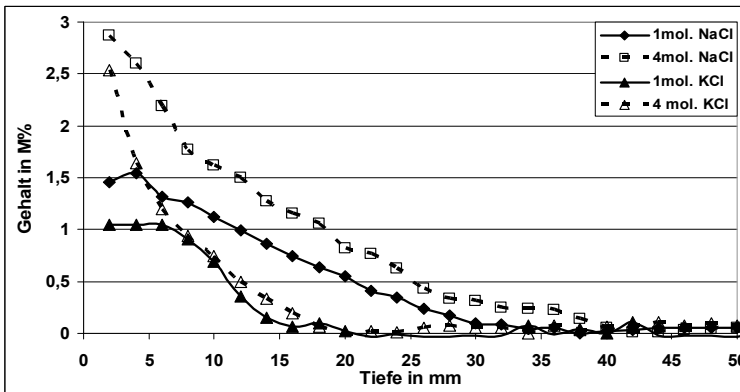


Abbildung 95: Chlorgradient bei hohem Kaliumgehalt mit $w(K)=0,867$ M% im CEM I/ 42,5 (Alka 2)

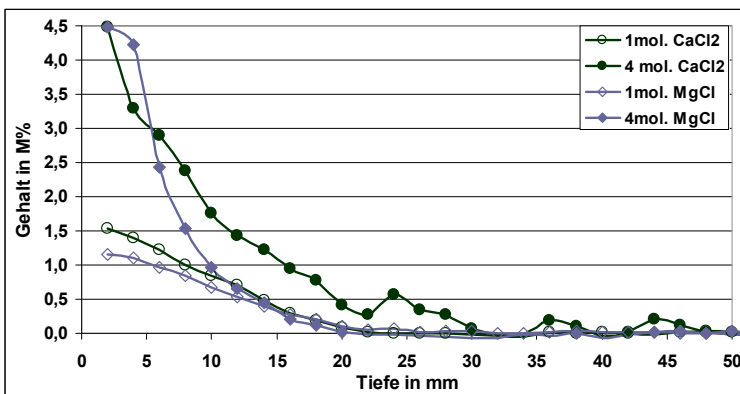


Abbildung 96: Chlorgradient bei Zufuhr von EMH-Lösungen im CEM II/ A-M (Alka 6)

5.3 Hydroxid- und Nitratlösungen

5.3.1 Natrium- und Kaliumhydroxid

Natriumhydroxid: Grundsätzlich war bei allen Zementen festzustellen, daß die 1 mol NaOH-Lösungen in den Randzonen höhere Na-Gehalte als die verwandten Lösungen mit NaCl erzeugen.

Die angelagerten Mengen verhalten sich umgekehrt proportional zu den zementeigenen Ausgangsgehalten. Die höchsten Konzentrationen liegen demzufolge in der Randzone des NA-Zementes (Alka 4) vor. Offenbar wird der bei diesem Zement reduzierte Kaliumvorrat durch Natrium ersetzt (Abbildung 97).

Die Kalium-Reduzierung an der Probenoberfläche infolge der Auslaugvorgänge beträgt $\Delta w(K) = 0,35$ und $0,62$ M%, welche beim NA-Zement Alka 4 zum fast vollständigen Kaliumrückgang führt.

Bei den 4 mol Lösungen verhält sich die Natriumanlagerungen hinsichtlich der Massenverhältnisse gegenüber den entsprechenden Chlorklösungen gleichwertig; teils werden diese bei den Misch- und Hochofenzementen sogar übertroffen.

Die Natriumgradienten sind sowohl in den Zementen mit hohem Kaliumgehalt als auch im NA-Zement stark ausgeprägt (Anhang, Tafel 11). Hierbei sind die Effekte offensichtlich gleichen Ursprungs: das Auslaugen hoher Kaliumanteile als auch die vorherige, herstellbedingte Dezimierung der Kaliummenge (NA-Zement) bewirken freien Sorptionsplätze, die für die Natriumanlagerungen zur Verfügung stehen.

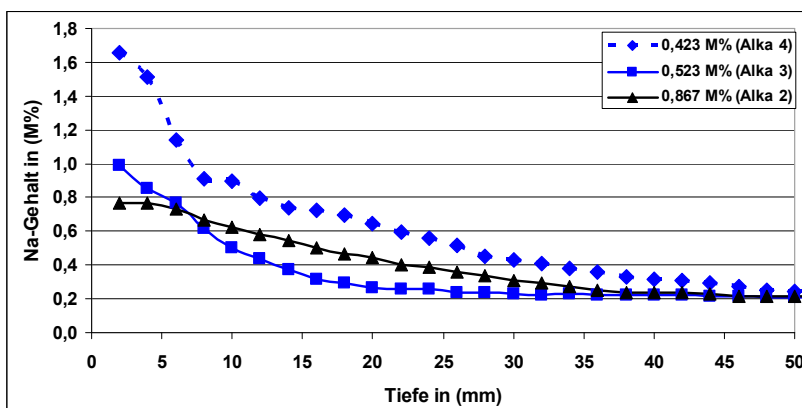


Abbildung 97: Na-Anlagerungsvermögen bei 1 mol Lösungen in Abhängigkeit des Kaliumgehaltes, CEM I

Kaliumhydroxid: Bei den CEM I und CEM II-Zementen lagern 1 mol KOH-Lösungen mehr Kaliummengen an als 4 mol Lösungen. Diese Bilanz kehrt sich bei den Hochofenzementen um. Bei der Extraktion von Natrium werden erwartungsgemäß nur die oberflächennahen Zonen des kapillaren Saugens ≤ 20 mm aktiviert. Der Na-Auslaugungsgradient ist dabei gering ausgeprägt (Abbildung 98).

Damit erreicht die Kalium-Eindringfront stets tiefere Bereiche als jene, die zur Na-Auslaugung angeregt werden. Auf diese Weise setzten sich die Ergebnisse aus den Alkalihalogeniden für die Alkalihydroxide fort.

Bei den 4 mol Lösungen liegt die Tiefe beider Fronten, Auslaugung und Eindringen, hinter der von 1 mol Lösungen (Abbildung 98). Letztere erreichen Maximalwerte von 40 mm bei der K-Penetrationsfront und etwa 25 mm bei der Extraktion des Natriums.

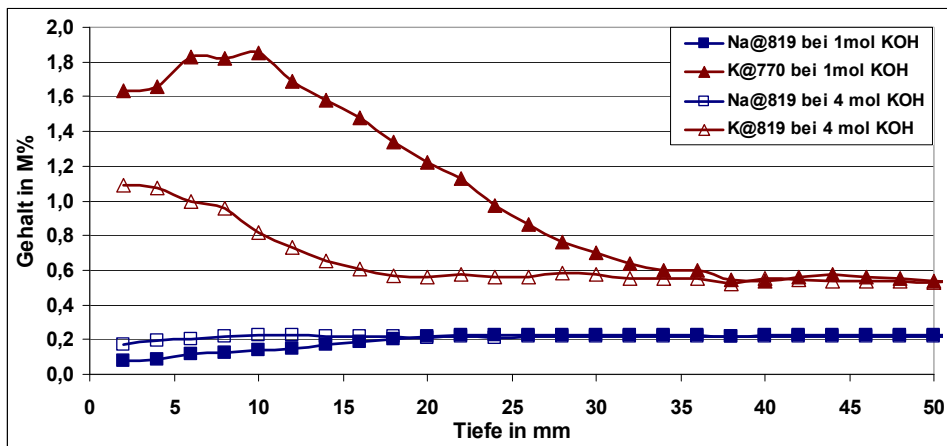


Abbildung 98: Extraktion von Na und Penetration von K bei KOH-Lösungen; CEM II/ B-S (Alka 5)

5.3.2 Lithiumhydroxid und -nitrat

In allen mit Lithiumlösungen beaufschlagten Proben läßt sich deutlich eine Beziehung zwischen den untersuchten Alkali-Elementen feststellen. Die löslichen Natrium- und Kaliumionen verlassen generell zugunsten des Lithiums ihre Besetzungsplätze in den obersten Randzonen.

Es handelt sich, wie bei zuvor vorgestellten Stammlösungen, bei dieser Auslaugung um einen tiefenbegrenzten, oberflächennahen Effekt, wobei die Vordringtiefe des Lithiums darüber hinaus in den Feststoff reicht. Offensichtlich kann Lithium bis zu einem bestimmten Lösungsgehalt freie Sorptionsplätze im Zementstein besetzen, ohne dabei Kalium und Natrium zu verdrängen. Qualitativ war dabei ein stärkeres Wechselspiel zwischen Kalium und Lithium zu beobachten, während der Auslaugungsprozeß den Na-Gehalt in der Radzone nur bis $w(\text{Na}) \geq 0,1\text{M}\%$ reduzierte.

Der von Thomas et. al. [THO2] eingeführte, auf Verhältnisgrößen der molaren Massen beruhende Alkali-Quotient soll durch eine neue Größe Ξ beschrieben werden:

$$\Xi (\text{molarer Alkali-Quotient}) = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Na} + \text{K}]} \quad (29)$$

Über dieses Hilfssystem proportionalisierte, äquivalente Mengenverhältnisse ermöglichen eine Gegenüberstellung zementeigener Alkaliverhältnisse zum eingedrungenen Lithium. In den Untersuchungen [THO2] wurde Lithium direkt mit dem Anmachwasser in die Probekörpern gleichverteilt. Die Ergebnisse zeigten, daß bei einem Verhältnis $\Xi \geq 0,8$ eine übermäßige Treibreaktion verhindert werden kann.

In den vorliegenden Penetrationsversuchen bestimmte der spezifische Li-Gradienten maßgeblich den Ξ -Quotient (Abbildung 99).

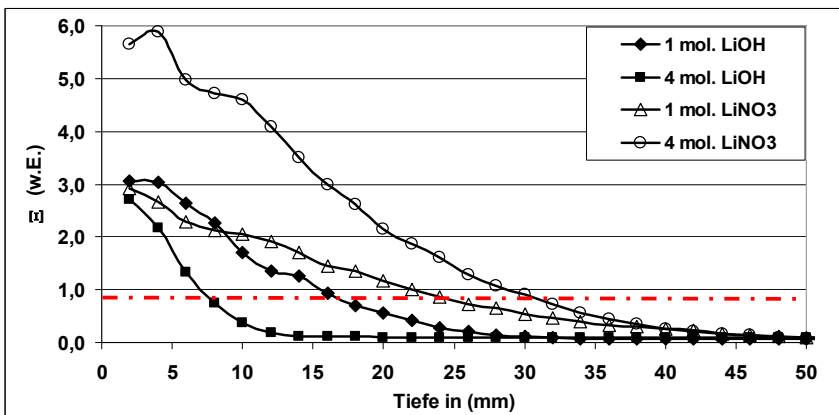


Abbildung 99: Alkali-Quotient Ξ bei LiOH und LiNO₃-Beaufschlagungen, CEM I/R (Alka 2.14 bis 2.17)

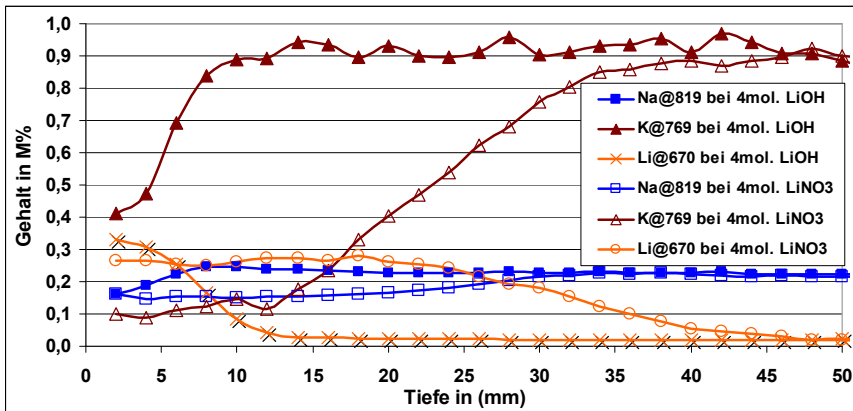


Abbildung 100: Tiefenprofile Na; K und Li bei Zufuhr von 4 mol LiOH und LiNO₃, CEM I/R (Alka 2.15 und 2.17)

Abbildung 101 liefert die Schlußfolgerung, daß vor allem Penetrationen mit niedrigkonzentrierten LiNO₃-Lösungen über mehrere Penetrationszyklen hinweg einen gleichförmigen, tiefenorientierten Li-Gradienten erzeugen können.

Bei unveränderten Li-Gradienten spielen für einen gleichförmigen Ξ -Quotienten die Extraktion von bindemittleigenem Natrium und Kalium als auch die Zufuhr von externen Alkalien eine vernachlässigbare Rolle.

Die Gegenüberstellung zu den ICP Messungen der veränderten Zufuhrlösungen zeigen allerdings auch für Li-Lösungen die differente Lösungsbereitschaft von Na und K auf (Anhang; Tafel 7 und 8). Die starke Interaktion zwischen Lithium und Kalium kann den Hinweis darauf liefern, daß die dämpfende Wirkung bei der Alkali-Kieselsäure- Reaktion vorrangig aus dem Austausch von Lithium gegen Kalium resultiert.

Es fiel bei allen Proben auf, daß die LiNO₃-Lösungen weiter als die LiOH-Lösungen in den Feststoff vordrangen. Letztere sind mit denen bei Natrium- und Kaliumhydroxid festgestellten Profilen verwandt.

Die LiNO₃-Tränkung erzielt im Feststoff maximale Li-Gehalte von 0,3 M%. Ist diese Wert erreicht, wandert die Li-front tiefer in die Probe. Dadurch scheint eine Aufnahme- bzw. Beladungskapazität definiert, die nicht überschritten wird.

Ähnlich verhalten sich die LiOH-beaufschlagten Proben. Hier stellt ein Maximalgehalt von $w(\text{Li})=0,5$ M% die Obergrenze dar. Dieser Wert ließ sich allerdings nur beim alkaliarmen-Portlandzement (Alka 4) mit abgesenktem K-gehalt nachweisen.

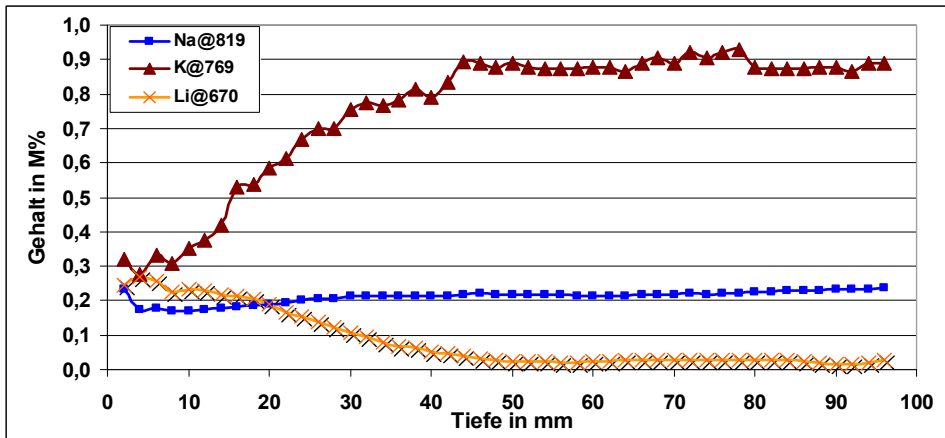


Abbildung 101: Li-Gradient in CEM I (Alka 2) bei 1 mol LiNO_3 mit den Auslaugprofilen Na+K

5.4 Zonen mit differentem Elementgehalt

Innerhalb weniger Proben konnten durch die LIBS-Messungen Bereiche differenter Elementverteilung festgestellt werden, die nicht der externen Zufuhr zuzuordnen waren (Abbildung 104). Hauptsächlich bei der Auswertung der empfindlichen Atomlinien im Spektrum 630 nm waren diese charakteristischen Zonen zu erkennen.

Die auch visuell auffälligen Bereiche zeigen verminderte Elementgehalte von Kalzium und Natrium sowie erhöhte Elementmengen an Wasserstoff und Silizium auf. Insbesondere bei den Portlandkompositzementen CEM II (Alka 5 und 6) traten diese Zonen ausgeprägt hervor.

Nach [BED2] lässt sich ein Bezug zwischen der Vickershärte an Zementsteinoberflächen und dem w/z-Wert herstellen. Der zweite Halbzylinder einer betroffenen Probe (Alka 5.3) wurde daher in Anlehnung an diese Untersuchungen mit dem Universalhärteprüfmaschine *Wolpert Dia Testor 2* hinsichtlich seiner Oberflächenhärte untersucht. Hierzu erfolgte aufgrund der Oberflächenrauigkeit ein Bedampfen (Sputtern) der Proben mit Gold bei vakuumähnlichem Unterdruck. Das Erreichen geeigneter Druckverhältnisse gestaltete sich aufgrund des bekannten Ausgasens der porösen Proben zeitintensiv.

Die Härtemessungen wurden unter zwei Prüfkräften, $F_1 = 3 \text{ kp}$ und $F_2 = 10 \text{ kp}$, absolviert. Der Anstellwinkel zwischen den Prismenflächen betrug 136° bei einer Diagonalen von $d_1 = d_2 = 1,2 \text{ mm}$ (Abbildung 102).

Im Ergebnis der Messungen waren zwischen dem Kern der Proben und den Randzonen unterschiedliche Oberflächenwiderstände festzustellen.

Im Randbereich konnten Härte von 30 bis 40 HV 3/10 gemessen werden, während in der auffälligen Kernzone lediglich Werte von 20 HV 3/10 vorherrschten.

Es ist zu vermuten, daß im Zuge der Erhärtung lösliche Elementanteile aus dem wäßrigen Kern der Probe in die Randzone mit geringerem Wassergehalt abwanderten und so Zonen mit verringerten Elementmengen geschaffen wurden.

Die ungleichmäßige Elementverteilung äußert sich darin, daß die Ca-Gehalte in den Randzonen auf $w(\text{Ca})=44\text{M}\%$ anwachsen und in der auffälligen Zone auf etwa $w(\text{Ca})=35$ bis $36\text{M}\%$ absinken. Es liegt somit eine Ca-Umverteilung innerhalb der Probe vor.

Ein Vergleich der Natriumlinien $\text{Na}@589,6$ nm und $\text{Na}@819,5$ nm verdeutlicht die Empfindlichkeit der gelben Natriumlinie bei geringen Elementmengen. Unter Ansatz der Kalibrierfunktion für $\text{Na}@589,6$ nm (Abbildung 44) wechseln die Massenkonzentrationen in der auffälligen Zone von $w(\text{Na})= 0,08\text{M}\%$ auf $0,38\text{M}\%$ im Randbereich. $\text{Na}@819,5$ nm kann in diesen Konzentrationsstufen nur die Konzentrationsunterschiede andeuten.

Eine leichte Heliumabsorption der betreffenden Oberfläche sorgte zusätzlich dafür, daß die Intensitätsverstärkung der He-empfindlichen Linien etwas höher ausfällt. Dieser Umstand ist jedoch als unwesentlich gegenüber den festgestellten Messwerten abzuschätzen.

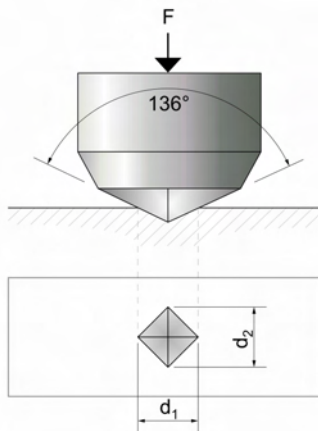


Abbildung 102: Bestimmung der Vickers-Härte



Abbildung 103: Probenoberfläche nach Härteprüfung

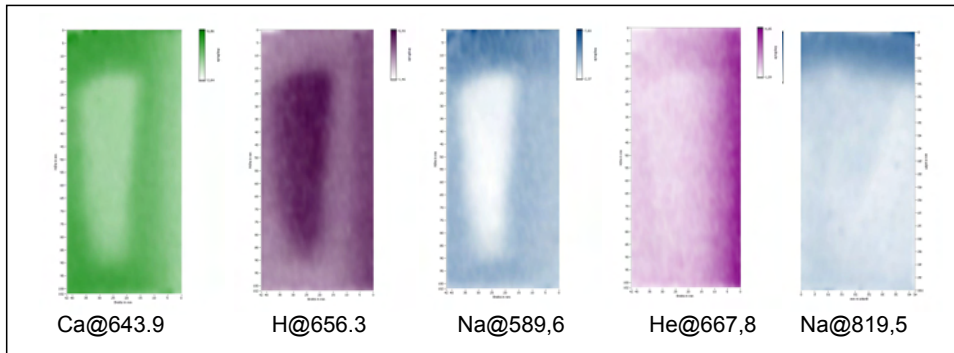


Abbildung 104: Zonen mit unterschiedlichem w/z Verhältnis; gekennzeichnet durch die Elementverteilung von Ca; Na; H und Li in der SZP 630 nm; CEM II/B (Alka 5)

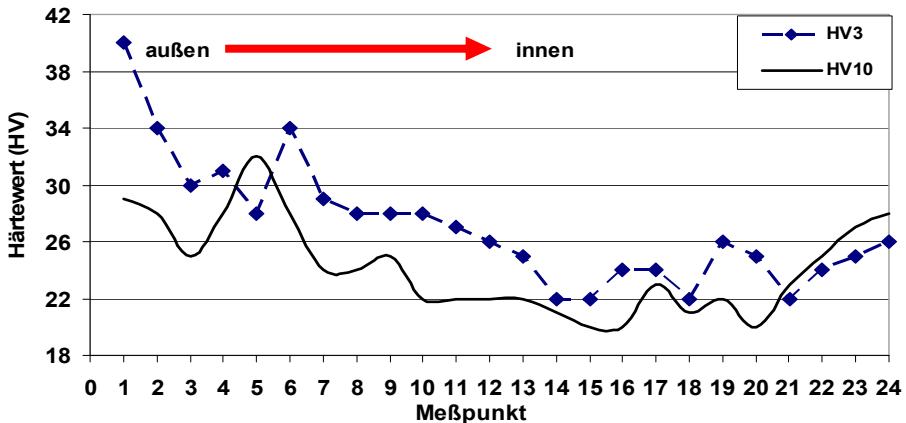


Abbildung 105: Härtewerte nach Vickers in den Prüflasten 3 und 10 kp in Probenquerrichtung

5.5 Zementmörtel

Aussagen zur Elementverteilung infolge der Zufuhrlösungen an den Zementmörtelproben können derzeit vorrangig durch qualitativen Vergleich zu den Ergebnissen für Zementstein vorgenommen werden. Für Mörtelproben sind die künftig zu erstellenden Kalibrierfunktionen auf die Heterogenität des Materials anzupassen.

Die Mörteluntersuchungen ergaben, daß größere Partikel ($d \geq \frac{1}{4}$ mm) eindeutig im Spektrum identifiziert werden können; diese Gesteinsanteile werden zudem weniger ablatiert.

Mit der Plasmazündung auf Gesteinsfraktionen höherer Festigkeit sind auch veränderte Absorptionseigenschaften festzustellen (Abbildung 107), die zu einer Verminderung des Untergrundsignals führen.

Für die unempfindlichen Linien Cl@837,6 nm und Mg@880,7 nm bedeutete dies, daß bei

zunehmender Anwesenheit von Feinstsanden in der Matrix - trotz normierter Intensitäten – Signalschwankungen zu beobachten waren. Bei steigendem Gehalt der Elemente verringert sich der Einfluß und die Abhängigkeit im Verhältnis Peak/Untergrund. Die Funktion des Gradienten wird konstanter.

Für die Emissionslinien Cl@837,6 nm und Li@670,8 nm werden nur geringfügige Korrekturen vorzunehmen sein, da Referenzwerte der Naßchemie hierfür erste Anhaltswerte lieferten. Lithium zeigt sich in den Messung von der Inhomogenität kaum beeinflusst. An der Chlorlinie waren geringfügige Schwankungen im Gradienten aufgrund der eingebetteten Quarzfraktion zu beobachten (Abbildung 106).

Natrium und Kalium konnten ebenso als Bestandteile des Quarzsandes identifiziert werden. Ihr Gehalt im Zuschlag unterschied sich gegenüber dem Grundgehalt des Bindemittels um den Faktor 2,5 bis 3,5. Diese Konstellationen bilden sich jedoch aufgrund der oben genannten Ablationsverhältnisse nicht im Gradienten ab.

Die bereits im Zementstein signalempfindliche K@769,9 nm reagiert auf die Quarzkorneinschlüsse durch größeren Intensitätsauschlag. Bei Zufuhr 4 mol KCl bzw. KOH-Lösungen ist auch hier ein gleichförmigerer Gradient zu erkennen.

Grundsätzlich waren für die Alkalien bei Verwendung der Kalibrierdaten des Zementsteins höhere Gehalte errechnet worden, so daß die Forderung nach Anpassung der Kalibrierung Bestätigung findet. Ferner war eine Verstärkung der Retardierung von Ionenfronten bei Zufuhr von 4 mol AMH-Lösungen gegenüber Zementstein festzustellen (Anhang, Tafel 12).

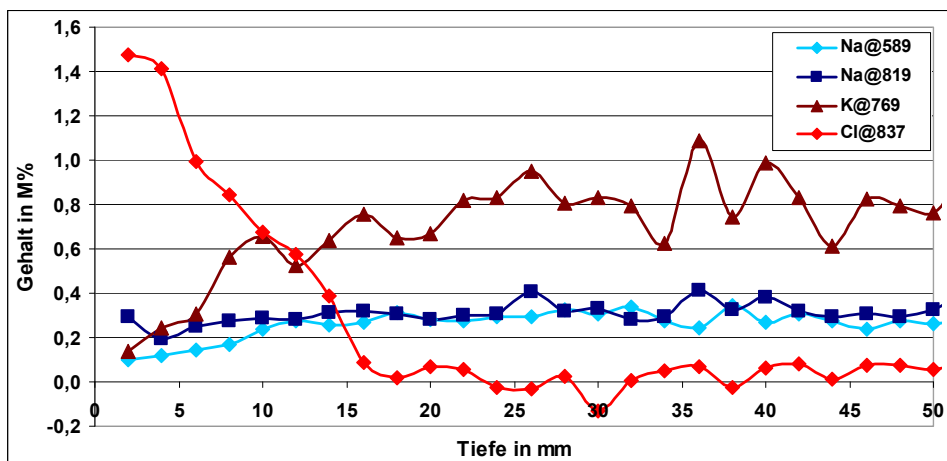


Abbildung 106: Erhöhte Streuungen der Stoffmengen durch Heterogenität; Auswertung unter Ansatz der Kalibrierfunktionen für Zementstein, Mörtelprobe M4.8 (1 mol. MgCl_2)

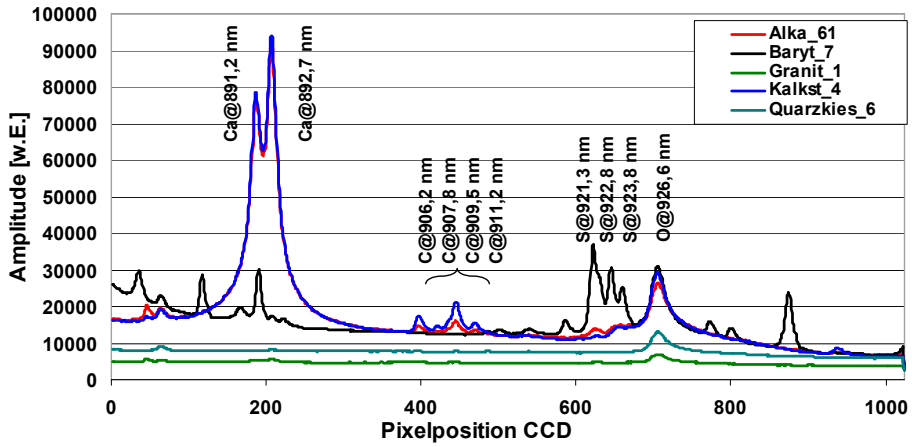


Abbildung 107: Spektren und deren Untergrundniveau von verschiedenen Gesteinen und Zement bei 913nm

5.6 Betrachtungen zu Rissen

In der ersten Zementsteinserien (Alka 1 u. 3) entstanden aufgrund ungewollter Lagerungsfehler Proben, die im Gefüge Risse aufwiesen. Diese lagen als feine Risse $\leq 0,1$ mm in Probenlängsrichtung vor. Solche Probekörper dienten dazu, das Anlagerungs- und Auslaugverhalten entlang der Risse zu beobachten.

Die Ergebnisse infolge einer rißtränkenden Zufuhrflüssigkeit sollen am Beispiel von 4 mol KCl an einer Probe aus CEM II/B-V (Alka 1) vorgestellt werden:

Gefügedichte Zonen des Zementsteins werden nicht von der über einen Riß eindringenden Zufuhrflüssigkeit erreicht (Abbildung 108). Kalium als lösungsspezifisches Kation lagert sich lediglich in den Zonen entlang der Rißflanken an. Durch den strömenden Transport der Lösung an den Rißflanken kommt es im Gegenzug zur Auslaugung von Natrium. In der Austrittszone der Flüssigkeit verstärkt sich der Auslaugeffekt, da die an der Unterseite anhaftende Flüssigkeit die gesamte Bodenfläche erreicht.

Von der massiven Auslaugung werden auch lösliche Kalziumanteile erfaßt.

Chlor penetriert über die Rißflanken wesentlich tiefer ein, verteilt sich weitgehend homogen und wird gleichwohl an der gefügedichteren Zone im Vordringen gestoppt. Der Sauerstoffanteil sinkt im Auslaugungsgebiet, da Alkalihydroxide fehlen.

Baupraktisch ist zu schlußfolgern, daß neben dem bevorzugten Eindringen von Flüssigkeiten auch die unmittelbare Rißumgebung wesentliche Veränderungen im Elementhaushalt erfährt. Deutlich gefährdet ist die Probenunterseite, da sich hier der Auslaugprozeß durch anhaftende Lösungsanteile verstärkt und zusätzlich ein flächiges Zurücksaugen von Chlor erfolgen kann.

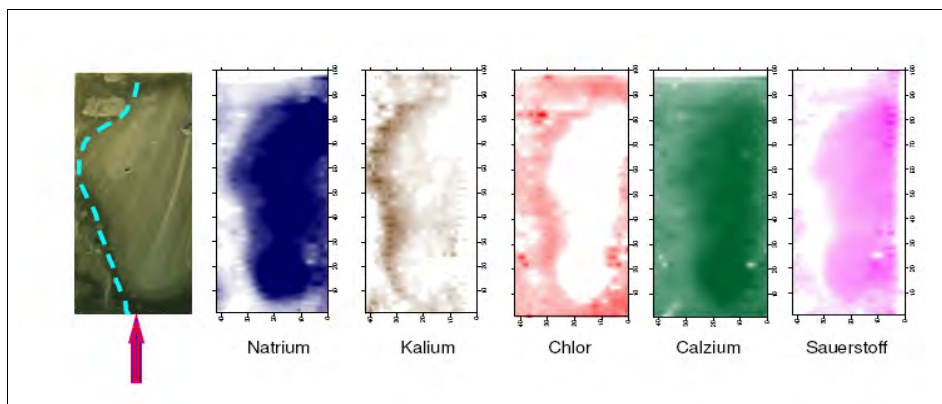


Abbildung 108: Verteilung elementspezifischer, normierter Intensitäten entlang eines Längsrisse; CEM II (Alka 1.2), Zufuhrlösung 4 mol KCl in Pfeilrichtung

6 Bauwerksuntersuchungen

6.1 Abgrenzung Zementmatrix-Gesteinskörnung

Beton kann hinsichtlich seiner Struktur prinzipiell als ein Zweiphasensystem beschrieben werden. So nimmt die Zementsteinmatrix etwa 30 Vol% und die verschieden fraktionierte Gesteinskörnung ca. 70 Vol% ein.

Bereits erste Messungen an Mörtel- und Betonoberflächen verwarfen aufgrund dieser Heterogenität eine ähnliche Auswertung wie beim Zementstein. Es entstand nun die Erfordernis, eine differenzierte Unterscheidung zwischen Gesteinskörnung und Zementmatrix herbei zu führen.

Daraus resultierte die Notwendigkeit, die angeregten Festkörperanteile durch strahlungsspezifische Auswertekriterien zwischen Matrix und Gestein abzugrenzen.

Als verfahrensspezifische Abgrenzungskriterien konnten 3 grundsätzliche Möglichkeiten gefunden werden:

1. das Intensitätsverhältnis Kalzium/Sauerstoff
2. die Dreistoffbeziehung zwischen den Intensitäten der Elemente Silizium; Aluminium und Kalzium und
3. die Verteilung von Wasserstoff auf der getrockneten Probenoberfläche

Das **Kalzium/Sauerstoff-Verhältnis** vergleicht die normierten Intensitäten beider Elemente in einem Spektrum. Bei einem erhöhten Ca/O Verhältnis kann von einem hohen verdampften Anteil des Bindemittels im Brennfleck ausgegangen werden (Abbildung 109). Geringe Ca/O Verhältnisse deuten hingegen auf einen hohen Anteil an Gesteinskörnern hin. Als entscheidend stellte sich heraus, daß immer Kalzium- und Sauerstofflinien aus einem Spektrum herangezogen werden, da von Spektrum zu Spektrum jeweils unterschiedliche Ca/O-Strahlungsverhältnisse

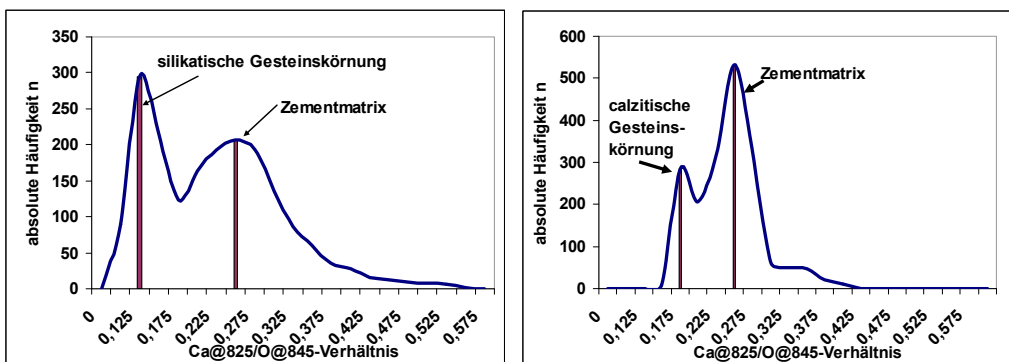


Abbildung 109: Verteilung von Gesteinskörnung und Zementmatrix im Ca/O Verhältnis bei Einsatz von silikatischen (links) und calzitischen (rechts) Gesteinen

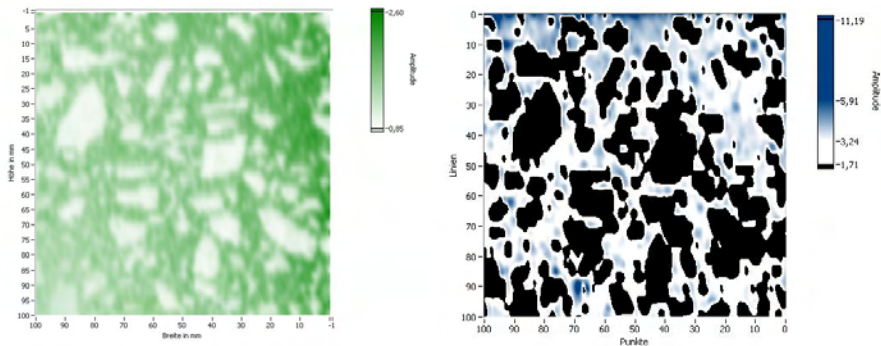


Abbildung 110: Bildgebende Ca-Verteilung mit silikatischen Gesteinskörnungen (links) sowie Na-Verteilung unter Abbildung eines $\text{Ca}@825/\text{O}@844}$ Verhältnis $\geq 0,22$ (schwarz= Gesteinskörnung mit $\text{Ca}/\text{O} < 0,22$) in einer Probe aus Fahrbahndeckenbeton (rechts)

aufgrund charakteristischer Intensitäten in den Spektrallinien vorliegen. Auch hierfür empfiehlt sich eine zukünftige Kalibrierung, da durch Massenkonzentrationen identische Bezugsgrößen herrschen.

Untersuchungen zu diesem Trennungskriterium wurden an Fahrbahndeckenbetonen mit dem Bindemittel Portlandzement und silikatischen Gesteinen im Spektrum $\text{SPZ}@808$ nm für die Linien $\text{Ca}@825.5$ nm und $\text{O}@844.6$ nm vorgenommen (Abbildung 109; 110).

Dieses Kriterium kann, wie Abbildung 109 zeigt, auch bei calzitischen Gesteinskörnung Anwendung finden. Der spezifische Kalziumanteil ist denen von Zementen ähnlich, jedoch liegt in diesen Gesteinen ein höherer Sauerstoffanteil vor, der das Ca/O -Verhältnis unterhalb des Zementniveaus absinken lässt.

Abbildung 111 stellt anhand einer Gegenüberstellung von quantitativen Intensitätsverhältnissen ausgewählter Gesteine zu den verwendeten Zementen dar, daß die **Dreistoffbeziehung** der Si-, Ca- und Al-Gehalte einen geeigneten Indikator zur Unterscheidung bildet. Eine Zuordnung dieser Elementgehalte führt damit zum zweiten Abgrenzungskriterium. Da Silizium und Aluminium auch bei Lösungsangriff am Feststoff stabil bleiben und die Mengen an gelöstem Kalzium in einem geringfügigen Verhältnis zum Gesamtgehalt stehen, bleibt die Dreielementbeziehung auch bei Lösungskontakt stabil. Alkalielemente schieden hierbei als Unterscheidungsmerkmal aufgrund ihres Vorkommens vor allem in quarzitäen Gesteinen aus. Silikatische Gesteinkörnungen besitzen naturgemäß hohe Si-Anteile, während die überwiegenden Kalziummengen der Zementmatrix zuzuordnen sind. Calzitischen Gesteinen fehlen hingegen Si- und Al-anteile.

Die Dreielementbeziehung ermöglicht insoweit die als Matrixüberschuß zu akzeptierende Elementmenge abzugrenzen und festzulegen.

Abbildung 112 klassifiziert Gesteine, Zementstein und Beton im Dreistoffdiagramm aufgrund ihrer normierten Emissionsverhältnisse in den Gruppen Ca@643,9 nm + Mg@279,55 nm; Al@265,2 nm + Fe@274,9 nm sowie Si@288,2 nm. Während sich reine Gesteine gegenüber Zementstein im Diagramm zueinander deutlich differenzieren lassen, bildet Beton insbesondere aufgrund von Feinstsanden eine Übergangsmenge (grau umrandet) zwischen den charakteristischen Zement- und Gesteinszonen aus.

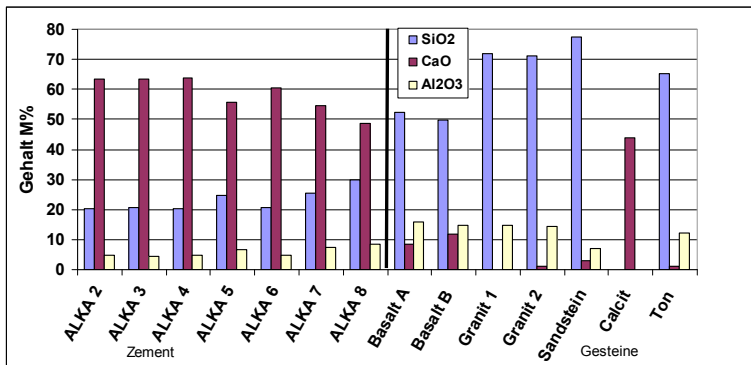


Abbildung 111: Vergleich der Silizium-, Kalzium- und Aluminiumoxidgehalte verwendeter Zemente und ausgesuchter Gesteine

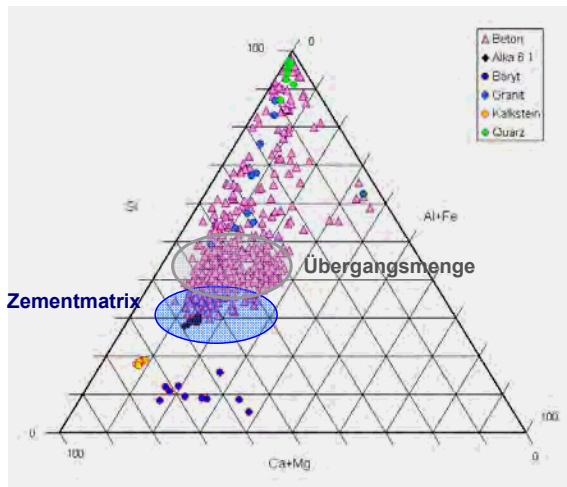


Abbildung 112: Differenzierung der norm. Intensitäten von Zement, Beton und ausgesuchten Gesteinskörnung im Dreistoffdiagramm (Messungen mit Echelle-Spektrometer)

Ein dritter Ansatz für das Abgrenzungskriterium fand sich über die **Elementverteilung des Wasserstoffs**. Am Beispiel einer Betonprobe in Abbildung 113 demonstriert, ermöglicht die Intensitätsverteilung der Wasserstofflinie $H@656,3$ nm über die Oberfläche eine klare Differenzierung der Strukturen. Die Gesteinskörnungen mit geringen H-Gehalten heben sich von den Wasserstoffmengen der Bindemittelmatrix ab. Diese Differenzierung wird durch das chemisch und physikalisch gebundene Wasser des Zementsteins möglich; beispielhaft seien hierbei die Hydratphasen zu nennen.

Einen einsetzenden Karbonatisierungsprozeß und die damit freigesetzten Wasseranteile können zudem ansatzweise an der Bindemittelmatrix der oberen und unteren Randzone als verminderte Wasserstoffanteile erkannt werden.

Bereits im Zementmörtel senkt sich gegenüber Zementstein die normierte Intensität der Wasserstofflinie aus den bekannten Gründen: die Inhomogenität und volumenbezogen geringere Zementsteinanteile generieren geringere Verdampfungsmengen (Abbildung 114).

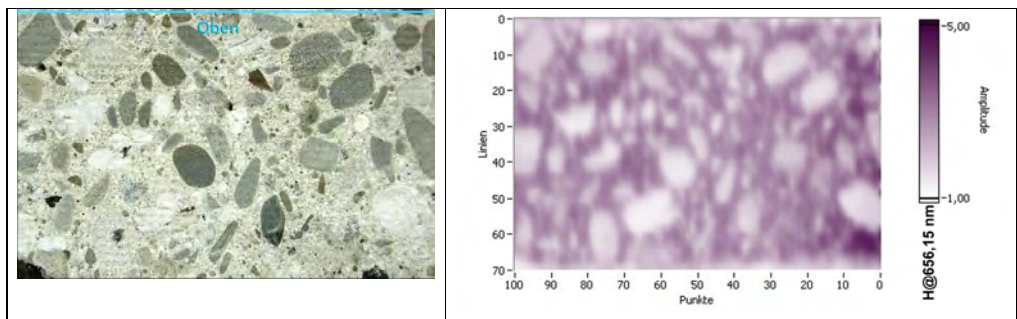


Abbildung 113: Wasserstoffverteilung in einer Betonprobe durch Auswertung von $H@656,3$ nm zur Unterscheidung der Matrix gegenüber der Gesteinskörnung an einer CIF-Betonprobe

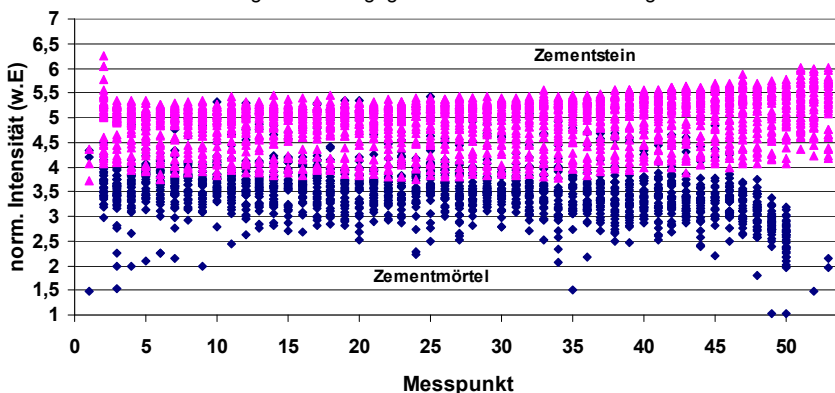


Abbildung 114: Differenzierung im norm. Signal der Linie $H@656,3$ nm zwischen Zementstein (oben) und Zementmörtel (unten)

6.2 Abwitterungsverhalten von Fahrbahndeckenbetone

Fahrbahndeckenbetone zeigen der Laborprüfung des Frost-Tau-Widerstandes mit Taumitteln (CDF-Test) an ihren spezifischen Schal- und Oberflächen ein differentes Abwitterungsverhalten. Bollmann und Lyhs [BOL2] stellten fest, daß bei Probewürfeln mit verschiedenartig geschalteten und teils mit Trennmittel behandelten Flächen deutliche Unterschiede im Abwitterungsverhalten auftraten (Abbildung 115). Das ungleichartige Abwitterungsverhalten von Oberflächen ließ sich nicht aus dem fast übereinstimmenden Saugverhalten jener Flächen herleiten. Vielmehr mußten andere, oberflächennahe Prozesse diese Materialverluste beeinflussen.

An 2 Probewürfeln mit identischer Rezeptur und gleichem Zement (CEM II/B-S 42,5 st) wie in der vorgenannten Veröffentlichung wurden die verschiedenartigen Seitenflächen nachempfunden: an den Seiten M1 befand sich eine vertikale Schalung aus Teflon; an der Seite M2 eine nichtsaugende Schalung mit Trennmittel und die Seite M3 repräsentiert die glatt abgezogene Oberfläche des Probekörpers. Der Wasser-Zementwert betrug 0,45.

Der fokussierte Laserstrahl diente bei diesen Untersuchungen zur Ablation der Oberfläche. Im Zentrum der Würfelaußenseiten wurde eine jeweils charakteristische Teilfläche von 50 x 50 mm ausgewählt, die der Laser schichtenweise abtrug. Der Mittelwert aus 2 Laserschüssen je Meßpunkt kennzeichnet eine Meßebene. Die durchschnittliche Ablationstiefe, die eine Plasmazündung hervorruft, darf hierbei mit durchschnittlich 40 µm angenommen werden. Als Resultat des Materialabtrags entstand eine stark strukturierte, fast kraterähnliche Oberfläche, für die spezifische Absorptionseigenschaften sowie höhere Festigkeiten der Gesteinskörnungen gegenüber der Zementmatrix verantwortlich zeichnen.

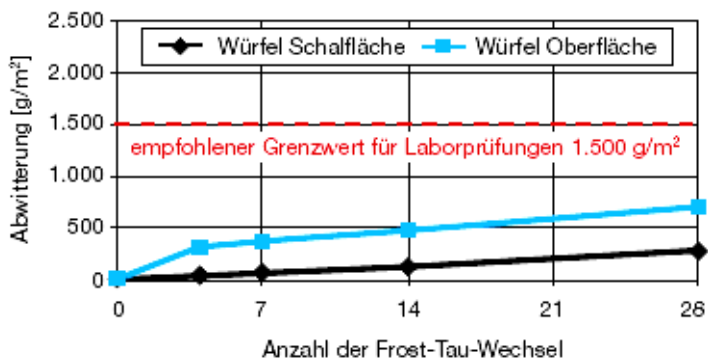


Abbildung 115: Unterschiedliches Abwitterungsverhalten an verschieden behandelten Flächen eines CDF-Würfels nach [BOL2]

Die spektroskopische Auswertung der emittierten Plasmastrahlung bezog sich auf Natrium (Na@819,5 nm), Kalium (K@769,9 nm) und Kalzium (Ca@849,8 nm). Abbildung 116 stellt die sich ändernde Elementverteilung der Alkalimetalle Na und K über 5 Meßebenen dar. Da weitere interessierende Emissionslinien nicht aus den gewählten Spektren nach Tabelle 4 zu erfassen waren, wurden die Messungen mit dem Echelle Spektrometer (Anhang, Tafel 4) durchgeführt.

Absonderungen von Feinstpartikeln durch Überschußwasser als auch der Wasserentzugs infolge des Abtrocknens der Oberfläche begünstigt während der Erstarrung die Ausformung eines Mehrschichtsystems mit spezifischem Ionenhaushalt.

Die Steigerung des Natriumgehalts im oberflächennahen Feinstmörtel ist unterschiedlich ausgeprägt. Ein Vergleich der Natriumverteilungen an den Flächen M1/M2 gegenüber M3 zeigt deutliche Unterschiede. Es existiert bereits unmittelbar an der Oberfläche M3 ein über 2-facher Na-Gehalt gegenüber dem Ausgangswert des Bindemittels. In einer Tiefe von 160 bis 240 μm erreicht die Na-Anlagerung ihr Maximum und sinkt danach auf das Niveau der geschalteten Flächen ab. Der abgeschwächte Gehalt im Bereich von 0 bis 160 μm wird einer Alkali-Auslaugung durch die Wasserlagerung des Würfels nach *DIN EN 12390* zugeordnet.

Hingegen liegen bei den seitlichen Schafflächen geringere oberflächennahe Anlagerungen vor. Die Auswertungen der Elementmengen im Profil M1 und 2 verdeutlicht demgegenüber eine begrenzte Anlagerung sowie mäßige Abnahme des Na-Gehaltes bei zunehmender Tiefe.

Beim Kalium ist eine ähnlich gestaffelte Verteilung im Tiefenprofil der abgezogenen Schalseite zu beobachten. Zwischen 160 und 320 μm bildet sich ein Plateau mit maximalen K-Gehalten aus. Aufgrund des höheren löslichen K-Depots kommt es auch an den geschalteten Oberflächen zu Maxima, die ca. 1,7-fach über dem Grundgehalt des Ausgangszementes liegen.

An der Fläche M3 liegt die Feinstmörtelschicht mit einem überwiegendem Bindemittelanteil bis zu einer Tiefe von 400 bis 600 μm vor. An den geschalteten Flächen M1 und M2 erstreckt sich jene lediglich bis 240 μm .

Beim Vordringen des Lasers in tiefere Zonen wird zudem die Differenzierung im Verhältnis zwischen Gesteinskörnung und Bindemittelmatrix sichtbar. Um das Anlagerungs- und Auslaugverhalten dieser Regionen besser beschreiben zu können, sind die Trennungskriterien nach Kap. 6.1 zu entwickeln.

Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den im CDF-Test ermittelten Abwitterungswerten (Abbildung 115). Auffällig war, daß die in [BOL2] ermittelten Abwitterungsmengen nach 28 Frost-Tau-Zyklen jeweils mit den Wendepunkten der Elementgradienten zusammen fallen.

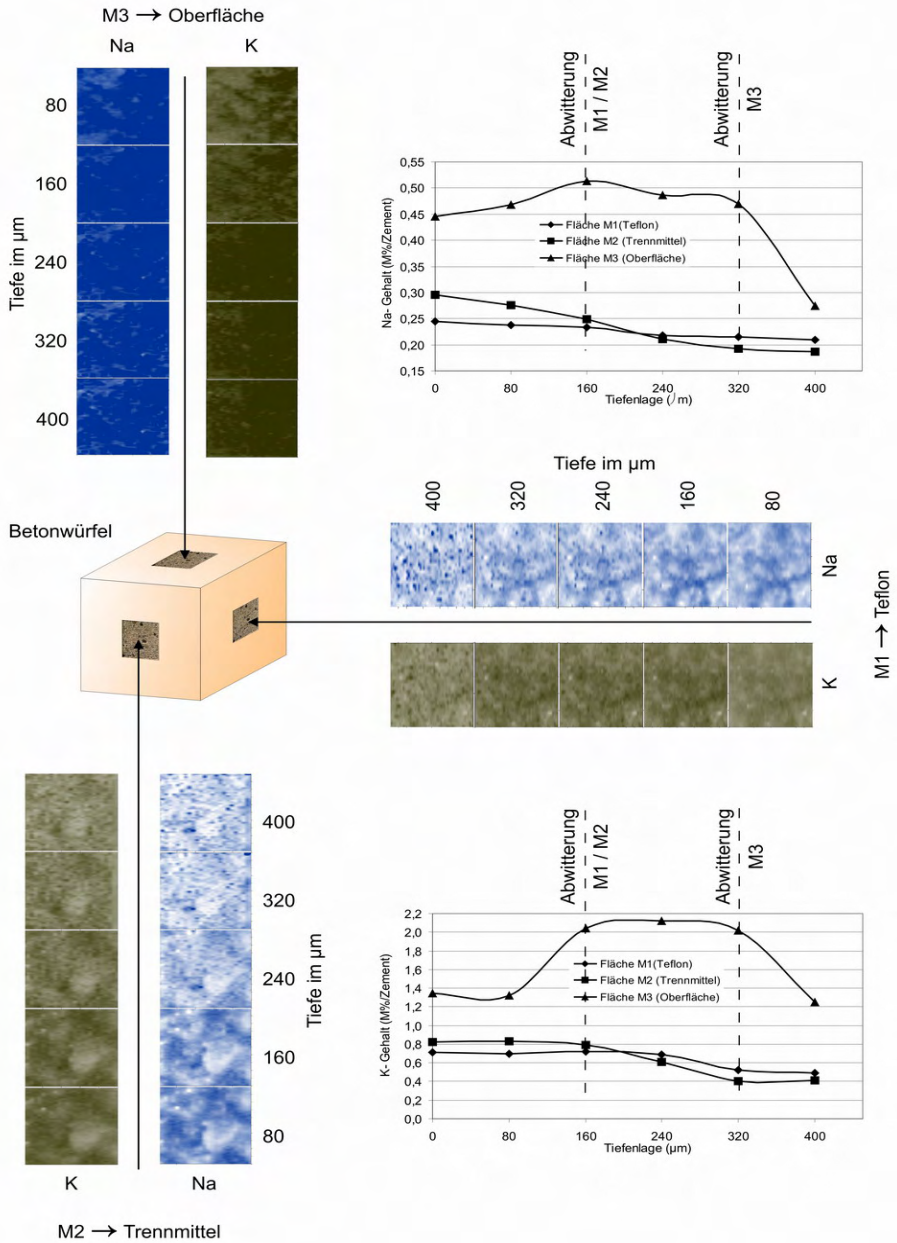


Abbildung 116: Durch schichtenweises Ablatieren erzielte oberflächennahe Elementverteilung von Na und K in Abhängigkeit von der Schaffläche

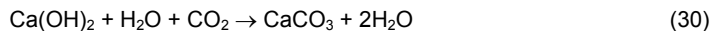
6.3 Eindringen von Kohlenstoff

An den drei Seitenflächen des zuvor vorgestellten Betonprobewürfels wurde zusätzlich die Kohlenstofflinie C@247,8 nm ausgewertet. Diese Emissionslinie befindet sich nicht in den gewählten Spektren nach Tabelle 4; somit fand auch hier das Echelle Spektrometer (Anhang, Tafel 4) Verwendung.

Vorweg muß neben einer Fremdanreicherung von Kohlenstoff immer davon ausgegangen werden, daß im Bindemittel Restmengen an gebundenem (HS) und organischem Kohlenstoff existieren.

Zwischen einer durch ölasierte Trennmittel und einer durch CO₂-Gasdiffusion hervorgerufenen Kohlenstoffanreicherung in der Randzone bestehen kaum quantitative Unterschiede (Abbildung 117). Auffällig war allerdings, daß der C-Gradient an der Meßfläche M3 (Oberfläche) nach 300 µm stark abfällt.

Überdies lagen an der Oberfläche M3 größere Kalziummengen vor, die eine Reaktion und damit die Anwesenheit von CaCO₃ fördern (Abbildung 118). Charakteristisch hierzu war, daß dieser Ca-Gradient übereinstimmend mit seinem Kohlenstoffprofil in der Tiefe von 300 bis 400 µm abnahm. Offensichtlich ist der quantitativ umsetzbare Kohlenstoffanteil aus der CO₂- Gasdiffusion neben dem H₂O-Angebot



auch an die reaktionsfähige Ca-Anteile der Porenlösung in der jeweiligen Tiefe gekoppelt.

Die mit Trennmittel kontaktierte Fläche zeichnet sich dagegen durch ein, nach 200 µm fast gleichförmiges Eindringprofil aus. Selbst die mit Teflonschalung ausgestattete Seite besitzt bis 400 µm konstante Kohlenstoffmengen.

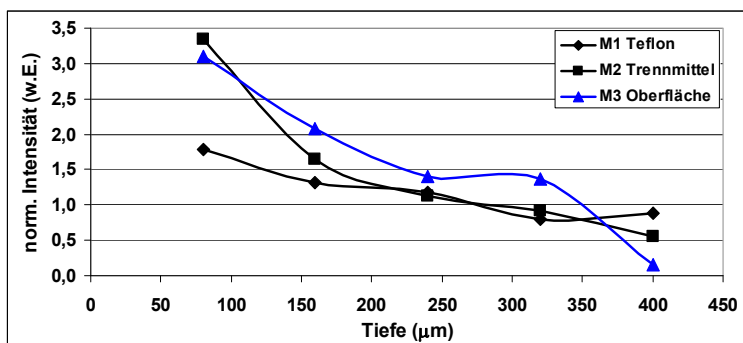


Abbildung 117: Kohlenstoffgradient der Linie C@247,8 nm (Echelle-Spektrometer-System) an den drei Meßflächen des CDF-Probewürfels

Etwa 6 Monate nach der Messung, bei Lagerung unter raumklimatischen Bedingungen, erfolgte eine indikative Bestimmung der Karbonisierungstiefe an den Testflächen mit einem Sprühindikator: 1% Phenolphthalein in 90% Ethanol. Dabei waren an der Oberflächenseite (M3) eine Karbonisierungstiefe von durchschnittlich 6800 μm ; an der Teflon-berührten Seite von i.M. 3700 μm und an der mit Trennmittel kontaktierte Schalfläche von i.M. 700 μm festzustellen. Damit können, ausgehend von den Flächen M1 und M3, erkennbar mehr Kohlenstoffmengen durch die Karbonisierung eingebunden werden, als für ein Absenken des pH-Werts $\leq 9,8$ (gekennzeichnet durch Farbumschlag und chemisches Referenzverfahren) notwendig sind.

Es muß künftig dabei der Fragestellung genauer nachgegangen werden, ob aus den vorhandenen Kohlenstoffmengen proportional auf das Reaktionsprodukt CaCO_3 geschlossen werden darf.

Eine Rückführung auf normierten Intensitätsverhältnisse Ca/C liefert dazu erste Ansätze (Abbildung 119).

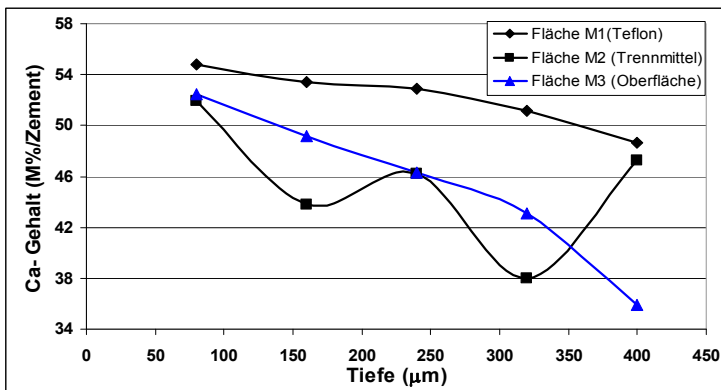


Abbildung 118: Kalziumgradient $\text{Ca}@849,8 \text{ nm}$ innerhalb der Flächen M1 bis M3

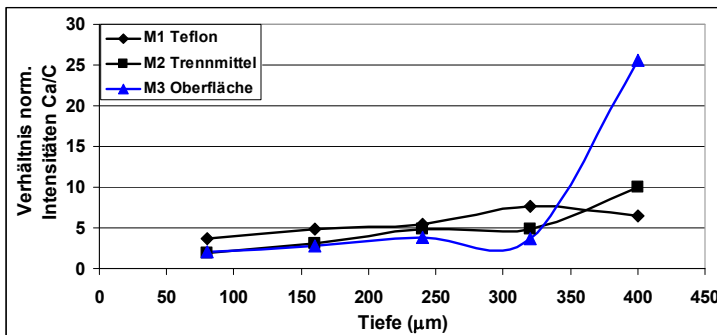


Abbildung 119: Tiefenentwicklung des Verhältnisses normierter Intensitäten $\text{Ca}@849/\text{C}@248$

7 Zusammenfassung

7.1 LIBS-Messverfahren

Durch das Verfahren der Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie eröffnen sich neuartige Perspektiven zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementmengen in mineralischen Baustoffen. Die vorgestellten Versuche lieferten einerseits wichtige Parameter für eine optimierte Anregung bei Laserpuls, Prozeßgas, Absorption, Erwärmung und Verdampfung als auch andererseits für die spektroskopischen Nachweise elementarer Analyten.

Es sind nachstehende Schlußfolgerungen zu ziehen:

1. Für alle wesentlichen, im Bindemittel Zement vorkommenden sowie für von außen, z.B. durch Taumittleinwirkung, zugeführte Elemente (Ca; Mg; K; Na; C; Li; Cl; Si; H; O; S) wurden Emissionslinien gefunden, die im sichtbaren Wellenlängenbereich eine spektroskopische Auswertung ermöglichen.
2. Ab einer Leistungsdichte von 10^{10} W/cm² lassen sich auf Zementsteinoberflächen laserinduzierte Plasmen erzeugen, deren emittiertes Licht elementspezifischen Atomlinien zuzuordnen ist.
3. Die mit einer Plasmabildung einhergehende Ablationsrate konnte an Zementstein und Zementmörtel bestimmt werden. Hierbei fällt die Feststoffverdampfung zwischen Bindemittelmatrix und Gesteinskörnung unterschiedlich aus und ist auch von der jeweiligen Position gegenüber dem Fokus abhängig. Die akustische Stoßwelle in Verbindung mit dem Abströmen des Plasmas führen zur differentiellen Zerstörung des Gefüges.
4. Durch mikroskopische Untersuchungen der Kratermorphologie waren Schmelzvorgänge an den Kraterflächen feststellbar, die zum Zusammenbruch der Kristallstruktur führen. Dieser Vorgang bleibt jedoch ohne Einfluß auf den zu bestimmenden Elementgehalt.
5. Mit der verwendeten Einheit von Spektrograph und Detektor wurden für Zementstein CEM I/ II und III Kalibrierfunktionen 1. Grades für die Atomlinien Na@819,5 nm, K@769,9 nm, Li@670,8 nm, Mg@880,7 nm, Ca@643,9 nm und Cl@837,6 nm aufgestellt.
6. Die Normierung der Intensität spezifischer Emissionen konnte für die beobachteten Spektren durch das Verhältnis der Peakamplitude zum Untergrundsignal herbei geführt werden.
7. Für die kalibrierten Funktionen wurden deren Leistungsmerkmale, wie Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, numerisch oder empirisch ermittelt. Die untersuchten Emissionslinien können zudem die baupraktisch auftretenden Elementgehalte hinreichend abbilden. Durch die Zuführung des Prozeßgases Helium läßt

sich die Intensität bestimmter Emissionslinien, beispielhaft Cl@837,6 nm; H@656,1 nm und Ca@643,9 nm steigern.

Im Gegensatz hierzu waren aber auch Emissionslinien zu beobachten, bei denen diese Gasatmosphäre eine Dämpfung bewirkt. Dies betrifft die Alkalilinen Na@819,5 nm und K@769,9 nm.

8. Es wurden Messungen unter Doppelpulsmodi mit konstanten Pulsenergien und variablem Interpulsabstand 0 bis 40 μs an Steinsalz und Zementstein durchgeführt. Für Cl@837,6 nm, O@844,6 nm, Ca@854,2 nm und Na@819,5 nm lassen unter Argon-, Helium- und Luftatmosphäre keine Steigerung der Intensitäten gegenüber den Einzelpulsen erkennen. Lediglich unter Luftatmosphäre sind bei Steinsalz für Cl@837,6 nm und 5 μs Pulsabstand Intensitätssteigerungen nachzuweisen.
9. Die anwachsende Festkörpertemperatur im makroskopischen Plasmagebiet führt erst ab 40 bis 50 aufeinander folgenden, fixierten Plasmazündungen zu einer Änderung der Linienintensitäten. Dieser Effekt ist deshalb zu vernachlässigen.
Dagegen bewirkt das Prozeßgas als auch die Erwärmung ein Austrocknen der Probe. Hoher Feuchtigkeitsgehalt der Proben führt zur Anhebung des gesamten Spektrums.
10. Ein Absenken äußerer Druckverhältnisse bei Exposition in einer Druckkammer übt im Bereich von 10 bis 200 mbar Einfluß auf die Intensität charakteristischer Linien aus. An Steinsalz- und Zementsteinproben konnte eine Steigerung des Signals für Cl@837,6 nm und Na@819,5 nm erreicht werden. Damit einhergehend führen jedoch solche Druckzustände infolge Porenausgasen und Austrocknung zu einer Verschiebung löslicher Elementmengen an die Oberfläche.
11. Die Leistungsfähigkeit der verwendeten LIBS-Apparatur bestätigt sich vor allem in der Quantität und Schnelligkeit der durchgeführten Messungen. Für die experimentellen Untersuchungen an den Zementsteinproben und der Mörtelserie wurden auf etwa 250 Probenoberflächen ca. 1,5 Millionen Plasmen gezündet und ausgewertet. Für eine Probenfläche aus Zementstein in den Abmessungen 46 x 100 mm im Meßpunktraster nach Abbildung 27 dauert das analytische Scannen ca. 12 min. an.

7.2 analytische Betrachtung

Aus den Versuchen an Zementstein, Zementmörtel und Bauwerksproben lassen sich folgende Kerngedanken ableiten:

- a) Penetrationsversuche mit verschiedenen Lösungen auf Zementsteinproben bewirkten Wechselwirkungen zwischen Feststoff und Lösung. Gleichzeitig zum Vordringen von Ionen aus den Lösungen in den Feststoff verlassen lösliche Alkalien die oberflächennahen Randzonen. Es tritt aufgrund entgegen gesetzter Konzentrationsgefälle Gegendiffusion auf.
- b) Die Auslaugung und Rückdiffusion zementeigener Ionen muß gegenüber einer Lösungspenetration über Kapillartransport und Diffusion als weitgehend unabhängiger Prozeß beschrieben werden. Erstere sind vor allem von den benetzten Oberfläche im Porensystem der Randzone und der Lösungsphase abhängig.
- c) Bei Kontakt der Lösungen mit dem Feststoff stellt sich innerhalb von 24 Stunden in der Lösung ein pH-Gleichgewicht ein, während die Penetration, insbesondere des Wassers, voran schreitet. Es kann daher auf eine frühzeitige Abschwächung des Auslaugungsprozesses geschlossen werden.
- d) Im Feststoff erfolgt ein Auftrennen der Ionen aus der eindringenden Lösungsphase. Retardierungseffekte zwischen der Wasserfront, dem Chlor und den Alkalien lassen sich darstellen. Wasser dringt tiefer ein als die darin gelösten Ionen.
- e) Für die Anlagerung von Kationen aus Hydroxidlösungen stellt der Kaliumgehalt im Bindemittel ein entscheidendes Kriterium dar.
- f) Schwach konzentrierte Lithiumnitratlösungen erwiesen sich geeigneter als LiOH-Lösungen, um einen gleichförmigen, tiefenorientierte Gradienten erzeugen. Mit beiden Lösungen lassen sich Alkaliquotienten nach Thomas et al. $[THO2] \geq 0,8$ erzielen.
- g) Das Na_2O -Äquivalent erweist sich als ungeeignet, die Penetration und Extraktion von Alkalien in der Randzone zu beschreiben. Mit diesem Hilfssystem werden vor allem die Kaliumanteile unterbewertet, da diese gegenüber Natrium ein abweichendes Anlagerungs- und Auslaugverhalten aufweisen. Kalzium und Lithium finden zudem keine Berücksichtigung.
- h) Im Zementstein lassen sich Zonen gesteigerter Wasser/Zement-Verhältnisse durch Verringerung von Kalzium sowie Natrium und höhere Elementmengen an Wasserstoff identifizieren. Hierfür sind vor allem die Linien $Ca@643,9$ nm, $H@656,3$ nm und $Na@589,6$ nm geeignet.

- i) Eine verfahrensspezifische Differenzierung von Gestein und Zementmatrix in Beton und Mörtel kann durch nachstehende Abgrenzungskriterien getroffen werden.
- Ca/O-Verhältnis innerhalb eines Spektrums,
 - Intensitätsvergleich in der Dreielementbeziehung Ca/ Si/ Al sowie
 - Verteilung von Wasserstoff
- j) Abtragstiefen von 40 bis 400 μm durch Laserablation an unterschiedlich geschalteten Betonproben zeigen eine schichtweise Elementverteilungen von Na und K in der unmittelbar an der Baustoffoberfläche befindlichen Randzone auf. Hierbei stellte sich eine Beziehung zwischen dem Abwitterungsverhalten und der in der jeweiligen Abwitterungszone vorherrschenden Alkaliverteilungen infolge von Oberflächenbearbeitungen heraus.

8 Ausblick

8.1 analytische Schwerpunkte

Die Analyse von mineralisch gebundenen Feststoffen mit LIBS sollte zukünftig mit folgenden Hauptinhalten fortgesetzt werden:

- vertiefende Untersuchung zur Stabilisierung des Trennungskriteriums Gestein/Zementmatrix,
- Be- und Entladung der Randzone mit zugeführten Lösungen unter wechselnden Zufuhr- und Auslaugungszyklen; vertieft für die Alkalielemente Li/Na/K,
- Ausweitung der Kalibrierversuche auf andere Elemente des PSE sowie Überführung auf Betone und Mörtel; Entwicklung der Leistungsmerkmale,
- fortgesetzte Untersuchungen zum Verhalten der Proben unter Unterdruckbedingungen
- Fortführen der Versuche zur Anregungen über Doppelpulse
- Evaluation der Ergebnisse auf die Nachweise weiterer bausschadenstypischer Spurenelemente und Findung geeigneter elementbezogener Verhältnisse
- Entwicklung von bauchemischen Markersystemen zum Nachweis von eindringenden Schutzsystemen, wie Hydrophobierungen und Li-Tränkungen
- Überführung der Gesamterkenntnisse auf den LIBS-Einsatz an Bauwerken bzw. Baustellen



Abbildung 120: Demonstrator I mit Druckkammer aus dem Forschungsprojekt ILCOM

8.2 Verfahrensschwerpunkte

Neben den Aussichten für die Weiterentwicklung des Verfahrens existieren zusätzlich steigernde Aspekte in der industriellen Entwicklung von Systemkomponenten, sowohl bei der Laseranregung und als auch bei den spektroskopischen Systemen. Diese werden vor allem in folgenden Schwerpunkten gesehen:

- Verwendung von Ultrakurzpulslasern mit einer Repititionsrate ≥ 50 Hz sowie Pulslängen im picosekunden- oder femtosekunden-Bereich,
- Verlängerung der Lebensdauer von Mikroplasmen durch Mikrowellenanregung oder durch Doppelpulsanregungen bei Variation von Energieverhältnissen, Einstrahlungsrichtung und Interpulsabständen
- Effizienz von Pulsenergie, Wiederholfrequenz, Optimierung von Pulsdauer und Fokussierung zur Steigerung der Auflösung in μm -Strukturen
- Vertiefung des laserablativen Verfahren zum schichtenweisen Vordringen unter Berücksichtigung von Schmelz- und Plasmaeffekten;
- Zeitaufgelöste Messungen unter Verwendung von Kameras mit hoher spektraler Auflösung zur Unterdrückung des Strahlungskontinuums in den ersten Mikrosekunden der Plasmalebensdauer
- Einsatz von Druckkammern für Unter- und Überdruckatmosphären unter Beachtung der Partikelemission und der Probenaustrocknung
- transportables LIBS-Gerät mit spektroskopisch ausgesuchten Eigenschaften für baupraktische Fragestellungen (Cl; S; Alkalien)



Abbildung 121: Mobiles LIBS-Gerät Demonstrator II für Messungen am Bauwerk (Forschungsprojekt ILCOM)

9 Literaturverzeichnis

- ADA 1 **Adam, T.:** *Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt*, Dissertation TU Darmstadt, 2006
- ARS 1 **Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung:** *Allgemeines Rundschreiben Straßenbau Nr. 12/2006*
- ASI 1 **Asimellis, G.; Hamilton, S.; Giannoudakos, A.; Kompitsas, M.:** *Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B 60 (2005), S. 1132-1139
- BED 1 **Beddoe, R. E.; Springenschmid, R.:** *Feuchttransport durch Bauteile aus Beton*, Beton- und Stahlbetonbau 94 (1999), München 1999
- BED 2 **Beddoe, R. E.; Setzer, M. J.:** *Änderung der Zementsteinstruktur durch Chlorideinwirkung*, Forschungsbericht 48, Essen, 1990
- BER 1 **Bérubé, M. A.; Tremblay, C.; Fournier, B.; Thomas, M. D.; Stokes, D. B.:** *Influence of lithium-based products proposed for counteracting ASR on the chemistry of pore solution and cement hydrates*, International Conferences on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Quebec City, Canada 2000
- BEV 1 **Bevanda, I.; Setzer, M.J.:** *Frost damage in laboratory and practice, 3rd International Conference Lifetime Oriented Design Concepts*, Bochum 2007. Aedificatio Publishers, Freiburg, 2007
- BOL 1 **Bollmann, K.:** *Ettringitbildung in nicht wärmebehandelten Betonen*, Dissertation, Bauhaus Universität Weimar, 2000
- BOL 2 **Bollmann, K.; Lyhs, P.:** *Hüttensandhaltiger Zement für Betonfahrbahndecken-CEMIII/B-S 42,5 N (st)*, Beton-Informationen 5, 2005
- BRE 1 **Breitenbücher, R.:** *Besonderheiten bei Alkali-Kieselsäure-Reaktionen in Betonfahrbahndecken*, Beton- und Stahlbetonbau 102 (2007), Heft 8
- BRE 2 **Breitenbücher, R.:** *Maßnahmen zur Sicherstellung dauerhafter Betondecken*, Zeitschrift Straße und Autobahn 12/2006
- BRO 1 **Brodersen, H. A.:** *Zur Abhängigkeit der Transportvorgänge verschiedener Ionen im Beton von Struktur und Zusammensetzung des Zementsteins*, Diss. RWTH Aachen 1982
- BRU 1 **Bruins, J.; Hillebrecht, B.; Monien, H.; Maurer, W.:** *Ionen-chromatographische Bestimmung von Chlorid in Zement*, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 331, 1988 (S. 611-613)
- BRY 1 **Brysch, A. T.:** *Laser-Emissionsspektroskopie für die Partikelanalyse von Prozeßgasen bei der Roheisenerzeugung*, Dissertation, RWTH Aachen 2004
- DAH 1 **Dahme, U.:** *Chlorid in karbonatisiertem Beton*, Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaft Universität Duisburg Essen, Heft 12, 2006
- DIE 1 **Dieryck, V.; Desmyter, J.; Bleiman, C.:** *Zusatzmittel für Beton: neueste Entwicklungen*, Wissenschaftlich Technische Bauzentrum (WTB) Belgien, 6/2-2005

- DOR 1 **Dorner, H.:** *Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton durch Direktpotentiometrie*, Heft 401 Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Berlin 1989
- FAB 1 **Fabre, C.; Boiron, M.-C.; Dubessy, J.; Chabiron, A.; Charoy, B.; Crespo, T. M.:** *Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: An exploratory study*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.66, No. 8, 2002
- FHW 1 **Federal Highway Administration-FHWA Report:** *The Use of Lithium to Prevent or Mitigate Alkali-Silica Reaction in Concrete Pavements and Structures*, Publication N° FHWA-HRT-06-133; 03/2007
- FOT 1 **Fotakis, C.; Anglos, D.; Zafiropulos, V.; Savas, G.; Tornari, V.:** *Lasers in Preservation of Cultural Heritage*, Boca Raton, 2007
- FRE 1 **Frey, R.; Reinhardt, H.-W. :** *Untersuchungen der Dichtigkeit von Vakuumbeton gegenüber wassergefährdenden Flüssigkeiten*, Heft 445 DAfStb, 1994
- HAH 1 **Hahn-Weinheimer, P.; Hirner, A.; Weber-Diefenbach, K.:** *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden; Grundlagen und praktische Anwendungen in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften; 2., überarb. Aufl. 2000, ISBN: 978-3-540-67021*
- HAI 1 **Hailu, K.; Raupach, M.; Wolff, L.:** *Auswirkungen der Art der Grundierung auf die „osmotische“ Blasenbildung bei Beschichtungen auf Beton*; IBAUSIL 2006, Tagungsband 2, S. 2-1181 bis -1188
- HOH 1 **Hohberg, I.:** *Charakterisierung, Modellierung und Bewertung des Auslaugverhaltens umweltrelevanter, anorganischer Stoffe aus zementgebundenen Baustoffen*; Dissertation RWTH Aachen, 2002
- KAN 1 **Kananda, H.; Ishikawa, Y.; Uomoto, T.:** *Measurement of Chloride Content in Concrete Using Near-Infrared Spectroscopy and X-ray Fluorescence Analysis*, First International Conference of Asian Concrete Federation, Thailand 2004
- KEH1 **Kehden, A.:** *Untersuchungen zum direkten Probeneintrag bei der Analyse von metallischen Werkstoffen mittels Laserablation und Funkenerosion in Verbindung mit der Plasmaemissionsspektrometrie*; Dissertation Universität Dortmund, 2000
- KIE 1 **Kienzler, B.; Vejmelka, P.:** *Geochemische Modellierung der Korrosion von zementierten Abfallprodukten in Salzlösungen*, Karlsruhe, 1998
- KOC 1 **Kochan, N.:** *Charakterisierung von Plasmen, erzeugt durch Fokussierung von 100 ps Laserpulsen auf Festkörperoberflächen*, Dissertation 2002, TU Chemnitz
- KRI 1 **Krispel, S.; Steigenberger, J.; Sommer, H.:** *Alkali-Zuschlag-Reaktion, Teil II*, Heft 545, FSV 2004
- LEE 1 **Lee, Y.-I.; Yoo, Y.-J.:** *Recent Advances in Laser-Induced Breakdown Spectrometry*, *Lasers and Electro-Optics*, 1999. Page(s):1190 - 1191 vol.4
- LUC 1 **Lucht, H.; Löbe, K.:** *Laserinduzierter Plasmaanalysator LIPAN - unmittelbare Messung fester Proben*; GIT Labor-Fachzeitschrift 2/98

- LUN 1 **Lunk, P. T. H. G.:** *Kapillares Eindringen von Wasser und Salzlösungen in Beton*, Dissertation, Zürich 1997
- MUE 1 **Mueller, M.; Gornushkin, I. B.; Florek, S.; Mory, D.; Panne, U.:** *Approach to Detection in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Analytical Chemistry, Vol. 79, No. 12, S. 4419-4426
- MOL 1 **Molina, A.; Walsh, P. M.; Shaddix, C. R.; Sickafoose, S. M.:** *Laser-induced breakdown spectroscopy of alkali metals in high-temperature gas*, University of Alabama, Applied Optics Vol. 45, No. 18
- ÖTT1 **Öttl, C.:** *Die schädigende Alkalireaktion von gebrochener Oberrhein-Gesteinskörnung im Beton*, Dissertation, Stuttgart 2004
- PIE 1 **Pierce, W.; Christian, S. M.:** *Tragbare LIBS-Analysegeräte können Spuren Mengen von Umweltschadstoffe identifizieren*, Tampa/Florida, Zeitschrift Photonik 1/2005
- RAB 1 **Deutscher Ausschuß für Stahlbeton:** *Richtlinie vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton*, Berlin, 2001
- RAD 1 **Radziemski, L. J.; Cremers, D. A.:** *Laser-induced Plasmas and Applications*, New York, 1989 (ISBN 0-8247-8078-7)
- RAL 1 **Ralchenko, Y., Kramida, A. E., Reader, J. and NIST ASD Team:** *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.5), [Online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2008)
- REC 1 **Rechenberg, W.; Sylla, H.-M.:** *Die Wirkung von Magnesium auf Beton*, Zeitschrift „Zement, Kalk, Gips International“, Ausgabe 01/1996
- REE 1 **Reek, A.:** *Strategien zur Fokuspositionierung beim Laserstrahlschweißen*, Forschungsbericht 138 des iwB der TU München, 11/1999; ISBN 3- 89675-730-X
- REI 1 **Reinhardt, H.:** *Entwicklung und Anwendung eines Laserablations-ICP-MS-Verfahrens zur Multielementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen*, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung Bremerhaven, 2001; ISSN 1618- 3193
- RES 1 **Reschke, T.; Gräf, H.:** *Einfluß des Alkaligehaltes im Zement auf die Carbonatisierung von Mörtel und Beton*, Düsseldorf, Zeitschrift „Beton“ 11/97
- RHE 1 **Rheinwald, G.:** *Blasenbildung an Beschichtungen durch Substratreaktion*, Internationales Kolloquium Industrieböden 2003;
- RUC 1 **Rucker, P.; Beddoe, R. E.:** *Transport von drückendem Wasser in Betonbauteilen*, Zeitschrift Beton und Stahlbeton 102 (2007), Heft 7;
- SCH 1 **Schlösser, E.:** *Diodenlaser-gestützter In-situ-Nachweis von O₂ und Alkaliatomen zur Optimierung der Hochtemperaturkohlenstaub- und Sondermüllverbrennung sowie der Brandbekämpfung*, Dissertation, Heidelberg 2002 1999
- SCH 2 **Schäfer, E.:** *Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementhauptbestandteile auf den Alkalihaushalt der Porenlösung des Zementsteins*, Dissertation, Clausthal 2002 1999
- SCH 3 **Schäfer, E.; Meng, B.:** *Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion*, Zeitschrift Beton 51 (2001), Nr. 10, S. 577-584

- SCH 4 **Schachinger, I.; Schmiedmayer, R.:** *Zusammenspiel von Wasser, Feinststoffen, Fließmittel und Luftporen in der modernen Betontechnologie*, Kolloquium 2001, TUM
- SCH 5 **Schöppel, K.; Dorner, H.; Letsch, R.:** *Nachweis freier Chlorionen auf Betonoberflächen mit dem UV-Verfahren*, Betonwerk + Fertigteil-Technik, Heft 11/1988
- SET 1 **Setzer, M. J.:** *Frostschaden Grundlage und Prüfung*, Beton- und Stahlbetonbau 97, 2002, Heft 7, S. 350 - 359
- SET 2 **Setzer, M. J.:** *Mikroislinnenbildung und Frostschaden*, in: Werkstoffe im Bauwesen - Theorie und Praxis, 1999, ISBN: 3-932602-70-6
- SET 3 **Setzer, M. J.; Keck, H.-J.; Palecki, S.; Schießl, P.; Brandes, C.:** *Entwicklung eines Prüfverfahrens für Beton in der Expositionsklasse XF2*, Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen, Brücken- und Ingenieurbau Heft B 56, 2007
- SIE 1 **Siebel, E.; Bokern, J.; Sylla, H.-M.:** *Entwicklung neuer NA-Zemente auf Basis von Zementen mit Hüttensand als Hauptbestandteil*, Zeitschrift Beton, Jahrgang 2001, Ausgabe 12
- SLE 1 **Sleziona, C.:** *Plasmaströmungen für Raumfahrtanwendungen*, Universität Stuttgart, 2003
- SNE 1 **Sneddon, J.; Lee, Y.-I.:** *Laser-Induced Breakdown Spectrometry*, The chemical Educator, ISSN 1430-4171, Springer-Verlag New York, 1998
- SPR 1 **Springenschmid, R.:** *Anleitung zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Beton*, Heft 401 Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Berlin 1989
- STA 1 **Stark, J.; Bellmann, F.; Gathemann, B.; Seyfahrt, K.:** *Einfluss alkalihaltiger Taumittel auf die Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Betonen für Fahrbahndecken und Flugbetriebsflächen*, ZKG International, Band 59 (2006), Heft 11, ISSN 0949-0205
- STR 1 **Strauß, S.:** *Einsatz der Laser-ICP-Massenspektrometrie zur Elementbestimmung in mineralhaltigen Proben*, Universität Hamburg, 2000
- SYL 1 **Sylla, H.-M.; Sybertz, F.:** *Bestimmung des Hüttensandanteils von Portlandhütten- und Hochofenzementen*, ZKG International Nr. 2/1996
- THO 1 **Thoke-Weidlich, S.:** *Alkaliionendiffusion in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone*, Dissertation, Hannover 2002,
- THO 2 **Thomas, M.D.A., Hooper, R; Stokes, D.:** *Use of lithium-containing compounds to control expansion in concrete due to alkali-silika-reaktion*, 11th ICAAR in Quebec 2000, Tagungsband 2, S. 783-792
- TRI 1 **Tritthart, J.:** *Zum unschädlichen Chloridgehalt von Stahlbeton*, XIX.Gesteinshüttenkolloquium, Loeben 2003,
- VDZ 1 **VdZ Tätigkeitsbericht 2003-2005: Leistungsfähigkeit von Zement, S. 72 – 75, 2005**
- VOL 1 **Volkwein, A.:** *Untersuchungen über das Eindringen von Wasser und Chlorid in Beton*, TU München, Berichte aus dem Baustoffinstitut der TU München, Heft 1/1991
- WAS 1 **Wassing, W.:** *Einfluß von Feinststoffen aus Betonbruch auf den Hydratationsfortschritt*, VdZ, Zwischenbericht 4, 1999

- WER 1 **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 60 (2005); S. 1121-1131
- WER 2 **Weritz, F.; Schaurich, D.; Wilsch, G.:** *Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in near-infrared-region*, Spectrochimica Acta Part B 62 (2007); S. 1504-11511
- WIE 1 **Wiens, U. :** *Erweiterte Untersuchungen zur Alkalität von Betonen mit hohem Puzzolangehalt*, ibac-Abschlußbericht F 505, Aachen 1998
- WIE2 **Wieker, W.; Herr, R.; Hübert, C:** *Alkali-Kieselsäure-Reaktion- ein Risiko für die Dauerhaftigkeit?*, Betonwerk + Fertigteile-Technik, Heft 11/1994
- WIE 3 **Wierig, H.-J.; Langkamp, H.:** *Über Chloridpenetration in nichtcarbonatisierte und carbonatisierte Betone*, ZKG International Nr. 3/1995,
- WIE 4 **Wieker, W.; Hübert, C.; Ebert, R.; Heidemann, D. :** *Bedeutung der relativen Feuchtigkeit für die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) an einem chemischen Modell für diese Reaktion*, DGZfP Feuchttag 1999, Berichtsband
- WIG 1 **Wiggenhauser, H., Wilsch, G., Schaurich, D. und J. Wöstmann:** *Betonanalyse mit Laserinduzierter Breakdown Spektroskopie (LIBS)*. in: DGZfP (Hrsg.); Fachtagung Bauwerksdiagnose - Praktische Anwendungen Zerstörungsfreier Prüfungen, 1999 München, DGZfP-Berichtsband
- WIG 2 **Wiggenhauser, H., Wilsch, G., Schaurich, D. and J. Wöstmann:** *Analysis of Concrete Using LIBS*. in: Uomoto, T. (ed.); Seiken Symposium No. 26, Non-Destructive Testing in Civil Engineering 2000 in Tokyo, Japan
- WIL 1 **Wilsch, G.; Weritz, F.; Schaurich, D.; Wiggenhauser, H.:** *Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy*; Construction and Building Materials 19 (2005)
- WILL 2 **Wilsch, G., Weritz, F.:** *Anwendung der Laser-Induzierten Breakdown Spektroskopie (LIBS) im Bauwesen*. Bauphysik-Kalender 2004, Berlin: Ernst und Sohn (2004) Kap. C1, 3 Materialeigenschaften
- WUL 1 **Wulff, H.:** *Die Linienprofile thermisch angeregter Heliumlinien*; Zeitschrift für Physik, Band 150, 1958
- WOW 1 **Wowra, O.:** *Experimentelle Untersuchungen der Chloridsorption an flaschenhydratisiertem Zementstein und ausgewählten Klinkerphasen in wässriger Lösung*; Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaften der Universität Essen Heft 3, 1998
- YUN 1 **Yun, J.-I.:** *Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen Kolloiden*, Forschungszentrum Karlsruhe, 2001

Normen und Regelwerke:

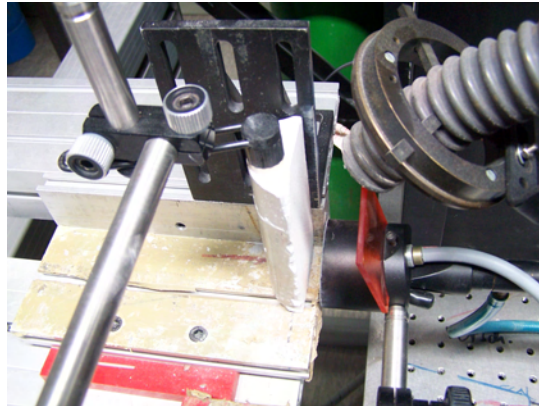
- DIN EN 196-2: Prüfverfahren für Zement; Teil 2: chemische Analyse von Zement; 1995-05
- DIN EN 196-21: Prüfverfahren für Zement, Teil 21: Bestimmung des Chlorid-, Kohlenstoffdioxid- und Alkalianteils von Zement; 1990-03
- DIN EN 197-1: Zement, Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; 2001-02
- DIN EN 197-4: Zement, Teil 4: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Hochofenzement mit niedriger Anfangsfestigkeit; 2004-08
- DIN EN 450: Flugasche für Beton – Teil1: Definition und Konformitätskriterien; 2005-12
- DIN 1045-1: Tragwerke aus Beton und Stahlbeton - Teil 1: Bemessung und Konstruktion; 2001-07
- DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; 2001-07
- Heft 525 DAfStb. Erläuterungen zu DIN 1045-1; 2005-05
- Heft 526 DAfStb. Erläuterungen zu den Normen DIN EN 206-1, DIN 1045-2, DIN 1045-3, DIN 1045-4 und DIN 4226; 2003
- Alkalirichtlinie - DAfStb-Richtlinie - Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkali-reaktion im Beton (Alkali-Richtlinie) - Teil 1: Allgemeines – Teil 2: Gesteinskörnungen mit Opalsandstein und Flint - Teil 3: Gebrochene alkaliempfindliche Gesteinskörnungen; 2007-02
- DIN 1164-10 Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften; 2004-08
- DIN 4030-1 Beurteilung betonangreifender Wässer, Böden und Gase; 2008-06
- DIN EN ISO 11145: Optik und Photonik – Laser und Laseranlagen – Begriffe und Formelzeichen; 2007-07
- DIN 5031: Teil 3: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Größen, Formelzeichen und Einheiten der Lichttechnik; 1982-03
- Teil 4: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Wirkungsgrade; 1982-03
- Beiblatt 1: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Inhaltsverzeichnis über Größen, Formelzeichen und Einheiten sowie Stichwortverzeichnis zu DIN 5031 Teil 1 bis Teil 10; 1982-11

10 Anhang

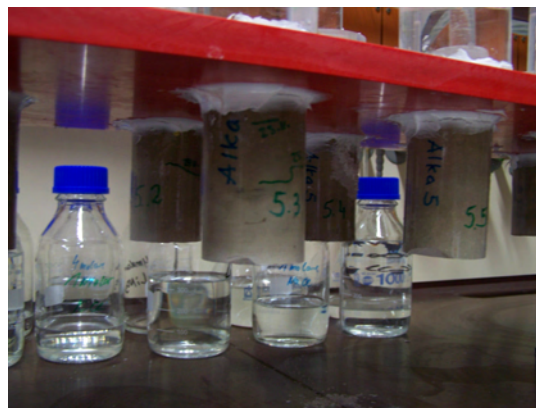
10.1 schriftlicher Anhang

	Messapparatur BAM	Demonstrator I; ILCOM-Projekt
Laserstrahlquelle		
Fabrikat	CFR 400; Hersteller Quantel	Spitlight 600; Hersteller Innolas
Spezifikation	Nd:YAG	Nd:YAG
Wellenlänge	1064 nm	1064 nm
Pulsenergie E_P	400 mJ	550 mJ (bei 50 Hz)
Repetitionrate	10 Hz	50 Hz
Strahldurchmesser bei Austritt	7 mm	6,5 mm
verwendete Pulslänge	7 ns	7 ns
Kühlung	Wasser	Wasser
Brennweite der Fokussieroptik	500 mm	500 mm
Doppelpuls	keine	variabel <ul style="list-style-type: none"> ▪ Interpulsabstand 1 bis 1000 μs ▪ energetische Pulsverhältnisse gewählt: $E_1 = E_2$
Atmosphärische Bedingungen		
Medium	Luft	Luft
benutzte Prozeßgase	Helium	Helium Argon
Durchfluß Prozeßgas	5 l/min	druckabhängig
Druck	atmosphärischer Druck	5 bis 800 mbar
Druckkammer	-	Volumen: 60 l Saugleistung: 26 m ³ /h
Spektrometer		
Spektrograph	Gitterspektrograph ARC SP 150; Hersteller Andor (vergleiche Tabelle 3) sowie Echelle Spektrometer ESA 3000 (vergleiche Tafel 2)	Gitterspektrograph ARC SP 150; Hersteller Andor (vergleiche Tabelle 3)
Kamera	Andor-Idus DV 420 A-OE (für Echelle Spektrometer siehe Tafel 2)	Andor-Idus DV 420 A-OE

Tafel 1: Parameterübersicht der verwendeten Messapparaturen



Tafel 2: Verfahrachsen mit Probekörper sowie Laserstrahlaustritt, optische Faser mit Absorbanzfilter und Absaugung am Meßkopf



Tafel 3: Übersicht der Proben bei Zufuhr der Lösungen; Markierungen für das Vordringen der Wasserfront

Parameter	Spezifikation
Fabrikat/Hersteller	Echelle ESA 3000 / LLA Instruments
Spektralbereich	200-780 nm
Spektralaufösung	$\Delta\lambda = 0,02-0,06$ nm
Lineardispersion pro Bildpunkt (24 μ m)	0,005 bei 200 nm 0,019 bei 780 nm
spektrale Ordnungen	30-120
Brennweite	250 mm
CCD-Kamera	Kodak KAF 1001 1024 x 1024 Bildpunkte

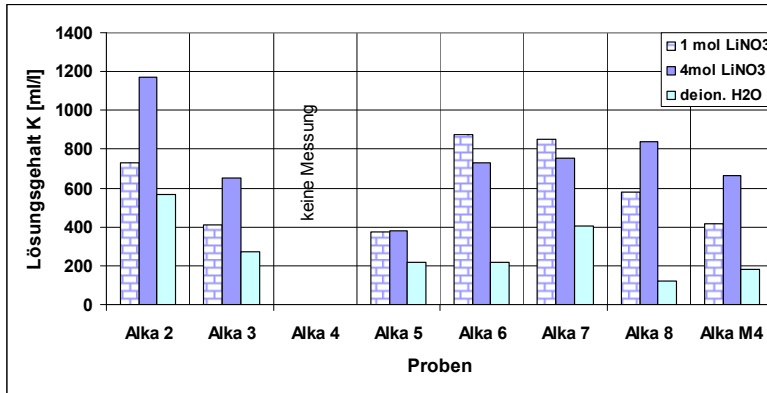
Tafel 4: Ausgewählte Leistungsdaten des Echelle Spektrometers ESA 3000

Nr.	Zement	Alka 1	Alka 2	Alka 3	Alka 4	Alka 5	Alka 6	Alka 7	Alka 8	Alka IM4
		CEM II/ B-V 32,5	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 N	CEM I 42,5 R-NA	CEM II/ B-S; 42,5 N (st)	CEM II/ A-M (S- LL) 42,5 R	CEM III/ A 42,5 R- NA	CEM III/ B 42,5 N- HS/NA	CEM I 42,5 R-NA
Lösung										
1	deion. H ₂ O	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2	1 mol NaCl	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3	4 mol NaCl	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	1 mol KCl	X	X	X	X	X	X	X	X	X
5	4 mol KCl	X	X	X	X	X	X	X	X	X
6	1 mol CaCl ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X
7	4 mol CaCl ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X
8	1 mol MgCl ₂	-	X	X	X	X	X	X	X	X
9	4 mol MgCl ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X
10	1 mol NaOH	-	X	X	X	X	X	X	X	X
11	4 mol NaOH	X	X	X	X	X	X	X	X	X
12	1 mol KOH	-	X	X	X	X	X	X	X	X
13	4 mol KOH	X	X	X	X	X	X	X	X	X
14	1 mol LiOH	-	X	X	X	X	X	X	X	X
15	4 mol LiOH	-	X	X	X	X	X	X	X	X
16	1 mol LiNO ₃	-	X	X	X	X	X	X	X	X
17	4 mol LiNO ₃	X	X	X	X	X	X	X	X	X

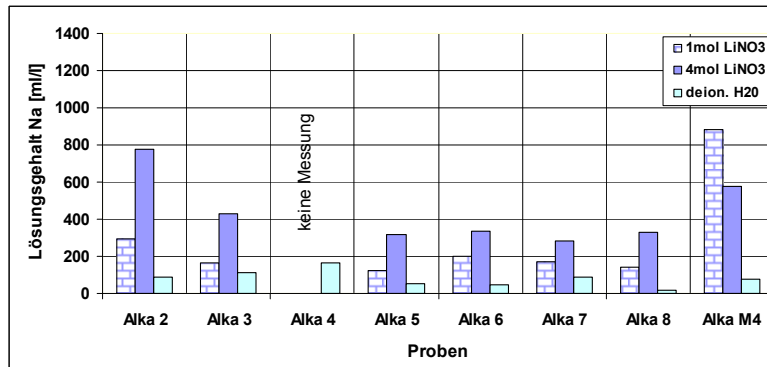
Tafel 5: Probenbezeichnungen Zementstein und –mörtel mit Übersicht über die Stammlösungen
(X = Probe beaufschlagt und mit LIBS gemessen)

Bezeichnung	Material	Spezifikation/Herkunft/Lieferant	Bindemittel
Kalibrierproben	Zementstein	Bundesanstalt BAM	CEM I 42,5 R-NA
COWI	Betonstahl	Brückenbauwerk	-
Würfel 062	Fahrbahndeckenbeton	CDF-Probekörper (ungeprüft)	CEM II/B-S 42,5 st
Würfel 526	Fahrbahndeckenbeton	CDF-Probekörper (ungeprüft)	CEM II/B-S 42,5 st
Gesteinsproben	Baryt	BARG Baustofflabor Berlin	-
	Granit		-
	Kalkstein		-
	Quarz		-
Bohrkern Bundesautobahn	Fahrbahndeckenbeton	Nordrhein-Westfalen	CEM I

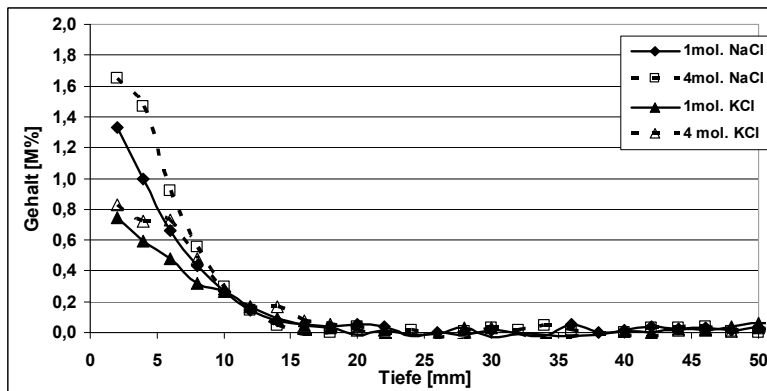
Tafel 6: Übersicht der verwendeten Kalibrier- und Bauwerksproben



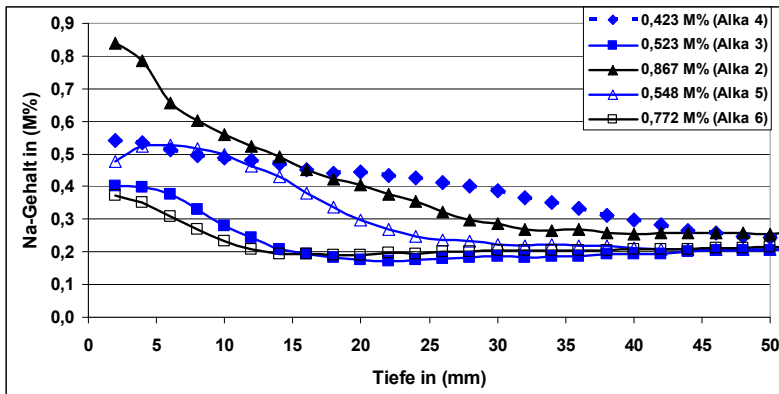
Tafel 7: Kaliumgehalt in den veränderten Lösungen ausLiNO₃ und deion. H₂O



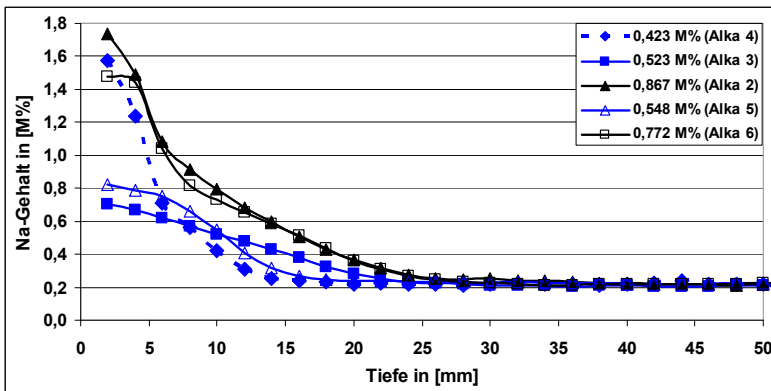
Tafel 8: Natriumgehalt in den veränderten Lösungen ausLiNO₃ und deion. H₂O



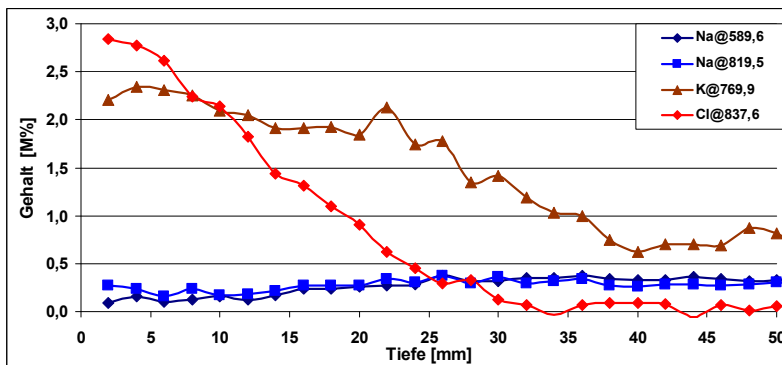
Tafel 9: Cl-Gehalte bei Zufuhr von AMH-Lösungen in Proben aus CEM III/A (Alka 7)



Tafel 10: Natriumgradienten in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt des Zementes bei Zufuhr von 1 mol NaCl



Tafel 11: Natriumgradienten in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt des Zementes bei Zufuhr von 4 mol NaOH



Tafel 12: Tiefenabhängige Gradienten bei Zufuhr von 4 mol KCl in Zementmörtel (Alka M4.5)

10.2 Anhang auf Datenträger

Ausgesuchte und umfangreiche Meßergebnisse der Kapitel

- 4.3.2: Penetrationsverlauf
- 4.3.5: Extraktion Porenwasser
- 5.2: Alkalimetallhalogenide (AMH)
- 5.3: Hydroxid- und Nitratlösungen
- 5.5: Zementmörtel

werden dieser Arbeit auf einem Datenträger (CD) beigelegt.

Der Datenträger befindet sich jedoch nur

- auf den Pflichtexemplaren in der Universitätsbibliothek Duisburg-Essen und
- im Exemplar der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Berlin-Steglitz, Fachgruppe VIII.2.