

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 344/87

(51) Int.Cl.⁵ : G01N 31/20
G01N 33/38, 33/20, 17/00

(22) Anmeldetag: 17. 2.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1990

(45) Ausgabetag: 26.11.1990

(30) Priorität:

19. 2.1986 DE 3605275 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

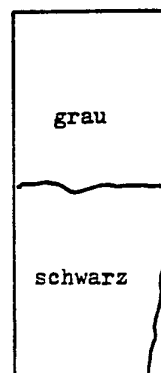
1 VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE - FORSCHUNGSMITTEL
DER ZEMENTINDUSTRIE: TÄTIGKEITSBERICHT 1967/68,
S. 41-42;
2 LOCHER, F.W., SPRUNG, S.: EINWIRKUNG VON SALZSÄURE-
HALTIGEN PVC-BRANDGASEN AUF BETON: BETONTECHNISCHE
BERICHTE 1970, S. 45-47;
3 HAMMER, CHR., FISCHER, K.: FESTSTELLUNG, BEURTEILUNG
UND AUSBESSERUNG VON GEBÄUDESCHÄDEN DURCH PVC-BRAND-
GASE: BETON 71, H. 9, S. 363;
4 SCHIMMELWITZ, F., HOFFMANN, D., MAULTZSCH, M.:
UNTERSUCHUNGEN ZUR EINWIRKUNG VON TAUSALZEN AUF
BRÜCKENBAUWERKE AUS STAHLBETON: FORSCHUNG STRASSENBAU
UND STRASSENVERKEHRSTECHNIK 1982, HEFT 370.

(73) Patentinhaber:

SCHÖPPEL KLAUS DIPL.ING.
D-8000 MÜNCHEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON FREIEN HALOGENUND/ODER PSEUDOHALOGENIONEN, INSBESONDERE VON CHLORIDIONEN, UND DER KARBONATISIERUNGSTIEFE AUF OBER- UND/ODER BRUCHFLÄCHEN VON MATERIALIEN, INSBESONDERE VON BETON ODER STAHL

(57) Um freie Halogen- und Pseudohalogenionen, insbesondere Chloridionen, auf der Ober- bzw. Bruchfläche poriger und nicht poriger Werkstoffe nachzuweisen, und deren Karbonatisierungstiefe zu bestimmen, werden hintereinander Silbernitrat-, Kalziumchromat- und gegebenenfalls Citratpufferlösung in Aerosolform auf die Werkstoffoberfläche aufgebracht. Dabei wird in Bereichen mit freien Chloridionen weißes Silberchlorid ausgefällt. Die übrigen Bereiche sind gelbbraun bzw. rotbraun (karbonatisierter Betonbereich). Durch nachfolgende Einwirkung von UV-Licht verfärbt sich der die freien Chloridionen indizierende silberchloridhaltige Bereich über Zwischenstufen nach grau. Chloridfreie Bereiche hingegen werden nach längerer Zeit schwarz verfärbt.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung von freien Halogen- und/oder Pseudohalogenionen, insbesondere von Chlorionen, und der Karbonatisierungstiefe auf Ober- und/oder Bruchflächen von porösen oder dichten Materialien, insbesondere von Beton oder Stahl.

5 Bekanntlich erhöhen freie, d. h. wasserlösliche Chlorionen gemeinsam mit Feuchtigkeit und Luftsauerstoff drastisch die Korrosionsempfindlichkeit von Metallen, z. B. Stahl. Freie Chlorionen können bei der Einwirkung chlorwasserstoffhaltiger Brandgase auf Maschinen- und Gebäudeteile entstehen. Chlorionen sind auch Bestandteile von Auftausalzen und von Meerwasser. Sie wirken auf Brückenbauwerke bzw. auf Meerwasserbauten aus Stahlbeton ein.

10 Bei Bränden in der PVC-verarbeitenden Industrie, in Lagerhallen mit PVC-Stapelgut, oder von Elektroleitungen mit PVC-umhüllten Kabelsträngen traten infolge der Chlorwasserstofffreisetzung erhebliche Schäden an Maschinen und Einrichtungsgegenständen auf, die wesentlich größer waren als der unmittelbare Brandschaden. Der auf Betonflächen kondensierende Salzsäuredampf reagiert mit dem Zementstein vorwiegend unter Calciumchloridbildung, jedoch ohne nennenswerte Schädigung des Betongefüges. Chlorionen werden aber durch Feuchtigkeit (Löschwasser) in tiefere Betonschichten transportiert und können den Bewehrungsstahl 15 angreifen. Der gleiche Angriff ist auch bei der Einwirkung chlorionenhaltiger Auftausalze auf Stahlbetonbauteile gegeben, wenn Bewehrungsstahl diesen Salzeinwirkungen ausgesetzt ist. Dies ist besonders bei ungenügender Betonüberdeckung der Bewehrung oder bei Fehlstellen wie Risse, Kiesnester nach relativ kurzer Standzeit der Bauwerke der Fall.

20 Um entscheiden zu können, welche Sanierungsmaßnahmen am Beton nach einem Brandfall bzw. nach längerer intensiver Tausalzeinwirkung vorzusehen sind, ist es unbedingt erforderlich, mit Hilfe eines schnellen und genügend genauen Bestimmungsverfahrens die Eindringtiefe von freien Chlorionen zu erfassen.

Es sind bereits Verfahren der eingangs genannten Art bekannt, mit denen man die Chlorideindringtiefe in Beton bestimmen kann. Bei diesen Verfahren wird nur der durchschnittliche Gehalt von Betonproben bestimmter Masse aus unterschiedlichen Tiefen bestimmt. Darüberhinaus gibt es Methoden, freie Chlorionen auf Oberflächen 25 bzw. Bruchflächen von Beton nachzuweisen. Diese Verfahren, die sich an die Chloridtitration nach Mohr anlehnen, bestehen darin, daß auf eine frische und trockene Betonbruchfläche mit Hilfe von Sprühflaschen eine geringe Menge salpetersaurer Silbernitratlösung (pH = 6) und nach Antrocknen derselben Kaliumchromat- oder Kaliumdichromat-Lösung aufgesprüht wird. In den Bereichen, in denen die Silberionen nicht an Chlorionen zu unlöslichem Silberchlorid gebunden werden, entsteht eine intensive Rotbraunfärbung, hervorgerufen durch 30 Silberchromat- bzw. -dichromatbildung. Die chloridhaltigen Bereiche werden durch Silberchloridausscheidung zunächst grau und anschließend durch Kaliumchromat- oder -dichromatlösung gelb gefärbt (Verein Deutscher Zementwerke - Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1967/68, S. 41-42). Die Nachweisgrenze dieser Indikatormethode liegt dabei bei Chloridkonzentrationen von etwa 0,3 bis 0,4 % Cl^- , bezogen auf das Bindemittel oder bei 0,05 % bis 0,1 % Cl^- , bezogen auf Beton.

35 Die Anwendung dieses Verfahrens wurde in der Literatur mehrmals beschrieben. Dabei wird nach Locher, F. W., Sprung, S.: Einwirkung von salzsäurehaltigen PVC-Brandgasen auf Beton: Betontechnische Berichte 1970, S. 45-47 die Konzentration der Silbernitratlösung den zu erwartenden Chloridkonzentrationen im Beton angepaßt. Nach Hammer, Chr., Fischer, K.: Feststellung, Beurteilung und Ausbesserung von Gebäudeschäden durch PVC-Brandgase: Beton 71, H. 9, S. 363 sollte die Silbernitratlösung einen pH-Wert von 40 etwa 3 besitzen. Die beschriebenen Beispiele beziehen sich auf Salzsäurebegasung, wobei in den beaufschlagten Bereichen eine Änderung des pH-Wertes auftritt. Für die in gelöster Form in den Beton eingedrungenen Chloride wurden diese Nachweisverfahren mit unterschiedlichem Erfolg angewandt. Nach Schimmelwitz, F., Hoffmann, D., Maultzsch, M.: Untersuchungen zur Einwirkung von Tausalzen auf Brückenbauwerke aus Stahlbeton: Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik 1982, Heft 370 wird dabei eine Nachweisgrenze von 0,1 bis 45 0,3 % wasserlösliches Cl^- , bezogen auf Beton erreicht.

Mit den handelsüblichen Sprühflaschen ist es sehr schwierig bzw. unmöglich, je nach der Porosität des zu besprühenden Materials einen dünnen Lösungsfilm konstanter Salzkonzentration auf dessen Oberfläche zu erzielen. Mit einer Sprühflasche wird gewöhnlich zu viel Lösung aufgebracht. Bei hoher Porosität im Oberflächenbereich wird Lösung weggesaugt, bei geringer Porosität verläuft sie. Weiterhin erfordert es große 50 Geschicklichkeit, den richtigen pH-Wert (ca. 6,5 - 9,5) auf der Betonoberfläche (pH-Wert ca. 12) durch die salpetersaure Silbernitratlösung einzustellen, um so die Ausfällung von braunrotem Silberchromat- bzw. -dichromat zu ermöglichen.

Durch Anwendung salpetersaurer Silbernitratlösung auf Betonbruchflächen, deren pH-Werte bei ca. 12 liegen und die Lösungen von Auftausalzen aufweisen, wird eine Veränderung (Auflösung) der äußersten Schicht bewirkt. 55 Die Lösung von Gefügebestandteilen kann zu einer Steigerung des Chloridanteiles führen, da Chloride durch Bestandteile des Zementsteins chemisch gebunden werden können und diese chemische Bindung bei Einwirkung salpetersaurer Silbernitratlösung aufgebrochen wird. Auch die Menge des adsorptiv an Calciumsilikathydrate gebundenen Chlorids ändert sich bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf diese Hydrate.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein chemisches Nachweisverfahren zu entwickeln, mit dem 60 insbesondere freie Chlorionen auf Ober- bzw. Bruchflächen eines Werkstoffes sicher und zuverlässig nachgewiesen werden können. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Lösung von

Silbersalz in Wasser und eine wäßrige Alkalichromatlösung aufgesprüht werden und daß man anschließend UV-Licht auf die besprühte Fläche einwirken läßt. Die neutrale (pH-Wert = 7) Silbersalzlösung kann beispielsweise mit Hilfe der in DE-Gbm 8529806 beschriebenen Sprühpistole, in feinstverteilter Form versprüht werden.

Die Silbersalzlösung reagiert mit den freien Chlorionen auf der Ober- bzw. Bruchfläche des Werkstoffes. Durch die sehr feine Verteilung der Silberionen wird die Reaktion mit den freien Chlorionen beschleunigt und es bildet sich schwerlösliches Silberchlorid. Beim Auftrag der Silbersalzlösung in hochdispergierter Form treten praktisch keine Verluste von Lösung durch kapillares Absaugen in tieferliegende Bereiche auf. Nach dem Auftrag der Silbernitratlösung wird Kaliumchromat- oder Kaliumdichromatlösung aufgesprüht. Dabei wird der silberchloridfreie Bereich nach Gelbbraun verfärbt. Chloridfreie, karbonatisierte Betonbereiche verfärben sich demgegenüber nach Rotbraun. Durch nachträgliches Aufsprühen einer Citrat-Pufferlösung (pH-Wert ca. 5) kann die Farbgenze zwischen dem silberchloridhaltigen Bereich und dem Bereich ohne freie Chloride besser hervorgehoben werden.

Durch die anschließende Einwirkung ultravioletter Strahlung wird Silberchlorid zersetzt. Dabei verfärbt sich die silberchloridhaltige Fläche je nach Silberchloridmenge graubraun bis grauviolett. In Bereichen ohne Silberchlorid findet nicht nur eine zeitlich verzögerte, sondern auch eine unterschiedliche Farbänderung statt. Diese Bereiche verfärben sich schwarz. Nach langer Einwirkung von UV-Strahlung wird auch die rotbraune Silberchromatschicht im karbonatisierten Bereich dunkler.

Es empfiehlt sich in jedem Fall, Testflächen in Betonbereichen, die keine freien Chlorionen aufweisen, zu besprühen, um eine Aussage über die Chloridmenge in Bereichen mit freien Chlorionen zu erhalten. Hierzu werden die in unmittelbarer Nähe der Prüffläche liegenden chloridfreien Testflächen hintereinander mit Silbersalz-, Natriumchlorid- und gegebenenfalls Kaliumchromat- bzw. -dichromatlösung definierter Konzentration besprüht. Für die Natriumchloridlösung werden unterschiedliche Konzentrationen gewählt. Die sich einstellenden Graufärbungen der Testflächen können mit den Grautönen der untersuchten Werkstoffoberflächen verglichen werden. Somit sind Aussagen über die vorhandene Chloridmenge möglich.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele 1 bis 3 und der Figuren der Zeichnungen näher erläutert, in denen Fig. 1 bis 5 Färbungszonen an Betonbruchflächen zeigen.

Beispiele:

Beispiel 1 (Fig. 1 und 2)

Zur Herstellung von Testflächen wurde auf frische Betonbruchflächen eine 1-molare Silbernitratlösung aufgesprüht. Die Bruchflächen wurden dann zur Hälfte abgedeckt und die Restflächen mit 0,01 molarer Natriumchloridlösung besprüht. Anschließend wurden die gesamten Betonbruchflächen mit 0,5 molarer Kaliumchromatlösung besprüht und dann natürlicher UV-Strahlung ausgesetzt. In den Fig. 1 und 2 sind die silberchloridhaltigen Bereiche durch ihre Graufärbung deutlich abgehoben von den schwarzen Bereichen, die kein freies Chlorid aufweisen. Fig. 1 zeigt das Aussehen der Testfläche eines Betons mit Portlandzement als Bindemittel. Fig. 2 zeigt Testfläche an einem Beton mit Hochofenzement als Bindemittel unter gleichen Versuchsbedingungen.

Beispiel 2 (Fig. 3)

Auf einem Betonwürfel (Kantenlänge 20 cm) wurde ein PVC-Zylinder (d = 100 mm, h = 50 mm), der als Behälter für die Natriumchloridlösung diente, aufgeklebt. Anschließend wurden in diesen 200 ml 0,1 molarer Natriumchloridlösung eingefüllt. Nach dem Aufsaugen der Lösung durch den Beton wurde der Würfel gespalten, sodaß der Bruch durch den Mittelpunkt der beaufschlagten Fläche verlief. Eine Stunde nach dem Spalten des Probekörpers wurde 1 molare Silbernitratlösung und anschließend 0,5 molare Kaliumchromatlösung auf eine Bruchfläche aufgesprüht. Fig. 3 zeigt, daß im Aufgabebereich der Natriumchloridlösung die Graufärbung des Betons durch AgCl-Bildung bis in ca. 25 mm Tiefe reicht. Der schmale, rotbraune Saum an den senkrechten Seitenflächen des gespaltenen Würfels zeigt die karbonatisierte Zone des Betons an.

Beispiel 3 (Fig. 4 und 5)

Auf einen Betonwürfel (Kantenlänge 20 cm) wurde nach dem Verfahren von Beispiel 2 gesättigte Natriumchloridlösung bei 20 °C aufgebracht. Nach ca. 3 Monaten Einwirkungszeit der Lösung wurde der Probekörper gespalten, wobei die Bruchfläche durch den Mittelpunkt der beaufschlagten Fläche verlief. Anschließend wurden 1 molare Silbernitratlösung und 0,5 molare Kaliumchromatlösung hintereinander aufgesprüht. Fig. 4 zeigt die Farbe der Bruchfläche kurz nach dem Besprühen. Der silberchloridhaltige Bereich hebt sich deutlich von dem durch das Chromat gelbbraungefärbten Bereich ab, wobei im chloridhaltigen Bereich Farbabstufungen von hellgrau bis dunkelgrau zu sehen sind. Der karbonatisierte Bereich ist durch Rotfärbung von den anderen Bereichen deutlich sichtbar.

Die besprühte Fläche wurde dann ca. 6 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Fig. 5 zeigt sie nach Einwirkung der UV-Strahlung. Die unterschiedliche Chloridmenge auf der Prüffläche wird durch die verschiedenen Grautönungen angezeigt.

5

PATENTANSPRÜCHE

10

1. Verfahren zur Bestimmung von freien Halogen- und/oder Pseudohalogenionen, insbesondere von Chlorionen, und der Karbonatisierungstiefe auf Ober- und/oder Bruchflächen von porösen oder dichten Materialien, insbesondere von Beton oder Stahl, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Lösung von Silbersalz in Wasser und eine wäßrige Alkalichromatlösung aufgesprüht werden und daß man anschließend UV-Licht auf die besprühte Fläche einwirken läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich Pufferlösungen aufgesprüht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine 1 molare Silbersalzlösung verwendet wird.

25

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

Ausgegeben

26. 11.1990

Blatt 1

Int. Cl.⁵: G01N 31/20

G01N 33/38

G01N 33/20

G01N 17/00

Fig. 1

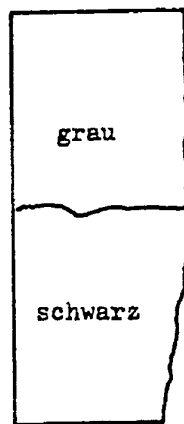


Fig. 2

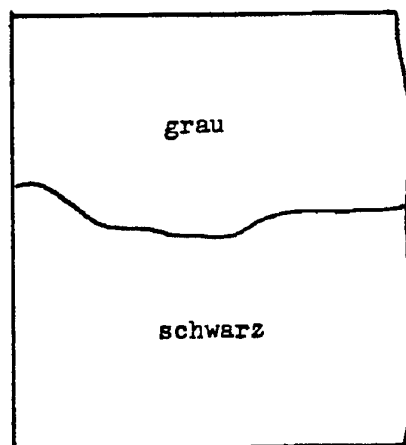


Fig. 3

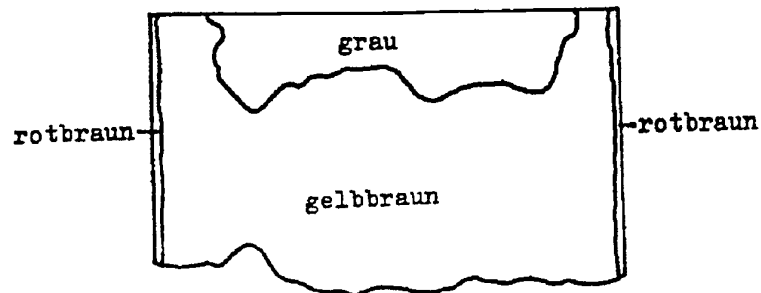


Fig. 4

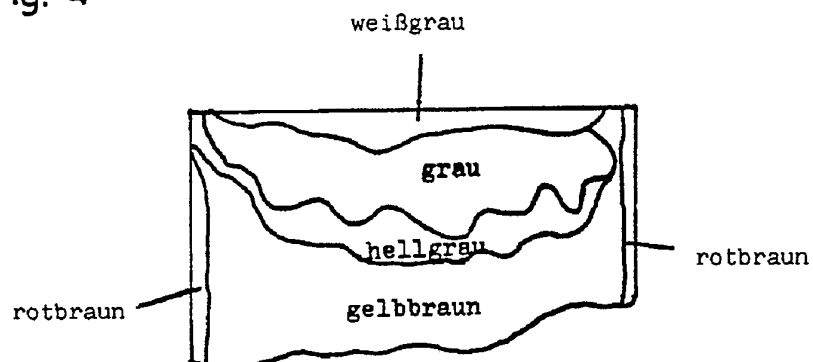


Fig. 5

