

Verbesserte Bestimmung des Chloridgehalts in Beton durch neues Messverfahren

DI(FH) Dr.nat.techn. Fritz Binder¹, Priv.Do. Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan L. Burtscher²

¹ ASFINAG Baumanagement GmbH, Asset Management, Wien

² burtscher Consulting GmbH, Wien

KURZFASSUNG

Die ASFINAG unterhält mehr als 5.000 Brückenobjekte im Straßennetz. Die meisten von ihnen wurden in Stahlbeton- oder Spannbetonbauweise errichtet und insbesondere die Stützen sind hohen Belastungen durch Chlorid ausgesetzt. Dies führt langfristig zu einer Verringerung der Dauerhaftigkeit und Instandsetzungen sind daher erforderlich. Eine genaue Ermittlung der Depassivierung und ein Prognosemodell sind bei Chloridbelastung besonders wichtig für eine kosteneffiziente Erhaltung. Die neue Methode LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) ermöglicht exaktere Ergebnisse als die traditionelle Chloridbestimmung mittels Titration. Die Vorteile der beiden Methoden werden im Beitrag diskutiert und die Ergebnisse verglichen. Es wird gezeigt, dass die LA-ICP-MS-Methode zuverlässigere Ergebnisse liefert und durch die hohe Ortsauflösung der Chloridprofile sowie die genaue Bestimmung des Chloridgehalts noch nicht dagewesene Möglichkeiten für eine exakte Beurteilung und Prognose eröffnet.

1 Einleitung

Viele der derzeit bestehenden Infrastrukturbawerke wie Brücken unterliegen einer hohen Belastung aus der Umwelt. Während der Winterzeit wird Streusalz für das Auftauen von Schnee und Eis auf der Fahrbahn verwendet. Dabei ist besonders der Unterbau, wie Widerlager und Stützen, dem Angriff der Chloride stark ausgesetzt. Darüber hinaus sind mehr als die Hälfte der Bauwerke in den 1970er oder 1980er Jahren gebaut worden. Bei diesen stehen nun größerer Instandsetzungen an, die ungefähr alle 20 Jahre notwendig sind. Voraussetzung für eine erfolgreiche und nachhaltige Instandsetzung von Stahlbetonbauwerken ist die Kenntnis der Schadensmechanismen sowie ein sicheres Erkennen aller Schädigungseinflüsse.

Der erste Schritt ist das Bestimmen des Erhaltungszustandes anhand einer detaillierten visuellen Begutachtung der Bauteile sowie der Ergebnisse der durchgeführten quasi-zerstörungsfreien Baustoffprüfungen. Die Kenntnis über den Zustand der Bauteile, respektive des

Objektes, ist essenzieller Bestandteil einer erfolgreichen und lange wirksamen Instandsetzung. Der Erhaltungszustand (Schädigung und Schadensgrad) kann indirekt auch (ohne Monitoring) anhand von visuellen und zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden determiniert werden.

Die durch Chlorid induzierte Korrosion ist bei den betrachteten Bauteilen der dominierende Faktor der progressiv ablaufenden Degradation. Dabei ist die Bewehrung von Stahlbetonbauwerken unter normalen Umständen durch die hohe Alkalität des Betonporenwassers (pH-Werte von 12 bis 14) ausreichend vor Korrosion geschützt, da der im Beton eingebettete Stahl unter diesen Bedingungen eine Oxidschicht ausbildet und diesen damit vor Korrosion schützt. Die Passivierung des Stahls kann im Laufe der Zeit durch Umwelteinflüsse allerdings verloren gehen. Davon betroffen sind typischerweise die Stützenfüße und im Spritzwasserbereich liegende Bauteile [1]. Bei einer ausreichenden Menge von Chloriden an der Bewehrungsoberfläche entsteht ein Bereich, der nicht mehr durch eine

Oxidschicht geschützt ist. Diese Stelle bietet einen Angriffspunkt für Korrosion.

Der Schädigungsprozess bei der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion kann in zwei Phasen unterteilt werden, wie in Bild 1 dargestellt [2]. Während der Einleitungsphase können von der Oberfläche in die Betondeckung eindringende aggressive Substanzen wie Kohlendioxid und Chloride zum Verlust der Passivität des Stahles führen. Die Dauer dieser Phase ist abhängig von Betonzusammensetzung und -nachbehandlung, der Höhe der Betondeckung, Betonalter und Betonzustand. Daraus ergeben sich die Eindringgeschwindigkeiten der Chloride, die ab einer gewissen Konzentration zur Depassivierung des Stahles führen, und die Fortschrittsgeschwindigkeit der Karbonatisierungsfront. Eine eingetretene Depassivierung stellt eine Voraussetzung für die Korrosion des Bewehrungsstahles im Beton und das Ende der Einleitungsphase dar, siehe Bild 1. Mit zunehmender Zufuhr von Chloriden depassivieren immer größere Flächenbereiche. Die einzelnen Korrosionsstellen wachsen zusammen, sodass es zu einer flächigen Korrosion kommt. Die sich bildenden Risse im Beton sind in der Volumenzunahme der Korrosionsprodukte gegenüber dem ursprünglichen Stahlvolumen begründet.

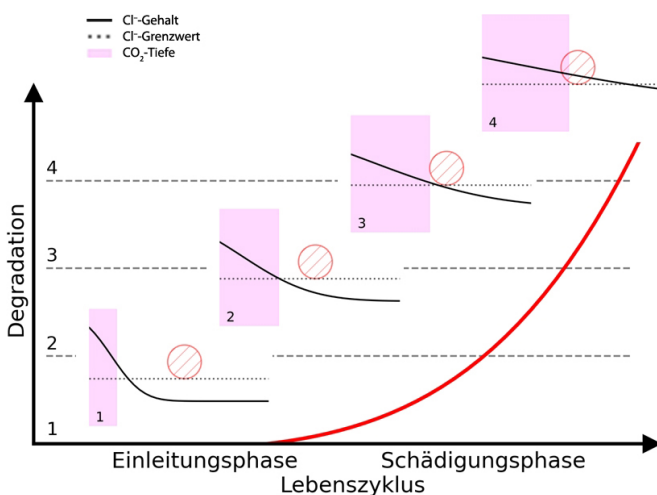


Bild 1: Zeitabhängige Entwicklung der Schädigung bei chloridinduzierter Bewehrungskorrosion nach [2]

2 Tücken der Standardmethode zur Chloridbestimmung

Derzeit ist die Standardmethode zur Bestimmung des Chloridgehalts die titrimetrische Volhard-Methode, die in der europäischen Norm EN 14629:2007 [4] beschrieben ist. Dabei werden Betonproben durch Bohren von Betonkernen oder Bohrlochstaub in verschiedenen Tiefenebenen entnommen. Diese Norm sieht nach geeigneter Probenahme, Probenvorbereitung und anschließendem Aufschluss der homogenisierten Probe mit salpetersaurer Lösung eine Ermittlung des Chloridgehalts durch potentiometrische Titration oder alternativ mittels Titration nach Vohlhard vor. Dieses etablierte Verfahren weist in der Praxis einige Schwächen auf und hinkt den Entwicklungen, die in jüngerer Vergangenheit in der analytischen Chemie gemacht wurden, hinterher. Die Titration ist ein exaktes Analyseverfahren. Das Problem besteht jedoch darin, dass die Proben zumeist keinen repräsentativen Chloridgehalt aufweisen, was einerseits zu hoher Streuung und andererseits zu falschen Ergebnissen führt.

Zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt es, da unterschiedliche Mengen Zuschlag in der Probe enthalten sein können. Zudem ist auch der Zementgehalt mit der herkömmlichen Methode nicht oder nur relativ aufwendig bestimmbar. Dies erzeugt eine nicht repräsentative Probe, die Zuschlagstoffe in einem höheren oder niedrigeren Gehalt als die Betonmasse enthalten kann. Bei der Titrationsanalyse wird der Chloridgehalt für die gesamte Probe bestimmt. Ist die Menge der Gesteinskörnung (angenommen, sie enthält kein Chlorid) in der Probe höher als im repräsentativen Beton, wird ein niedrigerer Chloridgehalt bestimmt. Die Proben sind in der Regel sehr klein, so dass diese Abweichungen nahezu immer hoch sind.

Ein zweiter Grund für eine hohe Streuung ist, dass der Zementgehalt für die titrimetrischen Analysen normalerweise nicht bekannt ist und ein konservativer Wert dafür gewählt werden muss. Außerdem kann das Ergebnis fehlerhaft sein, wenn die Gesteinskörnungen Chloride enthalten (siehe Bild 4 in Abschnitt 3). Die Zuschlagstoffe sind in der Regel sehr dicht, und das Chlorid ist in den Gesteinskörnungen nicht frei und trägt somit nicht zu einer Depassivierung bei. Im Inneren der Gesteinskörnungen können Chloridansammlungen auftreten, die während der Probenvorbereitung mit dem Bohrmehl aufgeschlossen werden, sodass dieser Chloridgehalt mit dem Chlorid im Zementstein vermischt wird. Das Chlorid aus dem Inneren der Gesteinskörnungen würde nicht zur Korrosionsanfälligkeit beitragen, wird aber mit angerechnet und führt so zu einem fehlerhaften Chlorid-zu-Zement-Gehalt. Es kann bei Zuschlägen zudem vorkommen, dass einzelne Elemente fälschlicherweise als Chlorid interpretiert werden.

Ein weiteres Problem bei der gängigen Normmethode stellt die schlechte Ortsauflösung der erstellten Konzentrationsprofile des Chlorids in Zement dar. Profile, die die Chloridverteilung im betreffenden Bauelement wiedergeben, werden durch die Probenahme (Gewinnung von Bohrmehl) oder durch die Probevorbereitung (Schneiden von Probekörpern in bestimmten Abständen) festgelegt. Für beide Vorgangsweisen ist eine Limitierung der Auflösung im Zentimetermaßstab gegeben.

3 Neues Messverfahren LA-ICP-MS

Unter Laserablation (LA) versteht man allgemein den Abtrag von Material von der Oberfläche eines Festkörpers durch Einsatz von gepulster Laserstrahlung. Die Möglichkeit, dieses Phänomen für die direkte Beprobung von Festkörpern zu nutzen und somit

die aufwendige und in Bezug auf Kontamination risikoreiche Probenvorbereitung zu umgehen, wurde von analytischer Seite früh erkannt und aufgegriffen. Wurde diese Technik anfangs vor allem für optische Methoden eingesetzt, setzt sie sich gegenwärtig in immer breiterem Ausmaß in Kopplung mit Massenspektrometrie (ICP-MS) durch [3], [5]. Bild 2 zeigt schematisch die technische Realisierung einer solchen Anordnung, wie sie bei den gegenständlichen Untersuchungen verwendet wurde.

Die Grundlage für eine genaue Vorhersage der Chloridanreicherung im Beton ist eine genaue Messung der Chloride in Bezug auf Örtlichkeit und Analysegenauigkeit der wesentlichen Elemente. Für das neue Analyseverfahren wurde besonderes Augenmerk gelegt auf:

- eine Unterscheidung zwischen Zuschlag und Zementstein,
- eine hohe Tiefenauflösung (derzeit 3 mm),
- eine hohe Analysegenauigkeit,
- eine hohe Anzahl von Messpunkten je Tiefenstufe (bis zu 18 Messpunkte), um die natürliche Streuung des Betons abbilden zu können, und
- eine Quantifizierung als Chloridgehalt je Masse Zement, da dieser meist nicht bekannt, jedoch für die Beurteilung wesentlich ist.

Bei diesem neuartigen Ansatz wird eine selektive Quantifizierung von Chlorid in der Zement-

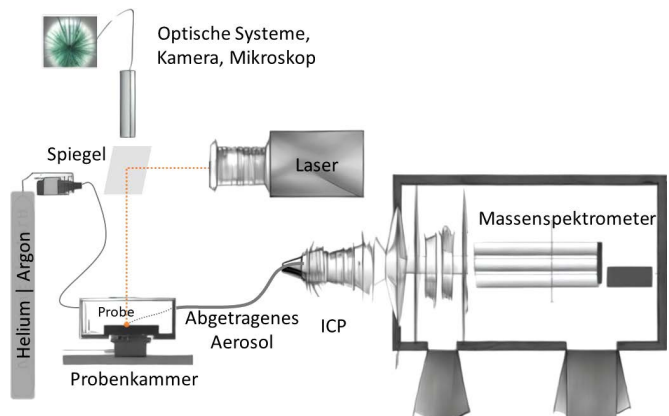


Bild 2: Schema Kopplung von Laserablation und ICP-MS

phase durchgeführt. Chloridhaltige Gesteinskörnungen werden von der Datenauswertung ausgeschlossen, so dass eine sehr zuverlässige Bestimmung des Gehalts an Chlorid in der Zementphase kombiniert mit einer hohen Tiefenauflösung erzielt werden kann. Zusätzlich wird der Chloridgehalt als ein Bruchteil des Zementgehaltes bestimmt – der wichtigste Parameter für die Depassivierung.

Die Methode wurde entwickelt, um Beton(kerne) zu analysieren, die aus Bauwerken durch Nassbohren entnommen wurden. Der Durchmesser des Kerns ist dabei 50 mm und die Länge (entspricht später der Tiefe des Chloridprofils) ca. 60 mm. Die zylindrischen Proben wurden durch Schneiden in der Längsachse halbiert. Um Chloridionen nicht zu mobilisieren und somit für die Analyse zu verlieren, wurden alle Schneide- beziehungsweise Zerkleinerungsvorgänge trocken durchgeführt. Bei der Verifizierung der Methode war jeweils eine Hälfte der Zylinder für die massenspektrometrische Quantifizierung vorgesehen, die andere Hälfte der Probe wurde für die Referenzierung der Ergebnisse mittels Normmethode verwendet.

Um den Gehalt an Chlorid in der Zementphase der Betonproben zu bestimmen, wurde das Konzept der externen Kalibrierung eingesetzt. Dazu wurden Presslinge aus zertifizierten Referenzmaterialien hergestellt.

Um den Chloridgehalt in einem bestimmten Abstand zur Oberfläche angeben zu können, wurde mit einem Laserstrahl mit 250 µm Durchmesser Probenmaterial in Form von Linien, die parallel zur Oberfläche lokalisiert waren, abgetragen. Die halbzyklindrischen Proben wurden vor Einbringung in die Probenkammer mit Druckluft von oberflächlichem Staub befreit. Die so vorbereiteten Proben wurden gemeinsam mit den Presslingen bekannten Chloridgehalts in die Probenkammer des Lasers ein-

gebracht. Um konstante Messbedingungen zu erhalten, wurde vor jeder Messung die Probenkammer für circa zwanzig Minuten mit 500 ml Helium pro Minute gespült. Nach Einstellung der optimierten Messparameter wurde Material von der Oberfläche der Presslinge und der Proben in Form von 37 mm langen Linien abgetragen und das Detektorsignal durch die korrespondierende Software aufgezeichnet. Die oberflächenparallelen Linien wurden jeweils im Abstand von circa 0,33 cm, also drei Linien pro cm, gesetzt. Dabei wurde darauf geachtet, Unebenheiten auf der Probenoberfläche durch Fokussierung der Linienendpunkte auszugleichen. Um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Titration zu gewährleisten, wurden der Durchschnitt der Resultate von drei Linien innerhalb eines Zentimeterabschnittes ermittelt. Für die Präsentation der Resultate wurden Tiefenprofile der Chloridkonzentration in der Zementphase erstellt (siehe Bild 3).

Jede oberflächenparallele Linie wird für die Auswertung in 18 Bereiche geteilt, dann werden die Bereiche mit Zuschlägen ausgeschlossen und aus den gültigen Messungen der Mittelwert des Chlorid-zu-Zement-Gehalts und seine Standardabweichung ermittelt. Dieser Mittelwert ergibt einen Punkt des Chlorid-zu-Zement-Profiles (siehe die durchgezogene schwarze Linie in Bild 3). Eine detaillierte Beschreibung der LA-ICP-MS-Metho-

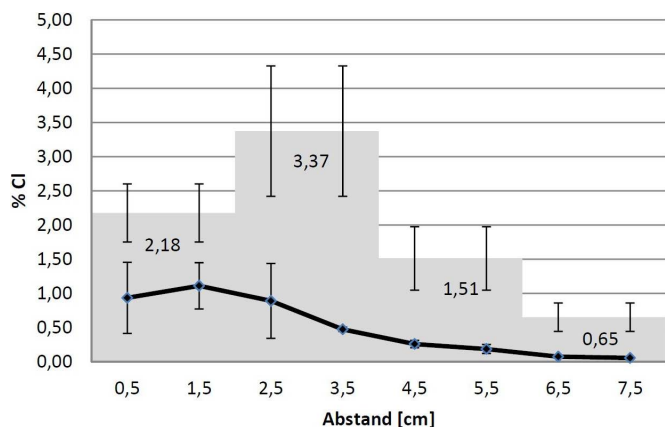


Bild 3: Vergleich von titrimetrischer Chloridbestimmung (graue Balken) und LA-ICP-MS-Analyse (schwarze Linie), aus [5]; neben den Mittelwerten aus 3×18 Messungen sind die Standardabweichungen als Fühler ebenfalls angegeben

de und ihrer Entwicklung sowie der Kalibrierung, Analyse und Verifizierung der erzielten Ergebnisse ist in [3] zu finden. Von der anderen Hälfte des gebohrten Kernes wurde eine titrimetrische Volhard-Analyse gemäß [4] durchgeführt. Man kann erkennen, dass der Unterschied zwischen der LA-ICP-MS und der Titration für die dargestellte Probe enorm hoch ist, nicht einmal der Trend ist im gesamten Verlauf gleich.

Bei der LA-ICP-MS-Analyse war festgestellt worden, dass in den Zuschlägen Chlorid vorhanden war, was wahrscheinlich zu den enorm hohen Abweichungen im Vergleich mit den Ergebnissen mit Titration geführt hat. Einen weiteren Vergleich zeigt Bild 4. Hier wurden künstliche Proben mit gleichen Chloridgehalten, jedoch unterschiedlichen Zuschlägen hergestellt und anschließend analysiert. Es zeigte sich, dass die Analyseergebnisse mit LA-ICP-MS keinen Einfluss des Zuschlages aufzeigen, wohingegen die Methode der Titration durchaus Anteile von Zuschlägen als Chlorid interpretiert hat. Kaum Abweichungen gab es hier bei Zuschlägen mit Quarz (Granit), jedoch hohe Abweichungen bei Flusskies (Details siehe [2]). Daher ist es auf der Grundlage der gezeigten Ergebnisse wenig zielführend, mit der Titration bzw. eigentlich der Bohrmehlentnahme ein Vorhersagemodell zu entwickeln.

Um Ergebnisse selektiv aus der Zementphase zu gewinnen, auch wenn es nicht möglich ist, mit

dem Laser Linien nur in der Zementphase zu setzen, wurde nach Beurteilungskriterien gesucht, ob das abgetragene Material aus Zementphase oder Zuschlag stammt. Dazu wurden Images aufgenommen und durch bündig angeordnete Linien (vollflächig) bestimmte Isotope (Kohlenstoff C, Magnesium Mg, Aluminium Al, Silizium Si, Chlorid Cl⁻, Calcium Ca, Titan Ti, Eisen Fe) ausgewertet. Entsprechende Einzelaufnahmen sollen den chemischen Unterschied zwischen Zementphase und Zuschlag dokumentieren und die Entscheidungsfindung für die Kriterien stützen, nach denen methodisch unterschieden wurde.

Die in Bild 5 abgebildeten Images (Originalgröße 1 × 2 cm) geben die Absolutwerte der Signale wieder, die bei den beschriebenen Bedingungen aufgezeichnet wurden. Der jeweils linke Bildrand ist an der zur Fahrbahn gewandten Seite des Probenzylinders im Abstand von circa 0,5 cm lokalisiert. Bereits mit bloßem Auge lassen sich Unterschiede auf der Schnittfläche erkennen. Deutlich abzugrenzen sind Zuschlag und Zementphase. Auch der Zuschlag selbst weist optische Abweichungen auf. Diese Unterschiede werden in den Einzelbildern veranschaulicht. Durch eine Farbdarstellung wird die Intensität der Signale bei Abrasterung der Probenoberfläche dargestellt. Hellere Bereiche weisen eine höhere Intensität des jeweiligen Elements auf, dunklere eine geringere. Anhand der unterschiedlichen Elementverteilungen können Bereiche der Zementphase und des Zuschlags chemisch unterschieden werden. In der Zementphase zeigen die Signale der Elemente Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan und Eisen erwartungsgemäß eine höhere Intensität als im Zuschlag, da diese Elemente die Zementmatrix bilden. Für Silicium zeigt sich ein konträres Bild. Da sich der Großteil des Zuschlags aus Silikaten zusammensetzt, sind hier die Signalintensitäten tendenziell höher als im Zement. Chloridionen zeigen fast ausschließlich in der Zementphase Präsenz. Doch zeigt sich auch deutlich, dass in manchen Bereichen des Zuschlags eine geringe Chloridmenge vorhanden ist (s. Pfeil in Bild 5).

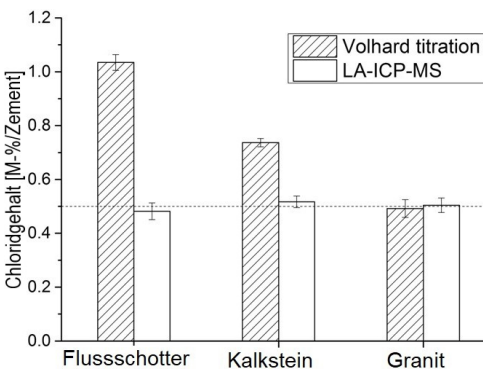


Bild 4: Vergleich verschiedener Gesteinskörnungen für Betone und ihr Einfluss auf den mittels Titrimetrie und LA-ICP-MS bestimmten Chloridgehalt [3]

Um selektiv in der Zementphase zu quantifizieren, wurden mit den Informationen, die aus den

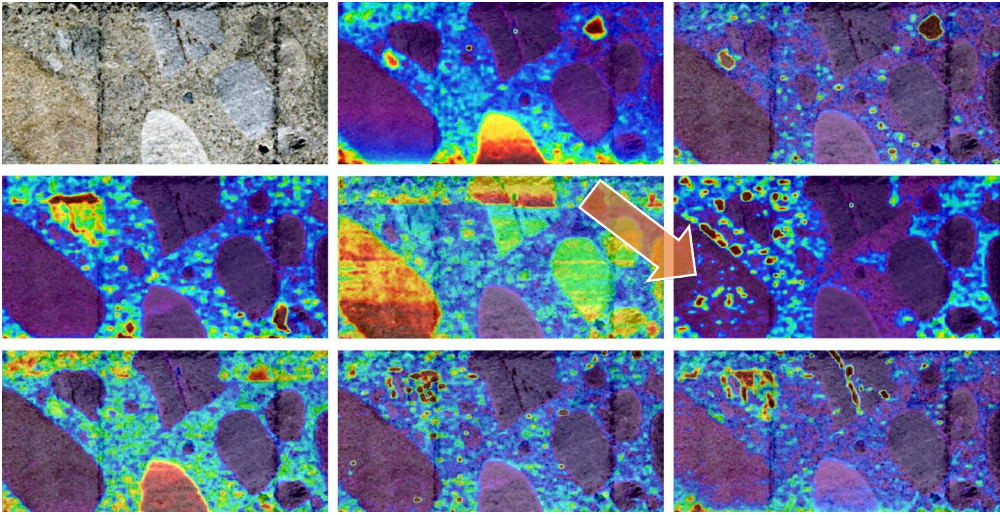


Bild 5: Optisches Bild und Verteilung der Isotope (von links nach rechts und oben nach unten) von C, Mg, Al, Si, Cl⁻, Ca, Ti und Fe in der Probe

Images gewonnen werden konnten, zwei Kriterien festgelegt, nach denen die Entscheidung, ob das Signal aus Zementphase oder Zuschlag kommt, getroffen werden kann. Als erstes Kriterium wurde ein Aluminium-Minimalwert eingeführt, der nach Akkumulieren des Signals innerhalb eines Segments überschritten werden muss, um eine Auswertung zu ermöglichen. Als zweites Kriterium wurde für das Chloridsignal ebenfalls ein minimaler Grenzwert eingeführt. Da trotz der untersuchten Proben, die alle aus einem Bauteil entnommen worden waren, nicht auszuschließen ist, dass bei anderen Proben aluminiumhaltiger Zuschlag enthalten ist, wird mit dem zweiten Kriterium die Wahrscheinlichkeit, selektiv in der Zementphase zu quantifizieren, erhöht. Wie aus den Teilbildern für Al und Cl⁻ in Bild 5 ersichtlich ist, geht die Wahrscheinlichkeit, Chlorid und Aluminium simultan im Zuschlag zu detektieren, gegen Null.

4 Experimentelle In-situ-Untersuchungen

4.1 Vergleiche mit der Normmethode

Beide Methoden wurden im Rahmen einer Untersuchungskampagne an einer Stützmauer im österreichischen Autobahnnetz der ASFiNAG an

einem ca. 40 Jahre alten Betonbauwerk (Baujahr 1983) durchgeführt. Im Jahr 2017 wurden 36 Bohrkern und 58 Bohrmehlproben aus der Struktur (M2106) entnommen. Im Jahr 2021 wurden 96 Bohrkern und 66 Bohrmehlproben aus der Struktur (M2103) entnommen. Für den genauen Vergleich wurden Bohrmehlproben für die konventionelle Analyse und Kerne für die LA-ICP-MS-Analyse unmittelbar nebeneinander entnommen. Die Entnahme der Proben erfolgte in drei Höhen über Straßenniveau und in einer Entfernung von etwa 1,25 m neben dem Pannestreifen. Diese Ebenen entsprechen der Kontaktzone (H1, 0,75 m Höhe), der Spritzwasserzone (H2, 1,75 m) und der Sprühnebelzone (H3, 2,75 m) [1]. Die Probenahme und die Analyse wurden wie zuvor beschrieben durchgeführt. Die Auflösung der LA-IPC-MS-Methode wurde mit drei Werten pro Zentimeter durchgeführt, während die Titrationsanalyse bei einer typischen Auflösung von einem Wert alle zwei Zentimeter durchgeführt wurde. Alle Profile wurden bis zu einer Tiefe von 8 cm analysiert.

Die Diagramme in Bild 6 zeigen die Ergebnisse der beiden Methoden jeweils mit ihrem unteren und oberen Interquartilbereich (IQR \pm 25 %) für jeden Horizont, oben beginnend mit der Kontaktzone H1. Links sind jeweils die Daten

der 2017er Proben (M2103) und rechts die der 2021er Proben (M2106) aufbereitet. Aufgrund der stark unterschiedlichen Tiefenauflösung der beiden Analysemethoden wurden in den Abbildungen Balken und Linien zur besseren Orientierung eingefügt.

Die Mittelwerte der titrimetrischen Analyse sind oberflächennah in allen Ebenen wesentlich höher als die LA-ICP-MS-Ergebnisse. Bei-

den Methoden zeigen, dass die Mittelwerte mit dem Abstand von der Oberfläche abnehmen. Außerdem nimmt auch die Streuung bei beiden Methoden mit dem Abstand von der Oberfläche ab. Die höchsten Konzentrationen treten in der Kontaktzone H1 und die niedrigsten in der Sprühnebelzone H3 auf.

In Strukturen dieser Baujahre ist die Bewehrung im Allgemeinen in einer Tiefe von etwa

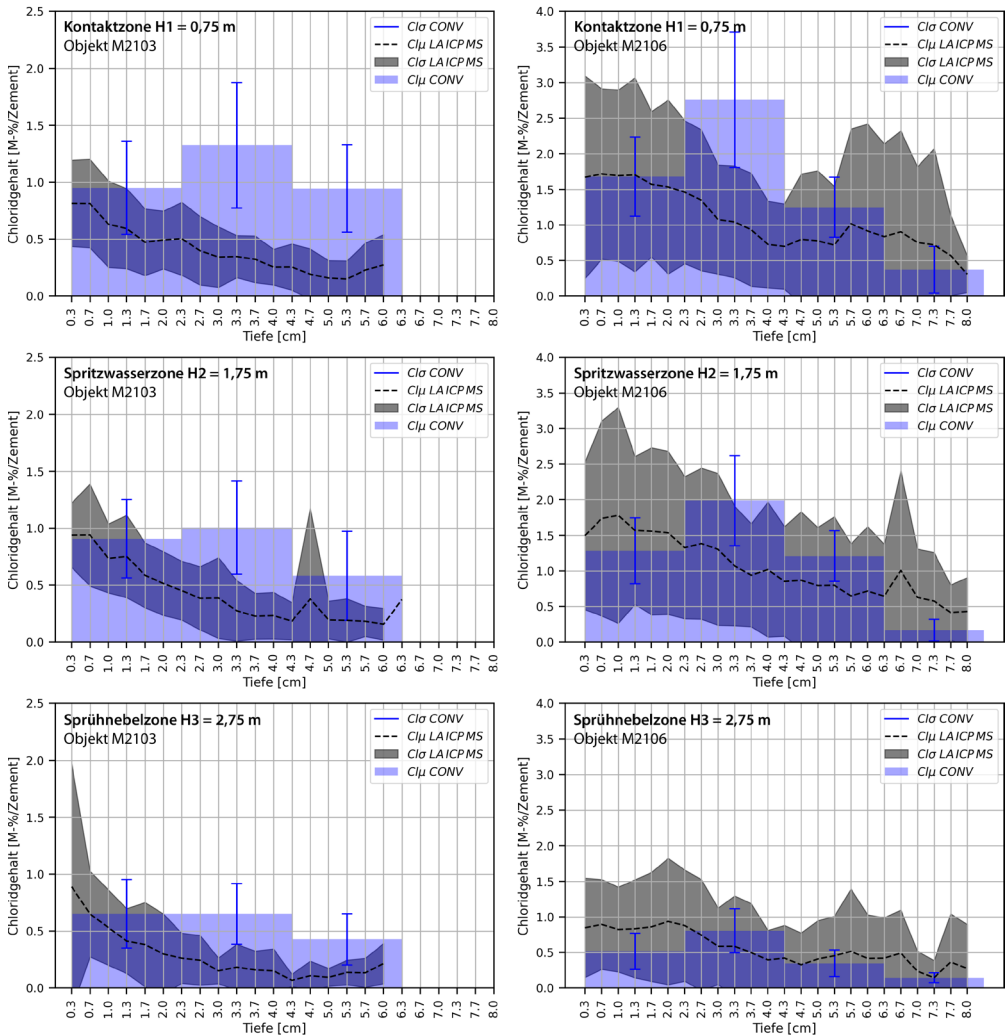


Bild 6: Ergebnisse des Chloridgehalts von LA-ICP-MS (durchgezogene Linien) und titrimetrischer Methode (blaue Balken) in verschiedenen Zonen H – oben: Kontaktzone H1 = 0,75 m, Mitte: Spritzwasserzone H2 = 1,75 m, unten: Sprühnebelzone H3 = 2,75 m – jeweils an den Objekten M2103 (links) und M2106 (rechts)

2,5 cm zu erwarten. Normen spezifizieren einen Chloridgehalt von mehr als 1 M.-% bezogen auf die Zementmenge als kritisch [6]. Die Diagramme in Bild 6 zeigen, dass die Ergebnisse der Titrationsmethode diesen Schwellenwert in der Kontakt- und der Spritzwasserzone überschreiten, während die LA-ICP-MS-Mittelwerte nur in der Kontaktzone den angesprochenen Grenzwert übertreffen. Die Mittelwerte der LA-ICP-MS-Methode zeigen in der Spritzwasser- und Sprühnebelzone die Maxima nicht auf der äußeren Betonoberfläche, sondern in einer Tiefe von 0,67 cm. Es treten auch gelegentliche lokale Maxima in tieferen Bereichen auf.

Die Mechanismen der Eindringprozesse werden in den ersten 1...4 cm durch Konvektion (Salzwasser dringt ein) und in größeren Tiefen durch Diffusion beschrieben. Es wird angenommen, dass abwechselnd eine Beaufschlagung mit

Salzwasser, die zur Chloridanreicherung führt, und eine Beaufschlagung mit Regenwasser, die zur Auswaschung von Chlorid führt, diese Maxima im Inneren erzeugen [8].

4.2 Jahresganglinie

Bei der Untersuchung wurden nahezu wöchentlich über ein ganzes Jahr aus verschiedenen Horizonten (Niveau über Straßenoberkante) Proben aus dem Bauwerk entnommen. Der Jahreszyklus des Chloridgehalts ist nahe der Oberfläche in Bild 7 und auf Bewehrungsebene (2,7 cm) in Bild 8 dargestellt. Die Konzentrationen von Chlorid nehmen mit zunehmender Höhe und Tiefe ab. Es lässt sich erkennen, dass die Schwankungsbreite der Chloridwerte in tieferen Lagen im Jahresverlauf wesentlich geringer ausfällt. Extrem hohe Werte treten insbesondere am Ende des Winterdienstes und in

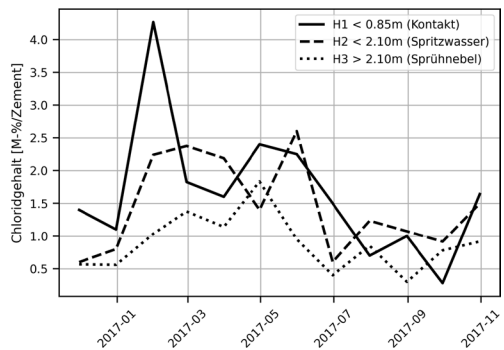
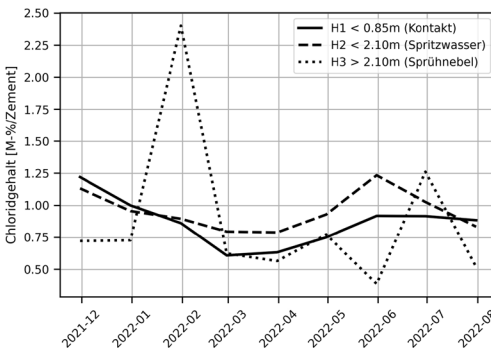


Bild 7: Monatliche Mittelwerte der Chloridkonzentration in M.-%/z nahe der Oberfläche (0,33 cm) über den Jahreszyklus in den drei verschiedenen Höhen H1, H2, H3 an den zwei Objekten M2103 (links) und M2106 (rechts)

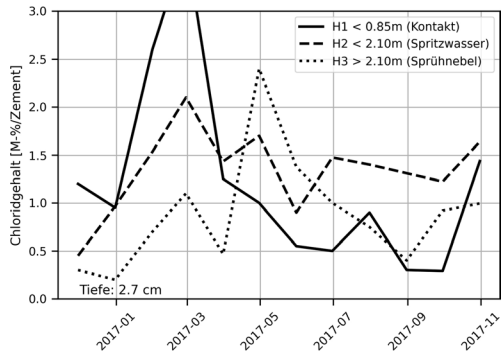
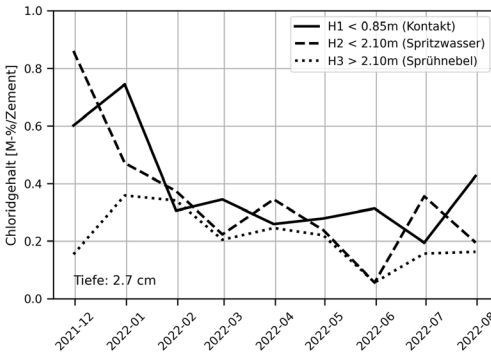


Bild 8: Monatliche Mittelwerte der Chloridkonzentration in M.-%/z auf Bewehrungsbhöhe (2,7 cm) über den Jahreszyklus in den drei verschiedenen Höhen H1–H3 an den zwei Objekten M2103 (links) und M2106 (rechts)

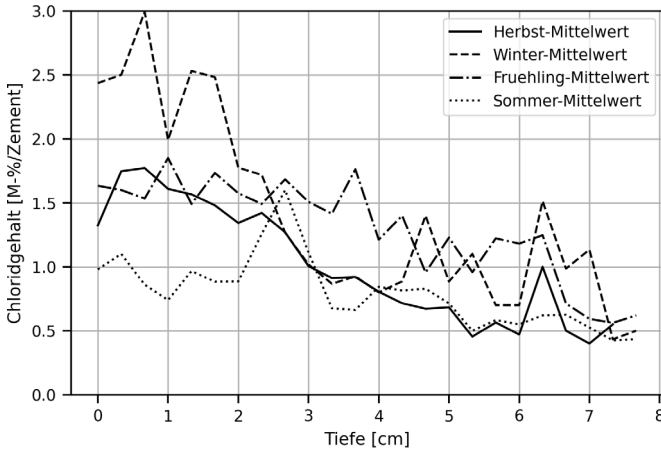


Bild 9: Nach Jahreszeiten gemitteltes Chloridprofil bei Höhe H2 = 1,25 m an Objekt M2106

den darauffolgenden Wochen auf. Die Spitzenwerte bauen sich im Verlauf des Sommers allmählich ab. Um vergleichbare und repräsentative Ergebnisse der Chloridkonzentrationen zu erzielen, ist es wichtig, die Probenentnahme im selben Zeitraum (Herbst) durchzuführen. Auf diese Weise können zufällig hohe Spitzen, die sich im Winter gebildet haben, ausgeschlossen werden.

Die Chloridprofile über ein ganzes Jahr wurden in Bild 9 jahreszeitlich über die Tiefe gemittelt. Bild 10 zeigt die Entwicklung des Chloridprofils ebenfalls über das betrachtete Jahr, aber unterschieden in Winterdienst (von 1. November bis zum 15. April) und Sommerbetrieb im rest-

lichen Jahreszeitraum. Die aus den Chloridprofilen gewonnenen Daten zeigen eine enorme Streuung des Chloridgehalts im Jahresverlauf, sogar nach Mittelung der Horizonte und Zeitspannen. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass der Chloridgehalt in der Betondeckung schnell ansteigt, wenn ein Bauwerk Streusalz ausgesetzt ist, insbesondere bei direktem oder Spritzwasserkontakt. Wie in den Abbildungen zu sehen ist, migriert die hohe Streusalzmenge während der Wintersaison in die Betonmasse. Tendenziell ist der Eintrag der

Chloride höher, je näher die Untersuchungsstelle zum Straßenniveau liegt. Die Grafiken zeigen aber auch, dass im Jahresverlauf massive Tiefenveränderungen der Maxima erfolgen. Es zeigt sich, dass der Grenzwert von 1 % Cl^- je Masse Zement im Jahresverlauf sowohl unter als auch überschritten wird, in einigen Horizonten sogar mehrmals. Die Kurven zeigen eindeutig, dass auch in tieferen Bereichen, also etwa auf Bewehrungsebene, der Zeitpunkt der Probenentnahme entscheidend für eine Beurteilung der Korrosionsgefahr aufgrund von Chloridkontamination ist [7]. Es laufen hier noch weitere Untersuchungen, um diese Effekte genauer zu bestimmen.

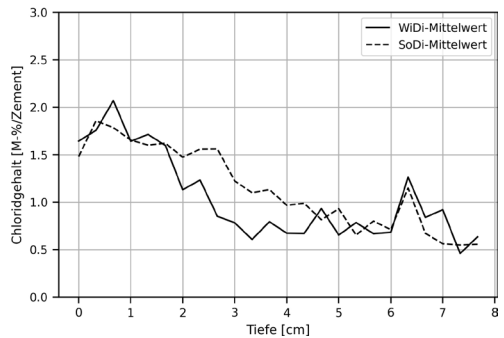
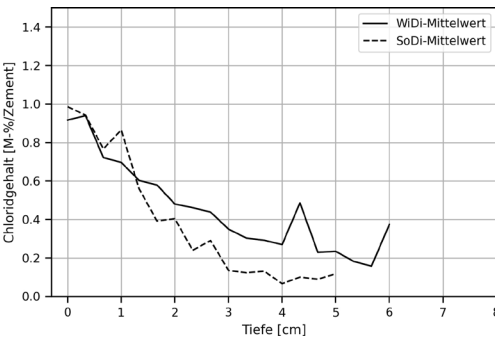


Bild 10: Chloridprofil kondensiert im Winterbetrieb (WiDi) und Sommerbetrieb (SoDi) auf der Höhe H2 = 1,25 m an den zwei Objekten M2103 (links) und M2106 (rechts)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung der Chloridkonzentration in der Zementphase von Beton stellt ein wichtiges Kriterium zur Festlegung von Sanierungszeitpunkten sowie über das Ausmaß von Sanierungsmaßnahmen für Bauelemente dar.

Die etablierte Normmethode zur Bestimmung der Chloridkonzentration in der Zementphase von Beton weist einige Nachteile auf. Einerseits gestaltet sich die Probenvorbereitung aufwendig und zeitintensiv, andererseits sind die so erhaltenen Ergebnisse nur in unbefriedigender Ortsauflösung und in äußerst unbefriedigender Genauigkeit verfügbar. Zudem ist meist der Zementgehalt nicht bekannt. Die Ortsauflösung ist durch die Probenahme im Zentimetermaßstab limitiert und die Konzentration von Chlorid in der Zementphase kann nur durch Multiplikation der ermittelten Gesamtchloridkonzentration mit einem Faktor bei Kenntnis des Zementgehalts erfolgen.

Diese Vorgehensweise kann bestenfalls als Schätzung zur Beurteilung des Sanierungsbedarfs betrachtet werden. Im Zuge der Arbeit konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass die mit Titration erhaltenen Ergebnisse nicht nur hohe Abweichungen aufweisen, sondern sogar falsch sein können, da auch im Zuschlag von Beton ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Chlorid vorhanden sein kann, der durch den chemischen Aufschluss freigesetzt und beim Titrationsverfahren mitbestimmt wird. Durch die Umrechnung auf die Zementphase wird in weiterer Folge somit ein relevanter systematischer Fehler verursacht.

Die Ortsauflösung bei LA-ICP-MS kann mit steigendem Zeitaufwand für die Analyse beliebig verbessert werden und wird nur durch den Durchmesser des Laserstrahls limitiert. Für eine Analysedauer von circa einer Stunde pro Bohrkern kann die Auflösung um den Faktor 3 gegenüber der Normmethode verbessert werden. Zudem besteht jeder Wert aus 18 oberflächenparallelen Einzelmessungen, wovon ca. 50 % in der Zementphase zu liegen kommen. Der

Messwert einer Tiefenstufe kann somit durch einen abgesicherten Mittelwert und eine Standardabweichung angegeben werden.

Die selektive Messung bzw. Auswertung von Chlorid und Zement ausschließlich im Zementstein von Beton bedeutet einen entscheidenden Vorteil im Vergleich zur Normmethode. Die Umrechnung der durch Titration erhaltenen Ergebnisse würde nur dann richtige Resultate liefern, wenn zumindest diese vier Voraussetzungen erfüllt wären:

1. Der Zementanteil im Beton ist bekannt. In der Praxis ist dies kaum der Fall oder nur in unbefriedigender Genauigkeit gegeben.
2. Der im Beton vorhandene Zuschlag ist – im Inneren – chloridfrei. Durch Aufschluss wird der im Zuschlag gebundene und für die Problematik der Depassivierung des Bewehrungsstahls irrelevante Anteil an Chlorid mit quantifiziert und verfälscht das Ergebnis bei Umrechnung auf die Zementphase stark.
3. Die entnommene Probe stellt einen repräsentativen Anteil des Betons dar, d. h. das Verhältnis Zementstein zu Zuschlag der Probe muss dem des Betons entsprechen, also ein repräsentatives Volumen sein. Dies ist ebenso meist nicht der Fall.
4. Komponenten der Zuschläge werden bei der Titration nicht fälschlich als Chlorid interpretiert.

Alle genannten Voraussetzungen sind für eine genaue Bestimmung des Chloridgehalts in der Zementphase mittels LA-ICP-MS irrelevant, da die den Ergebnissen zugrunde liegenden Informationen selektiv und mit einer hohen Analysenzahl aus der Zementphase gewonnen werden.

Vergleiche mit der Normmethode zeigen bei sehr hohen Chloridgehalten noch einigermaßen gute Übereinstimmungen. Die großen Unterschiede im Bereich des kritischen Chloridgehaltes können durch unterschiedlich starke Einflüsse der vorher genannten Voraussetzungen beim Normverfahren erklärt werden.

Die mit dem Normverfahren verursachten Abweichungen und systematischen Fehler können zu einerseits einem Überbefund führen und somit Sanierungsmaßnahmen einleiten, deren Ausmaß die tatsächlich notwendigen überschreiten, und andererseits die Struktur unbeabsichtigt und in manchen Fällen auch sicherheitsrelevant weit über das geplante/ge-wünschte Ausmaß schädigen.

Durch die selektive Quantifizierung in der Zementphase mittels LA-ICP-MS wird hingegen nur der interessierende Anteil mit hoher Analysezahl, Genauigkeit und Zementanteil berücksichtigt. Die Praxistauglichkeit der Methode wurde mit Realproben belegt und die so erhaltenen Ergebnisse weisen einen höheren Vertrauensgehalt bei deutlich reduziertem Analyseaufwand auf. Eine zuverlässige Bestimmung des Chloridgehaltes ist somit möglich, für die Praxis aufbereitet und wurde auch schon an zahlreichen Bauwerken erprobt.

Alle Chloridprofile, die mit der LA-ICP-MS-Methode untersucht wurden, werden zusammen mit Objektdaten, Zustandsdaten, Exposition, anderen Messgrößen für die Dauerhaftigkeit in einer Datenbank gespeichert. Es werden dabei nicht nur Daten von Forschungsprojekten gespeichert, sondern auch Zustandsbeurteilungen von „echten“ Bauwerken. Die Auswertung dieses Datenschatzes erlaubt eine zielführende Entwicklung von Prognosemodellen und anderer Verbesserungsmaßnahmen für die Neuerrichtung dauerhafter Strukturen und eine auf den Lebenszyklus orientierte, kostengünstige Erhaltung. Die Kosten und CO₂-Einsparungen, die dadurch möglich werden, sind enorm.

Literatur

- [1] Eichinger-Vill, E.; Kollegger, J.; Aigner, F.; Ramberger, G.: Überwachung, Prüfung, Bewertung und Beurteilung von Brücken. In: Mehlhorn, G. (Hrsg.): Handbuch Brücken, Berlin · Heidelberg: Springer, 2010, S. 1009–1068.
- [2] Tuutti, K.: Corrosion of steel in concrete. Diss., Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.

- [3] Bonta, M.; Eitzenberger, A.; Burtcher, S. L.; Limbeck, A.: Quantification of chloride in concrete samples using LA-ICP-MS. *Cement and Concrete Research* 86 (2016), S. 78–84 – DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.05.002
- [4] ÖNORM EN 14629:2007-06: Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken – Prüfverfahren – Bestimmung des Chloridgehaltes von Festbeton.
- [5] Burtcher, S. L.; Limbeck, A.: Optimierte Zustandserfassung bei Kunstbauten durch neue Messmethoden, Ortsaufgelöste Bestimmung von Chlorid in Beton mittels LA-ICPMS – Methodenentwicklung, Kalibrierung, Validierung, Vergleich mit Normmethode. Forschungsbericht, 2016.
- [6] ÖNORM B4706:2015-07: Instandsetzung von Betonbauwerken – Nationale Festlegungen für Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betonbauwerken gemäß ÖNORM EN 1504.
- [7] Binder, F.; Burtcher, S. L.; Limbeck, A.: Forecast Improvement of Chloride Profiles in Road Structures using LA-ICP-MS. In: Bakker, J.; Frangopol, D. M.; van Breugel, K. (Hrsg.): Proc. of the 5th Int. Symp. On Life-Cycle Civil Engineering (IALCCE 2016), 16.–19.10.2016 in Delft (The Netherlands), 2016, S. 834–838.
- [8] Binder, F.; Burtcher, S. L.; Limbeck, A.: Study on the time variant alteration of chloride profiles for prediction purpose. In: Caspeele, R.; Taerwe, L.; Frangopol, D. M. (Hrsg.): Life Cycle Analysis and Assessment in Civil Engineering: Towards an Integrated Vision – Proc. of the 6th Int. Symp. on Life-Cycle Civil Engineering (IALCCE 2018), 28.–31.10.2018 in Ghent (Belgien), 2018, S. 1865–1872.

Bildquellen

Bilder 1, 6–10: Fritz Binder

Bild 2: Fritz Binder, basierend auf einer Grafik von Detlef Günther und Bodo Hattendorf

Bilder 3, 5: Stefan L. Burtcher

Bild 4: Maximilian Bonta