



### Nachweis von Hydrophobierungsmitteln mit Laser Induced Breakdown Spectroscopy

G. Wilsch, D. Schaurich, J. Wöstmann, H. Wiggenhauser

#### Motivation

Die Eignung des Verfahrens der Laser Induzierten Breakdown Spectroscopy (LIBS) zur Kontrolle einer ausreichenden Beschichtung und zur Bestimmung der Schichtdicke von Hydrophobierungsschichten auch im Rahmen wiederholender Messungen sollte untersucht werden. Mit LIBS kann die Elementver-

teilung orts- und tiefenaufgelöst in oberflächennahen Bereichen quasi on-line bestimmt werden. Es ist keine Probenpräparation notwendig. Wiederholende Messungen würden das vorzeitige Erkennen beschädigter Beschichtungen ermöglichen, wodurch kostspielige Sanierungsmaßnahmen vermieden werden.

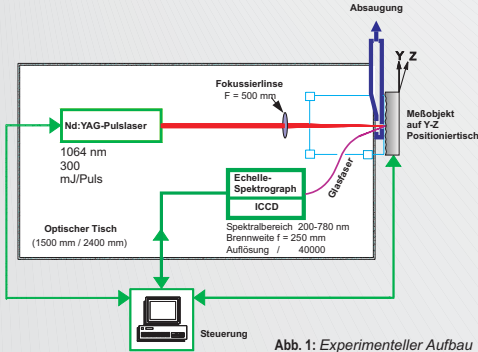


Abb. 1: Experimenteller Aufbau

#### Prinzip

Abb. 1 zeigt ein Schema des experimentellen Aufbaus. Ein gepulster Nd:YAG Laserstrahl wird auf die Probe fokussiert (Energiedichte im Focus > 2 GW/cm<sup>2</sup>) und verdampft eine geringe Materialmenge (typ. 10 mg / Puls bei Beton). Ein Plasma wird generiert und eine elementspezifische Fluoreszenzstrahlung emittiert. Mittels einer Glasfaser wird die Strahlung zum Nachweissystem geleitet. Dieses besteht aus einem Echelle-Spektrographen und einem intensivierten CCD-Detektor. Ein typisches an Beton gemessenes Spektrum zeigt Abb. 2. Die intensiven Ca-Linien (z.B. 393 nm und 396 nm) dominieren das Spektrum. Die einzelnen Linien sind z. T. nicht voneinander zu trennen. Das eingefügte Spektrum zeigt eine Vergrößerung der spektralen Region um die Kohlenstofflinie bei 247 nm. Es werden zusätzliche Linien sichtbar. Die Position der Linie liefert die Information über das vorhandene Element, die Intensität der Linie ist ein Maß für den jeweiligen Elementgehalt.

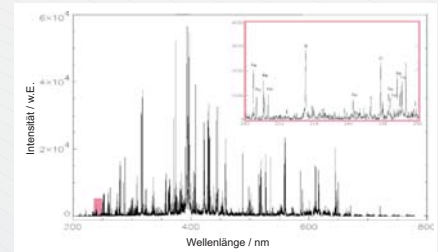


Abb. 2: Typisches Beton-Spektrum gemessen im Bereich von 200-780 nm. Das eingefügte Spektrum zeigt eine Vergrößerung des Bereiches um die Kohlenstoff Spektrallinie bei 247 nm. Die Eisen und Silizium Spektrallinien sind entsprechend gekennzeichnet.

#### Experiment

Wegen der natürlichen Inhomogenität der Baustoffe wurden jeweils 70 Einzelmessungen entlang einer Linie ausgeführt. Um Intensitätsschwankungen auszugleichen, wurde für jede Messung die Intensität des interessierenden Elements zur Summe der Intensität aller gemessenen Elemente berechnet.

Die Beschichtung erfolgt durch tauchen der Proben in das Hydrophobierungsmittel innerhalb eines konstanten Zeitintervalls. Als Hydrophobierungsmittel wurden zwei gebräuchliche Mittel (Dynasytan und Stocryl) verwendet.

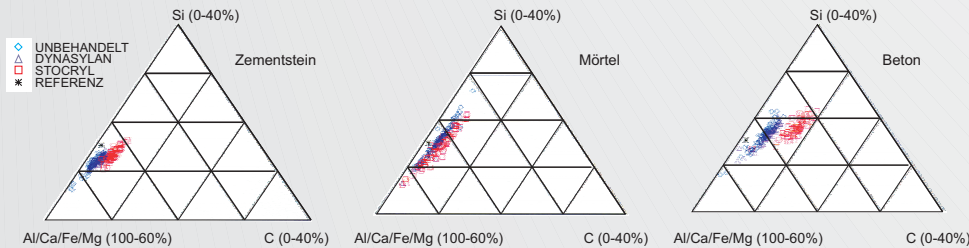


Abb. 3: Darstellung von jeweils 70 Messungen an unbehandeltem, mit Dynasytan beschichtetem und mit Stocryl beschichtetem Baustoff im modifizierten Dreistoffdiagramm.

#### Ergebnisse

Untersuchungen mit der totalreflexierenden Röntgenfluoreszenz Analyse (TXRF) ergaben, dass für die Identifikation der Hydrophobierungsmittel nur C, Si, H und O in Betracht kommen, alles Elemente die auch im Baustoff enthalten sind.

##### Oberfläche

Abb. 3 zeigt in modifizierten Dreistoffdiagrammen jeweils die Ergebnisse dreier Linienscans (70 Einzelmessungen). Für jeden Punkt wurde der Ca, Si, Al, Mg, Fe, und C-Gehalt, in Bezug auf die Referenzprobe berechnet und die Werte entsprechend ins Diagramm eingezeichnet. Die starke Streuung im Si-Gehalt wird durch das wechselnde Verhältnis Zuschlag/Zementstein im verdampften Volumen verursacht. Die Messung an den mit Stocryl behandelten Proben sind deutlich an ihrer Verschiebung in Richtung eines höheren C-Gehaltes zu erkennen.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse in kompakter Form. Es ist jeweils der Mittelwert des jeweiligen Elementgehaltes bzw. die Summe zweier Elementgehalte dargestellt. Deutlich kann man die mit Stocryl behandelte Probe am höheren C-Gehalt unterscheiden. Alle anderen Elementgehalte bleiben im Rahmen der Fehler konstant.

##### Tiefe

Zur Untersuchung der Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels wurden fünf übereinanderliegende Linienscans auf einer unbehandelten, einer mit Dynasytan behandelten und einer mit Stocryl behandelten Mörtelprobe ausgeführt. Bei allen drei Proben sinkt der Kohlenstoffgehalt mit jedem Linienscan. Bei der mit Stocryl beschichteten ist der Abfall etwas steiler. Es scheint, dass nur der Einfluss der Karbonatisierung erfasst wird. Um Informationen in größerer Tiefe zu gewinnen wurde eine mit Stocryl beschichtete Probe gespalten und in der Querschnittsfläche fünf Messungen in einem Abstand von 0, 3, 6, 9, und 12 mm von der beschichteten Oberfläche ausgeführt. Das Ergebnis in Abbildung 6 zeigt, dass nur direkt an der Oberfläche ein signifikant höherer Kohlenstoffgehalt gemessen wurde. Dies deckt sich mit der gemessenen Karbonatisierungstiefe von weniger als 3 mm.

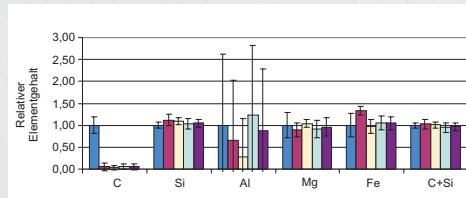


Abb. 6: Vergleich der Messungen an der Querschnittsfläche einer gespaltenen Mörtelprobe. Es wurden Punktmessungen in einer Tiefe von 0, 3, 6, 9 und 12 mm ausgeführt. Blau: Messung an der Oberfläche, violett: Messung bei einer Tiefe von 12 mm.

#### Schlussfolgerungen und Ausblick

- ⇒ Mit LIBS ist es möglich, durch Messung des Kohlenstoffgehaltes hydrophobierte Bereiche an der Oberfläche von Zementstein, Mörtel, Beton und Ziegel zu detektieren.
- ⇒ Die Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels ließ sich nicht ermitteln. Es ist keine Unterscheidung zwischen dem Einfluss des Hydrophobierungsmittels und der Karbonatisierung möglich.
- ⇒ Prinzipiell ist auch eine Nutzung von Wasserstoff zur Identifikation der hydrophobierten Bereiche möglich. Durch den Einfluss der Feuchtigkeit ist eine praktische Anwendung jedoch nicht sinnvoll.
- ⇒ Der beste Weg zur Identifikation von Hydrophobierungsmitteln auf Baustoffen und der Bestimmung ihrer Eindringtiefe scheint ein mit LIBS leicht detektierbarer, chemisch gebundener Marker im Hydrophobierungsmittel zu sein.

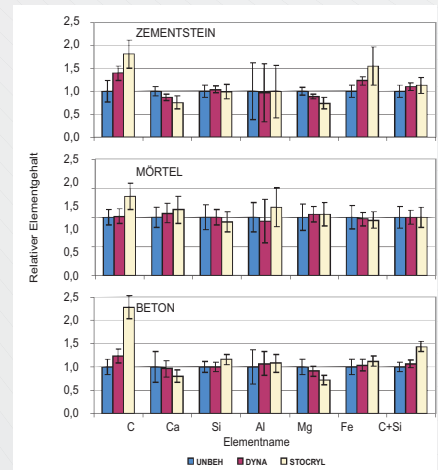


Abb. 4: Vergleich der Messungen an der Oberfläche von Zementstein, Mörtel und Beton. Jeder Balken repräsentiert den Mittelwert von 70 Einzelmessungen.

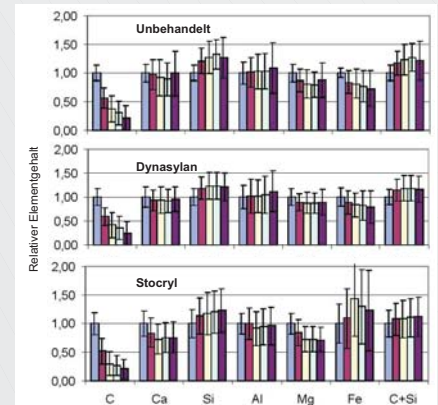


Abb. 5: Ergebnisse der Tiefenprofilmessungen des Elementgehaltes durch fünf aufeinanderliegende Linienscans (je 70 Einzelmessungen) an einer unbehandelten, sowie an je einer mit Dynasytan und Stocryl behandelten Mörtelprobe. Blau: erster Linienscan an der Oberfläche, violett: fünfter Linienscan in ca. 1 mm Tiefe.