
NACHWEIS DER EFFEKTIVEN BESCHLEUNIGERDOSIERUNG AM ERHÄRTETEN SPRITZBETON MITTELS LASERINDUZIERTER PLASMASPEKTROSKOPIE (LIPS)

PROOF OF THE EFFECTIVE DOSAGE OF ACCELERATOR FOR SHOTCRETE WITH LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

Philipp **Truffer**, Valtest AG, Lalden, Schweiz
Matthias **Lierenfeld**, Valtest AG, Lalden, Schweiz

Spritzbeton wird im Tunnel- und Untertagebau aufgrund seiner Qualitäten zur Ausbruch-sicherung häufig eingesetzt. Hierbei ist das Erreichen von hohen Frühst- und Frühfestigkeiten wichtig, welche durch den gezielten Einsatz von Erstarrungsbeschleunigern erreicht werden. Mit den üblichen Analyseverfahren ist nachträglich der quantifizierbare Nachweis der Menge des eingesetzten Zusatzmittels zurzeit nicht möglich.

Im Rahmen der nachfolgend vorgestellten Arbeit wurde die Beschleunigerdosierung am er-härteten Spritzbeton nachgewiesen. Dafür wurden Kalibrierproben mit bekannten Beschleu-nigerdosierungen erstellt, welche anschließend mit der sogenannten laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) ausgemessen wurden. Die Dosierungen konnten dann mittels Auswertung von bestimmten Elementverhältnissen (im vorliegenden Fall S/Ca) mit einer relativ guten Korrelation rückgerechnet werden. Das Verfahren wurde dann auch bei realen Bauwerken eingesetzt. Mittels LIPS ist es folglich möglich nachträglich am Spritzbeton die effektiven Beschleunigerdosierungen nachzuweisen. Dies erlaubt insbesondere im Rahmen der Qualitätsüberwachung, aber auch bei Schadenfällen neue, fundierte Erkenntnisse.

For the construction of tunnels, shotcrete is often used for its qualities of support. In this context, high initial strengths are required being reached by using setting accelerators. Right now, a quantitative proof of the quantities of the admixture is not possible with conventional analytical methods. Here, the used dosage of accelerator has been determined.

Therefore, calibration samples with known dosage of accelerator were produced and subsequently measured with the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). The S/Ca-ratio is well suited for the determination of the dosage of accelerator which subsequently can be calculated.

This method can be used for quality control, especially at construction sites with a certain volume (and therefore processed quantity of shotcrete) but also in case of damages.

1. Einleitung

Bei bestimmten Spritzbetonanwendungen insbesondere im bergmännischen Tunnelvortrieb werden Früh- bzw. Frühfestigkeiten gefordert. Sei es bei der Vortriebssicherung an der Tunnelbrust oder über Kopf sind u.a. aus Sicherheitsgründen möglichst schnelle Festigkeits-entwicklungen erforderlich. Die entsprechenden Frühfestigkeiten werden durch Zugabe von Spritzbetonbeschleunigern (SBE) erreicht. Es handelt sich dabei um Zusatzmittel zur Be-schleunigung des Erstarrens und Erhärtens von Spritzbeton.

In der Praxis kann es im täglichen Baubetrieb aber durchaus vorkommen, dass nicht die nominelle Dosierung im Spritzbeton vorhanden ist (z.B. falsch eingestellte Dosieranlage) oder schlimmstenfalls das falsche Zusatzmittel verwendet worden ist. Eine Unter- oder Überdosierung des Spritzbetonbeschleunigers kann zu einer eingeschränkten oder stark verzögerten Festigkeitsentwicklung und unter Umständen zu Niederbrüchen führen.

Sei es im Schadenfall oder bei Qualitätskontrollen stellt sich in diesem Zusammenhang folglich die Frage nach der effektiven Beschleunigerdosierung im erhärteten Spritzbeton. Im Rahmen einer Zertifikatsarbeit [1] beim CAS-Studiengang Betontechnik an der Fachhochschule Nordwestschweiz wurde dieser Fragestellung nachgegangen. Dabei wurde untersucht, inwieweit nachträglich am erhärteten Spritzbeton die effektive Beschleunigerdosierung mittels der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) nachgewiesen werden kann. Es handelt sich hierbei um ein innovatives und neuartiges Nachweisverfahren zur Untersuchung und anschließenden zweidimensionalen Darstellung der Elementverteilung an Oberflächen von Baustoffen.

2. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS)

Die ersten laserinduzierten Plasmaphänomene wurden schon in den 1960er Jahren beobachtet [2]. Schnell wurde LIPS (1970 bis 1990er Jahre) zur schnellen und genauen Elementanalyse eingesetzt [3]. In den letzten 20 Jahren wurden die Anwendung von LIPS in der Baustoffanalytik von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Deutschland eingeführt, getestet und bis zur Markteinführung weiterentwickelt. Heutzutage wird das LIPS-Verfahren neben der Baustoffindustrie z.B. auch in der Lebensmittelindustrie sowie der Recycling- und Stahlindustrie eingesetzt. Und sogar die Marssonden der NASA sind mit LIPS-Geräten ausgerüstet [4].

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie gehört zu den Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie. Der schematische Aufbau des LIPS-Messprinzips ist in Bild 1a dargestellt. Ein fokussierter Laserstrahl mit ausreichender Leistungsdichte wird auf die Probenoberfläche aufgebracht. Durch diesen Laserpuls wird ein Teil der Oberfläche verdampft und in den Plasmazustand überführt (Laserablation). Hierbei werden Temperaturen von über 10'000 K erreicht [5]. Im Plasma (Bild 1b) werden die chemischen Bindungen aufgrund der hohen Temperaturen (auf)gebrochen und die Elektronen der Atome angeregt, was teilweise zu einer Ionisierung der Elemente führt. Nach Beendigung der Energiezufuhr kühlt das Plasma ab und zerfällt wieder (breakdown bei ca. 5000 K). Hierbei wird elementspezifische Strahlung in Form von Photonen freigesetzt und einem Spektrometer zugeführt.

Die Spektren geben in Abhängigkeit des betrachteten Wellenlängenbereichs die elementare Zusammensetzung der Probe wieder (Bild 1c), Die jeweilige Intensität der Spektrallinien geben Aufschluss über deren Verteilung in der Probe, sodass seine chemische Zusammensetzung qualitativ bestimmt werden kann [6]. Zur quantitativen Analyse ist die Verwendung von Kalibrierproben (als Standard) mit bekannter Zusammensetzung notwendig.

Durch das Verwenden eines hier nicht näher definierten softwaregestützten Algorithmus besteht die Möglichkeit, Gesteinskörnung, wenn ihr Durchmesser $> 100 \mu\text{m}$ ist, zu bestimmen und ihren Einfluss auf das Messergebnis „herauszurechnen“. Dadurch beziehen sich die LIPS-Messergebnisse auf die Zementsteinmatrix inklusive der Gesteinsfraktion $< 100 \mu\text{m}$ [7].

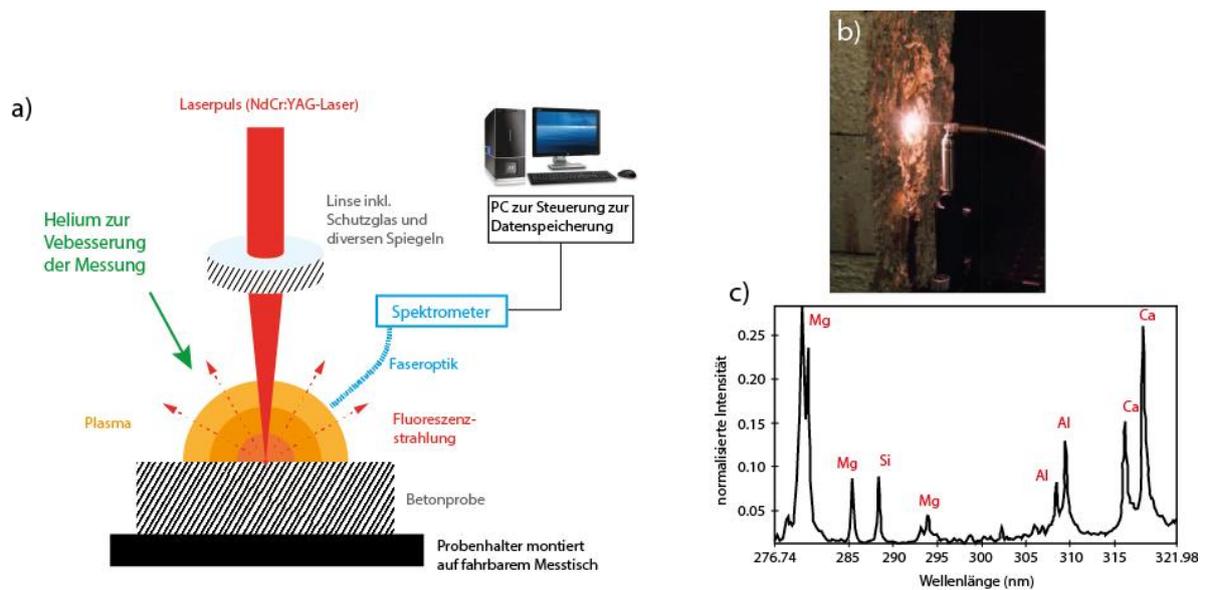


Bild 1: a) Schematische Darstellung des verwendeten Messprinzips des LIPS-Messgeräts bei der Valtest AG. b) Foto eines erzeugten Plasmas auf einer Betonoberfläche. c) Typisches Messspektrum eines Betons im Wellenlängenbereich von 276 nm bis 322 nm (modifiziert nach [6])

3. Untersuchungskonzept

3.1 Prüfserien

Grundidee der vorliegenden Untersuchungen bildete die Herstellung von unterschiedlichen Prüfkörpern im Labor mit bekannten Beschleunigerdosierungen, welche anschliessend mittels LIPS untersucht werden sollten. Dabei wurde bewusst ein stufenweises Vorgehen gewählt. In einer ersten Serie wurden reine Zementproben mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen untersucht. In den nachfolgenden Serien wurden dann jeweils zusätzliche Bestandteile (Zusatzmittel und Zusatzstoffe) hinzugegeben. Die Prüfkörper wurden dabei mittels zwei unterschiedlicher Verfahren hergestellt, je eine gemischte (Labormischer) und eine gespritzte Probe (Mini-Shot-Anlage entwickelt von *Sika Technology AG*).

Jede einzelne Serie bestand aus jeweils zehn Proben mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen zwischen 0 und 16 M-%/Z (Masse bezogen auf den Zementgehalt):

Folgende Kurzbezeichnung wird verwendet M.0x: 0/2/4/5/6/8/10/12/14/16 M-%/Z.

Es wurden folgende Untersuchungsserien hergestellt:

- **M01:** Labormischungen bestehend aus Wasser-Zement mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen
- **M02:** Labormischungen bestehend aus Wasser-Zement-Verflüssiger mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen
- **M03:** Labormischungen bestehend aus Wasser-Zement-Verflüssiger-Gesteinskörnung mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen
- **M04:** Labormischungen bestehend aus Wasser-Zement-Verflüssiger-Gesteinskörnung-Silikastaub mit unterschiedlichen Beschleunigerdosierungen

Für die Herstellung der Proben wurden jeweils identische Produkte verwendet. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Zementart gleich war, jedoch wurde je nach Herstellungsort (Labor der Valtest AG oder Sika AG) ein anderer Zementsack verwendet (zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung des Zements auf die Elementverhältnisse). Aufgrund der

Tatsache, dass bei dem eingesetzten Spritzverfahren keine Gesteinskörnungen verwendet werden können, die $> 0.125 \text{ mm}$ sind, wurden die gespritzte Labormischungen M03 überhaupt nicht und die M04 ohne die Gesteinskörnung hergestellt.

Die gemischten Proben M01, M02 und M04 wurden in der Valtest AG und die Probe M02 bei der Sika Services AG mit einem Labormischer hergestellt. Zuerst wurden alle trockenen Zutaten abgewogen und trocken für eine Minute gemischt. Dann erfolgte unter ständigem Rühren die Zugabe des Wassers und des Fliessmittels. Es wurde nicht die komplette Menge an Wasser hinzugegeben, sondern Teile zurückgehalten, um diese dem Beschleuniger beizumischen. Somit konnte sichergestellt werden, dass auch die komplette Menge Beschleuniger im letzten Schritt der Probe mit beigemischt werden konnte. Anschliessend wurde die gemischte Masse in bereitgestellte Becher gefüllt und auf einem Rütteltisch zusätzlich verdichtet.

Die gespritzten Proben wurden mit einer Mini-Shot-Anlage gespritzt. Mit der Mini-Shot-Anlage wird die Betonmischung auf die Feinst-Anteile unter $125 \mu\text{m}$ reduziert und dann vergleichbar mit einer Spritzbetonmaschine im Tunnelbau gespritzt. Dadurch wirken auf die Zementpaste dieselben mechanischen Einflüsse wie bei der späteren Spritzbetonmaschine. Der Beschleuniger und die Luft werden gleich wie bei einer Spritzbetonmaschine an der Düse hinzugegeben. Die Probemischungen wurden in einem Labormischer gemischt. Zuerst wurden alle trockenen Zutaten eine Minute trocken gemischt und unter ständigem Rühren wurden dann das Wasser und das Fliessmittel beigegeben. Danach wurde die Mischung noch eine Minute weitergerührt, um eine gute Durchmischung sicherzustellen. Die Mischung wurde dann mit Hilfe der Mini-Shot-Anlagen gespritzt. Dabei wurde die Beschleunigerdosierung (0-16%) jeweils entsprechend der Rezepturvorgabe erhöht.

An allen Proben wurden dann LIPS-Analysen durchgeführt, um zum einen die bestmöglichen Elementverhältnisse und zum anderen eine geeignete Kalibriergeraden zur Berechnung der Beschleunigerdosierungen zu bestimmen.

Um zu vermeiden, dass bei der Präparation u.U. Substanzen ausgewaschen werden (der Beschleuniger enthält wasserlösliche Sulfate), wurden alle Proben nach der Probenherstellung trocken geschnitten. Auch der reine Beschleuniger wurde gemessen, hierfür wurde eine Aluschale mit Beschleuniger gefüllt, luftgetrocknet und anschliessend die Feststoffmasse des Rückstands mit LIPS gemessen.

3.2 Materialkennwerte

3.2.1 Zement

Es wurde ein Portlandkalksteinzement CEM II/A-LL 42.5 N verwendet.

3.2.2 Zusatzmittel

- Beschleuniger
Als Beschleuniger wurde ein flüssiger, alkalifreier Erstarrungsbeschleuniger für Spritzbetonapplikationen auf der Basis von Aluminiumsulfat verwendet
- Fliessmittel
Im vorliegenden Fall wurde ein Kombi-Produkt Verzögerer-Fliessmittel auf der Basis von Polycarboxylatether (PCE) eingesetzt.

3.2.3 Zusatzstoff

Der verwendete Silikastaub besteht aus äusserst feinem ($0,1 \mu\text{m}$), amorphem, latent reaktivem Siliziumdioxid. Dieser Stoff bewirkt im Frischbeton eine starke innere Kohäsion und führt zu einem guten Wasserrückhaltevermögen.

Tab. 1: Werte der eingewogenen Zutatenmengen der gemischten Proben

	Beschleuniger [M-%/Z]	Verflüssiger [g]	Zement [g]	Beschleuniger [g]	Wasser [g]	Gesteins- körnung [g]	w/z []	Silika- staub [g]
M01: Zement/Wasser mit Beschleuniger								
M01.01	0.00		900.02	0.00	540.03		0.60	
M01.02	2.00		900.02	18.00	540.03		0.60	
M01.02_b	2.00		900.02	18.02	540.04		0.60	
M01.03	4.00		900.00	36.01	540.01		0.60	
M01.03_b	4.00		900.02	36.00	540.02		0.60	
M01.04	5.00		900.01	45.00	540.02		0.60	
M01.04_b	5.00		900.03	45.02	540.03		0.60	
M01.05	6.00		900.02	54.03	540.04		0.60	
M01.05_b	5.00		900.03	45.02	540.03		0.60	
M01.06	8.00		900.00	72.02	540.03		0.60	
M01.06_b	8.00		900.01	72.00	540.03		0.60	
M01.07	10.00		900.00	90.03	540.03		0.60	
M01.07_b	10.00		900.01	90.02	540.03		0.60	
M01.08	12.01		900.02	108.05	540.04		0.60	
M01.08_b	12.00		900.00	108.04	540.03		0.60	
M01.09	14.00		900.02	126.03	540.02		0.60	
M01.10	16.01		900.03	144.05	540.00		0.60	
M02: Zement/Wasser mit Beschleuniger und Verflüssiger								
M02.01	0.00	9.00	900.02	0.00	432.01		0.48	
M02.02	2.00	9.02	900.00	18.01	432.00		0.48	
M02.03	4.00	9.00	900.01	36.02	432.00		0.48	
M02.04	5.00	9.01	900.00	45.00	432.00		0.48	
M02.05	6.00	9.02	900.00	54.01	432.00		0.48	
M02.06	8.00	9.00	900.00	72.01	432.00		0.48	
M02.07	10.00	9.00	900.00	90.02	432.00		0.48	
M02.08	12.00	9.02	900.00	108.00	432.00		0.48	
M02.09	14.00	9.01	900.00	126.02	432.00		0.48	
M02.10	16.00	9.00	900.00	144.01	432.00		0.48	
M03: Zement/Wasser/Gesteinskörnung mit Beschleuniger und Verflüssiger								
M02.01	0.00	4.50	450.01	0.00	216.00	1718.05	0.48	
M02.02	2.00	4.50	450.02	9.00	216.00	1718.00	0.48	
M02.03	4.00	4.50	450.00	18.01	216.00	1718.00	0.48	
M02.04	5.00	4.51	449.99	22.51	216.02	1718.00	0.48	
M02.05	6.00	4.50	450.00	27.00	216.02	1718.00	0.48	
M02.06	8.00	4.50	450.01	36.02	216.01	1718.00	0.48	
M02.07	10.00	4.51	450.01	45.01	216.01	1718.00	0.48	
M02.08	12.00	4.51	449.98	54.02	216.01	1718.00	0.48	
M02.09	14.00	4.51	450.01	63.00	216.00	1718.00	0.48	
M02.10	16.00	4.52	450.01	72.01	216.00	1718.00	0.48	
M04: Zement/Wasser/Gesteinskörnung, Silikastaub, mit Beschleuniger und Verflüssiger								
M02.01	0.00	4.00	400.00	0.00	192.00	1718.00	0.48	50.00
M02.02	2.00	4.01	400.01	8.01	192.01	1718.00	0.48	50.01
M02.03	4.00	4.00	400.02	16.01	192.03	1718.00	0.48	50.02
M02.04	5.00	4.00	400.01	20.01	192.02	1718.00	0.48	50.00
M02.05	6.00	4.00	400.01	24.02	192.03	1718.00	0.48	49.99
M02.06	8.00	4.02	400.01	32.01	192.00	1718.00	0.48	50.00
M02.07	10.00	4.01	400.00	40.00	192.00	1718.00	0.48	50.01
M02.08	12.01	4.00	400.00	48.02	192.03	1718.00	0.48	50.01
M02.09	14.00	4.00	400.02	56.00	192.02	1718.00	0.48	50.00
M02.10	16.00	4.02	400.01	64.00	192.03	1718.00	0.48	50.00

3.2.4 Gesteinskörnung

Als Gesteinskörnung für die Serien M03 und M04 wurde eine Fraktion 0/4 mm verwendet. Diese wurde vorgängig im Ofen getrocknet und vor der Herstellung der Proben auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3 Prüfkörper

Die Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Proben, welche im Labormischer hergestellt wurden. Auf die Auflistung der gespritzten Proben wird an dieser Stelle bewusst verzichtet. Die Prüfkörper wurden nach der Herstellung im Laborklima gelagert.

3.4 LIPS Messungen

Die Messungen wurden mit dem FiberLIBS Lab Analysegerät der Firma SECOPTA analytics GmbH bei der Valtest AG in Lalden durchgeführt (siehe technische Daten in Tabelle 2). Als Messraster wurde 0,25 x 0,25 mm gewählt, d.h. alle 0,25 mm wurde ein Laserschuss abgegeben und somit ein Messpunkt aufgenommen. Die Proben ohne Gesteinskörnung wiesen eine hohe Homogenität auf (nur in Bezug auf ihrer Zusammensetzung, da keine Gesteinskörnung vorhanden ist), daher wurden mit diesen Proben Messfelder gemessen (Normalfall 10 x 10 mm gross), die aus insgesamt ca. 1600 Messpunkten bestanden. Für die gemischten Proben M03/04 wurden die Messfelder aufgrund der erhöhten Inhomogenität bedingt durch die Gesteinskörnung und der daraus resultierten veränderten Auswertungsmethodik (siehe Kapitel 3.5) auf 20 x 20 mm vergrössert; somit wurden insgesamt 6561 Messspektren aufgenommen. Jede Probe wurde mindestens einmal gemessen, wobei teilweise auch Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden.

Tab. 2: Technische Daten des verwendeten FiberLIBS Lab Gerät

Laserklasse	1
Wellenlänge	1064 nm
Pulsdauer	< 1.5 ns
Pulsenergie	3 mJ
Durchmesser Messpunkt	< 100 µm
Positionierungsgenauigkeit	10 µm
Energiedichte	> 6.5 GW/cm ²
Abtastrate	bis zu 100 Hz
Messbarer Spektralbereich	190 - 1000 nm
Qualitative Messung	alle Elemente des PES

PES bedeutet Periodensystem

3.5 Auswertungsmethode

Im Rahmen einer umfassenden Datenanalyse wurden, die für diese Anwendung in Frage kommenden Elemente spezifiziert und ausgewertet. Die gewünschten Elemente, welche für die Analyse der Beschleunigerdosierung in Frage kamen, waren dabei Schwefel und Aluminium (Indikatorelemente). Der verwendete Beschleuniger bestand aus einer Aluminiumsulfat-Basis. Nachfolgend werden beispielhaft die Auswertungen vorgestellt, bei welchen Schwefel das Indikatorelement ist.

Es wurden 6561 Messspektren pro Messung aufgenommen. Für die Auswertung wurden dann jeweils die Verhältnisse von verschiedenen Elementpaaren gebildet. Dies geschah, um hier den Einfluss von qualitativ schlechten Spektren zu minimieren, da jedes einzelne Spektrum zu dem Gesamtergebnis der späteren Auswertung beiträgt. Zudem wurde damit auch die Vergleichbarkeit zwischen einzelne Messkampagnen (in unserem Fall einzelne Proben und

Messungen an unterschiedlichen Tagen) garantiert. Hierbei ist das Indikatorelement im Zähler und ein weiteres Element im Nenner (S/Ca). Die Elementverhältnisse lassen sich durch das Dividieren der Höhen der Zählraten für jedes Element berechnen. Zur verbesserten Darstellung haben wir den Wert des Quotienten noch mit einem einheitlichen Faktor multipliziert. Diese gesamte Prozedur erlaubte es uns die Erstellung von Methoden, welches jeweils spezifisch für jedes Elementverhältnis sind, mit deren Hilfe die jeweiligen Elementverhältnisse (z.B. S/Ca) in der Probe bestimmt werden konnten (Mittelwerte und Standardabweichungen). Mit diesem Schritt wurden die Ergebnisse für die Proben ohne Gesteinskörnung generiert.

Für die Proben mit Gesteinskörnung wurde durch die Verwendung eines entsprechenden Algorithmus ein Filter erstellt, mit dem die Gesteinskörnung bestimmt und ausgeschlossen werden konnte. Anschliessend wurden alle Messspektren, welche der Gesteinskörnung zugeordnet werden, gelöscht, sodass nur noch Datenpunkte übrigblieben, die der Zementsteinmatrix zuzuordnen sind. Aus diesen Datenpunkten wurden wieder die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

4. Ergebnisse

4.1 Beschleuniger

Um eine Idee über die Zusammensetzung des reinen Beschleunigers zu bekommen, wurde dieser auch separat analysiert (Bild 2a). Im entsprechenden Spektrum sind die Signalspitzen für Al (Bild 2b) und S (Bild 2c) gut erkennbar.

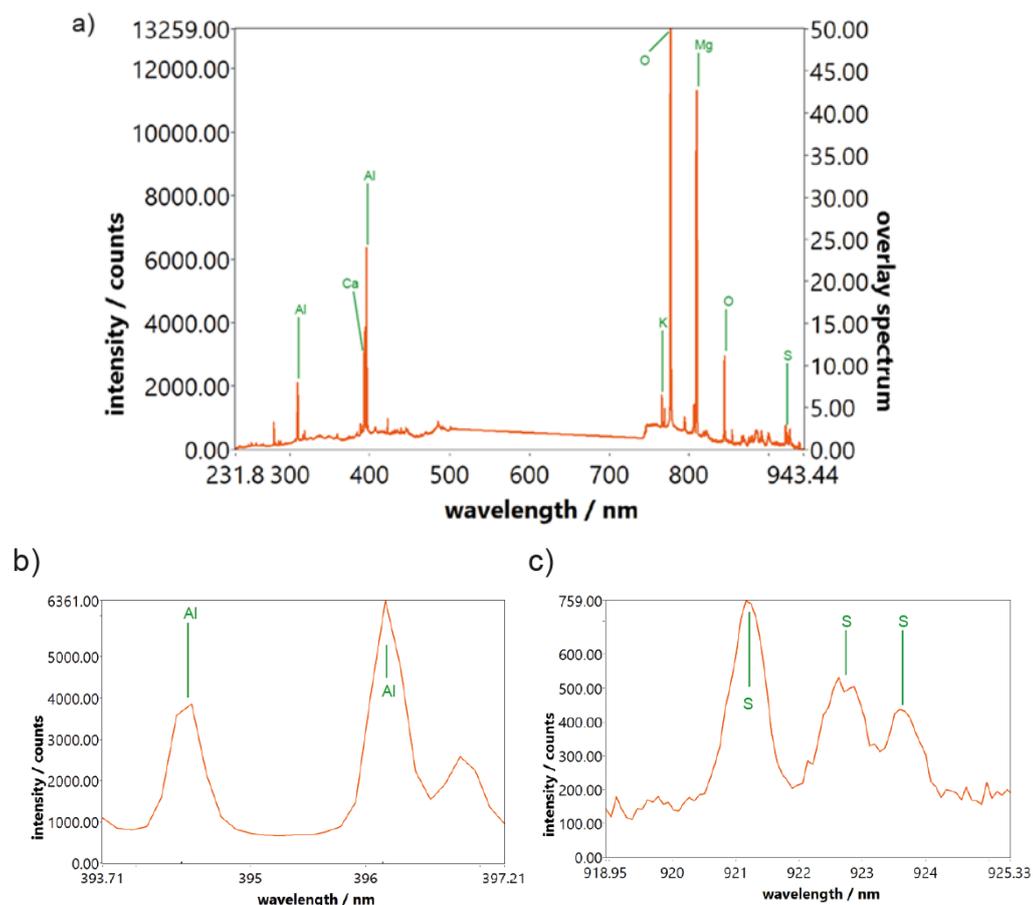


Bild 2: a) Messmuster eines Spektrums des Beschleunigers
b) Nahansicht des Spektralbereichs von Aluminium und c) Schwefel

4.2 Gemischte Proben

Für alle vier Probenserien, welche mit dem Mischer hergestellt wurden, ist eine lineare und positive Korrelation zwischen Beschleunigerdosierung und S/Ca-Verhältnis zu erkennen. Es konnte für jede Probe eine Geradengleichung aufgestellt werden ($y=a+bx$). Das Bestimmtheitsmaß (r^2) der Proben ist mit ≥ 0.96 sehr gut. Auffällig ist, dass alle Probenserien signifikant unterschiedliche Y Achsenschnittpunkte haben (z.B. M02 7,57 und M04 8,68). Hierbei steigt der Wert von $M02 < M01 < M03/4$ an, wobei die M02 Probe signifikant tiefer ist. Die Steigungen der einzelnen Proben hat eine Größe zwischen 0,06 und 0,15 (Bild 3).

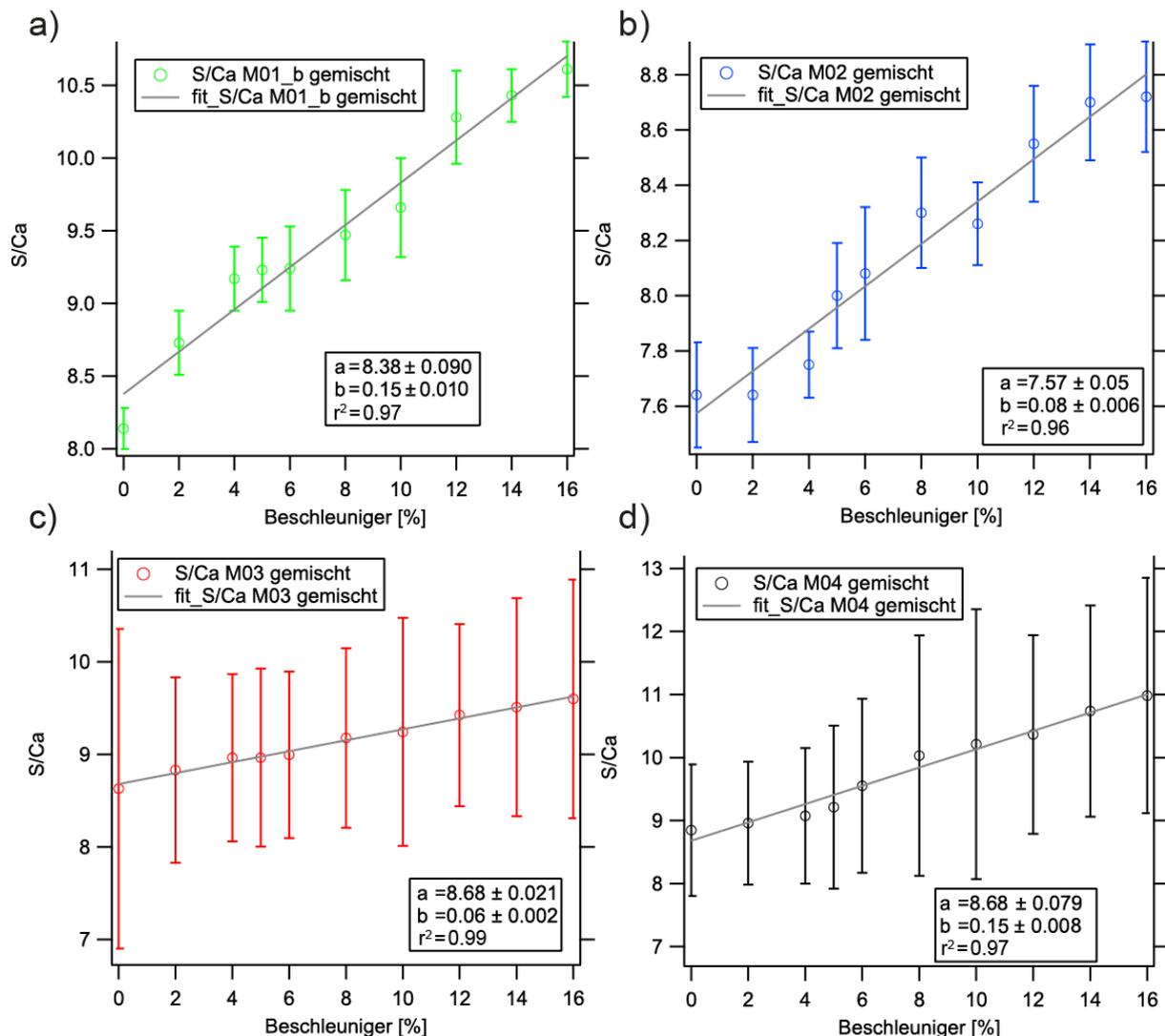


Bild 3: Die S/Ca-Elementverhältnisse für die gemischten Proben a) M01, b) M02, c) M03 und d) M04 mit den Koeffizienten der Geradengleichung.

4.3 Gespritzte Proben

Die gespritzten Proben weisen im Vergleich zu den gemischten Proben deutliche Schichtbildungen auf. Diese stammen daher, dass hier das Material in kreisförmigen Bewegungen schichtweise aufgetragen wurde. Die Schichtbildung ist mit zunehmender Beschleunigerdosierung immer deutlicher erkennbar (Bild 4a/b). Ähnliche Schichten treten bei der Anwendung einer Spritzbetonmaschine bei einem Großspritzversuch auch auf. Aufgrund der Konstruktionsweise einer Spritzbetonmaschine treten zusätzlich noch Pulsationen auf. Die Betonpumpe besteht aus zwei Kolben die abwechselnd den Beton fördern. Dabei kommt es

beim Wechsel von einem zum anderen Zylinder zu einem kurzen Unterbruch in der Betonförderung. Dadurch entsteht eine Pulsation an der Düse, die je nach Füllgrad und Förderleistung schon mit blossen Auge zu erkennen ist.

Aufgrund dieser Schichten wurden die Proben für die LIPS-Messungen deshalb mittig trocken zersägt, um die Messung am Kern der Probe durchführen zu können. Das optische Probenbild ist auch an der Schnittfläche insgesamt eher inhomogen zu beurteilen. Es treten teilweise optisch sichtbare ungleichmässige Verteilungen auf.

Wie schon bei den gemischten Proben stellen die Daten der S/Ca-Verhältnisse die stabilsten und linearsten dar. Für alle drei Probenserien ist eine positive Korrelation zwischen Beschleunigerdosierung und S/Ca-Verhältnis zu erkennen. Im Vergleich zu den gemischten Proben wird aber deutlich, dass diese eine geringere Linearität ($r^2 \geq 0.47$) aufweisen. Wie schon bei den gemischten Proben sind unterschiedliche Y Achsenschnittpunkte festzustellen ($M02 < M01 < M04$). Die Y Achsenschnittpunkte liegen im Bereich der gemischten M02 Proben und sind allgemein tiefer als die der übrigen drei gemischten Proben. Die Steigungen sind mit $< 0,07$ ähnlich denen der gemischten M02 und M03 Proben.

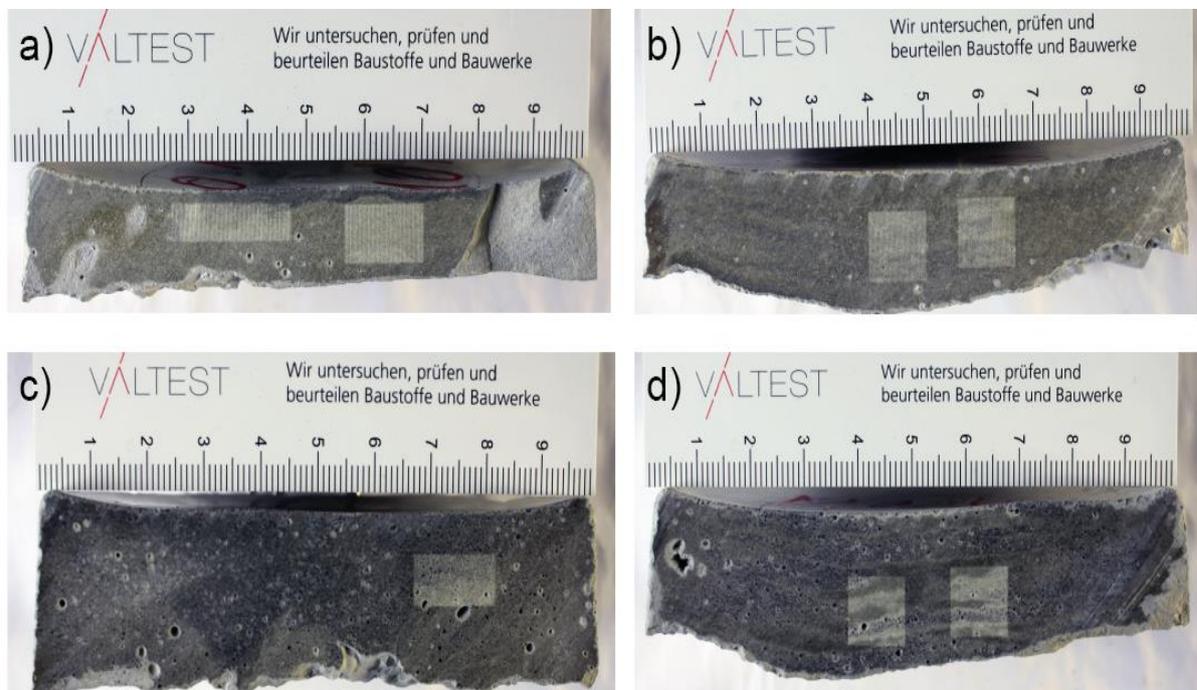


Bild 4: Fotos der gespritzten Proben a) M01.07; b) M02.09; c) M04.03 und d) M04.10. Die LIPS-Messfelder sind dabei gut zu erkennen.

5. Diskussion

Die jeweiligen Y-Achsenschnittpunkte (i.e. Proben ohne Beschleuniger) unterscheiden sich teilweise sehr stark voneinander. Hierbei weisen die gemischten Proben im Vergleich zu den gespritzten Proben immer einen grösseren Wert auf. Was hierbei aber auch auffällt ist, dass die gemischte M02 Probe zwar auch einen grösseren Y Achsenschnittpunkt als die gespritzte M02 Probe hat, sonst aber eher im tieferen Bereich in der Nähe der gespritzten Proben liegt. Weiterhin ist es relativ schwer ein Muster im Vergleich zwischen gespritzt und gemischt festzustellen, da sich alle Proben schlecht miteinander vergleichen lassen, da immer der Einfluss der zwei unterschiedlichen Zementchargen miteinbezogen werden muss (siehe Kapitel 3.1).

Offensichtlich weist schon der Ausgangsstoff (Zement) in Bezug auf den S- und/oder Ca-Gehalt eine entsprechende Streuung auf (z.B. Schwefelträger wie Gips und Anhydrit werden als natürliche Erstarrungsbeschleuniger beigemischt). Da der Zement einen deutlich höheren Massenanteil im Beton in Bezug auf den beigemischten Beschleuniger hat, spielen die schwankenden Zusammensetzungen des Zements bezüglich der Y Achsenschnittpunkte eine sehr große Rolle.

Um den Einfluss des Zementes und der unterschiedlichen Zementchargen zu berücksichtigen, wurde der S/Ca Wert der jeweiligen Nullprobe von allen anderen Proben aus derselben Versuchsreihe abgezogen. Dadurch ergibt sich eine bezüglich des Zementes korrigierte Darstellung, in der die Einzelmessungen näher zusammenrücken und somit eine bessere Vergleichbarkeit ermöglicht (Bild 5). Es ergeben sich zwar immer noch Unterschiede in Bezug auf einzelne Steigungen, doch insgesamt ergibt sich ein guter Berechnungsansatz. Es kann eine globale Geradengleichung aufgestellt werden mit einer Steigung von $0,091 \pm 0,01$. Durch diese Korrektur lassen sich kaum mehr nennenswerte bzw. systematische Unterschiede zwischen den einzelnen Proben und ihren Rezepturen mit Beschleuniger feststellen.

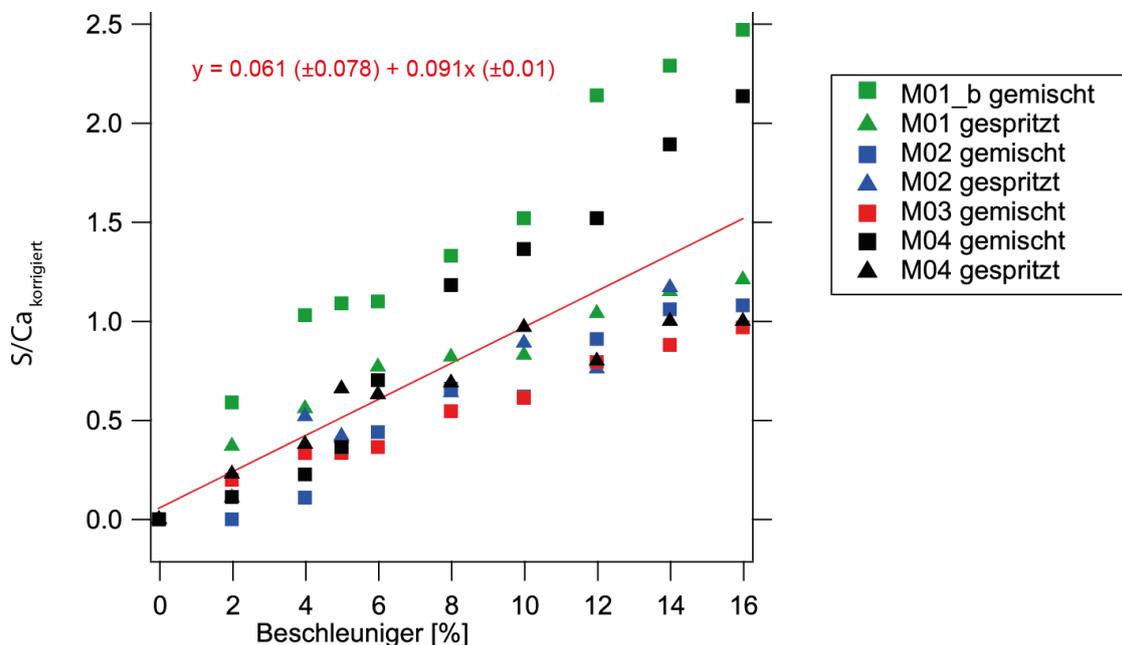


Bild 5: Ergebnisse der S/Ca-Verhältnisse aller hergestellten Proben (ohne Fehlerbalken) korrigiert um die jeweilige Nullprobe. Bitte zu beachten, dass für die gespritzte M02 Probe der Messwert bei 16% nicht zur Berechnung der Gerade verwendet wurde (Ausreisser).

6. Praxisanwendungen

6.1 Beispiel 1

Um die Anwendung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie für den Nachweis der Beschleunigerdosierung im Spritzbeton auch in der Praxis zu testen, wurden bei einer Tunnelbaustelle im Wallis Probenmaterial entnommen. Die Nullprobe entstammt aus einem Würfel (gezogen als Bohrkern) ohne Beschleuniger und die Referenzprobe wurde aus einer Spritzkiste entnommen. Die Bild 6 zeigt jeweils das Messfeld in der Nullprobe (6 a und b) und die Probe aus der Spritzkiste (6 c und d). Man erkennt, dass S/Ca-Verhältnis in beiden Proben nicht homogen verteilt ist, was höchstwahrscheinlich wieder auf unterschiedliche Ca- bzw. S-Gehälter innerhalb des Zements zurückzuführen ist. Zudem sieht man, dass das S/Ca-

Verhältnis in der Probe aus der Spritzkiste insgesamt höher und auch inhomogener als in der Nullprobe ist.

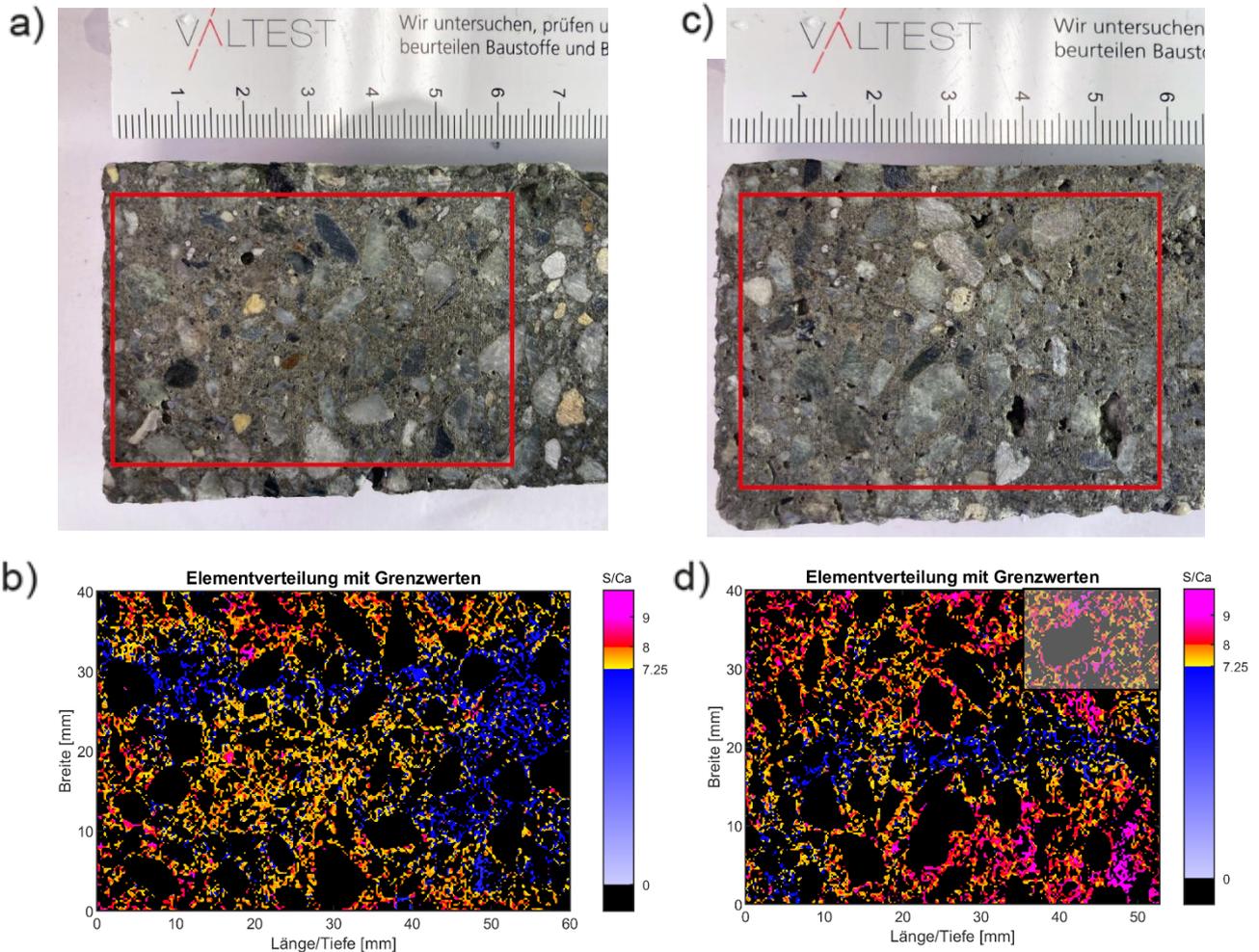


Bild 6: a) Foto der Nullprobe mit markiertem LIPS Messfeld; b) Verteilung des S/Ca-Verhältnis in der Nullprobe; c) Foto der Probe aus der Spritzkiste mit markiertem LIPS Messfeld; d) Verteilung des S/Ca-Verhältnis in der Probe aus der Spritzkiste inkl. des grau hinterlegten Auswertungsfelds mit erhöhten S/Ca-Verhältnissen.

Diese höhere Inhomogenität drückt sich auch in der Standardabweichung der jeweiligen S/Ca-Verhältnisse aus (Tabelle 3). Der berechnete Wert der Beschleunigerdosierung ist mit 3.7% relativ tief. Da bei der Herstellung von Spritzkisten der Beschleuniger nicht immer homogen in die Probe eingebracht werden kann, wurde für einen Bereich mit einem hohen S/Ca-Verhältnis (siehe grau hinterlegter Bereich in Bild 6d) die Beschleunigerdosierung bestimmt. Sie liegt mit 6,0 % in einem realistischen Bereich.

Tabelle 3: Berechnung der Beschleunigerdosierung

	Messfeld total	Messfeld angepasst	
Nullprobe [S/Ca]	7,49 ± 0,60	7,49 ± 0,60	
Spritzkiste [S/Ca]	7,89 ± 0,78	8,1 ± 0,64	
Beschleunigergehalt	3,7	6,0	[M-%]

6.2 Beispiel 2

Bei einem bestehenden Eisenbahntunnel war vorgesehen nachträglich eine Spritzmembran-Abdichtung zu applizieren. Das Abdichtungssystem besteht aus einer permanenten Spritzbetonschicht im Verbund mit einer ebenfalls gespritzten wasserdichten Membrane (siehe Bild 7). Alle Schichten sind bei diesem System miteinander im Verbund. Es gibt keine separate Entwässerungs- oder Drainageschicht. Das System funktioniert dabei als Sandwichkonstruktion mit einer beidseitigen (double bonded) oder einseitigen (single bonded) Spritzbetonschicht auf der Membrane.

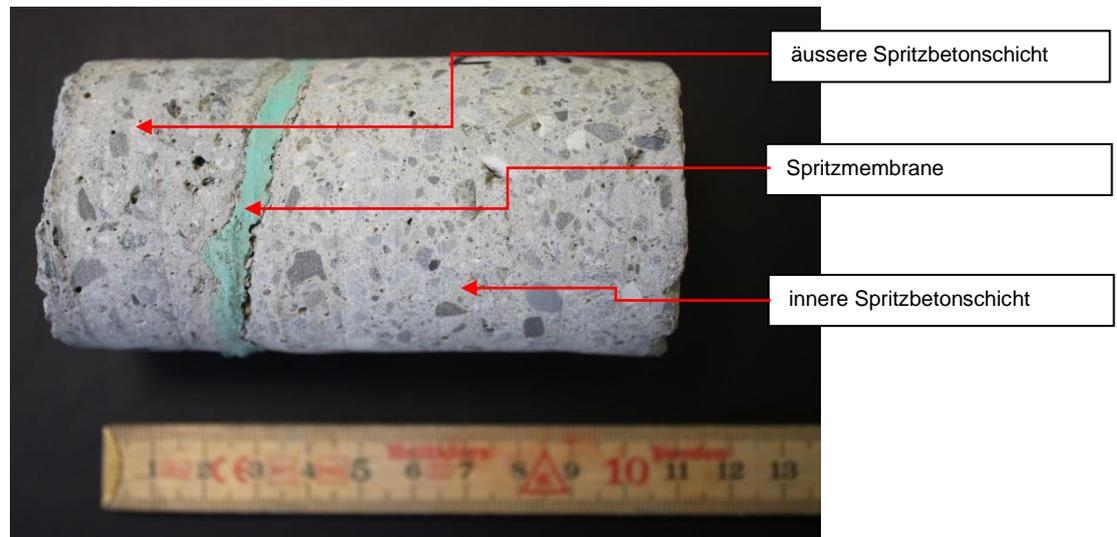


Bild 7: Bohrkern $d=50$ mm mit einer Spritzmembrane [Valtest AG]

Nachdem die Spritzmembran auf die innere Spritzbetonschicht aufgebracht worden war, musste festgestellt werden, dass diese sich vom Betonuntergrund ablöste (siehe Bild 8). Es kam zu einem Verbundversagen. Während in einer ersten Phase eine massive Überdosierung des Spritzbetonbeschleunigers als Ursache für den Adhäsionsbruch zwischen Spritzbeton und Spritzmembran vermutet wurde, zeigte dann die LIPS-Analyse, dass im Spritzbeton auf den äussersten 3-4 Millimetern gar kein Beschleuniger vorhanden war (siehe blauer Bereich in Bild 9).



Bild 8: Abgelöste Spritzmembrane

Um eine möglichst kleine Rautiefe als Untergrund für die Spritzmembrane zu erhalten, applizierte der Unternehmer am Schluss nochmals eine feine Ausgleichsschicht auf der Spritzbetonunterlage. Dabei wurde kein Beschleuniger zudosiert. Der Schadensbereich befand sich im Portalbereich. Aufgrund der tiefen Aussentemperaturen während der Aushärtung kam es folglich zu einem Frostschaden im äussersten Bereich der Spritzbetonschicht.

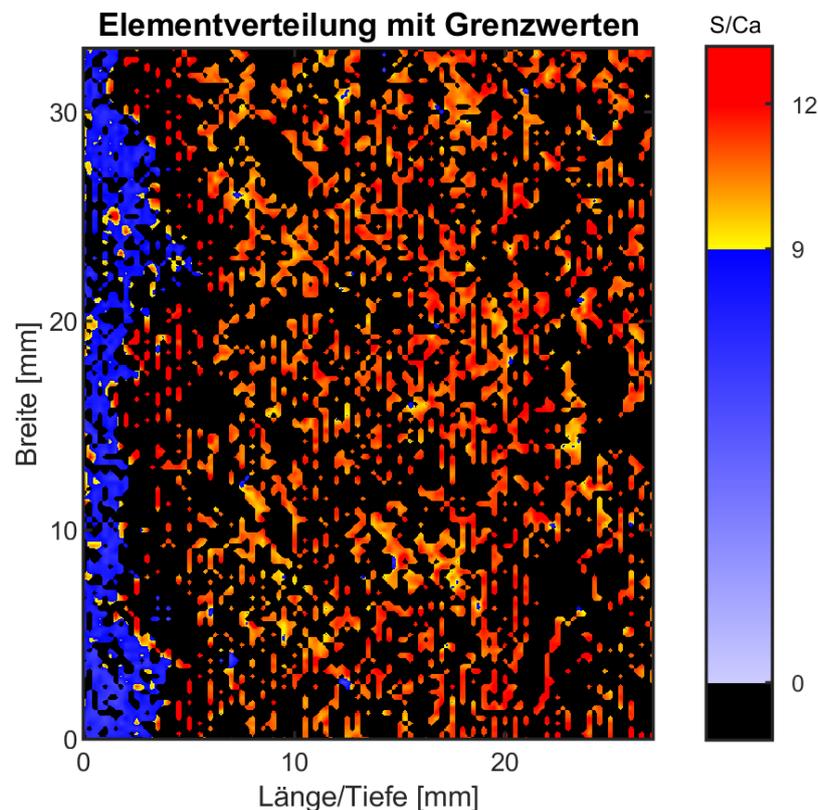


Bild 9: LIPS-Analyse Spritzbetonprobe

7. Schlussfolgerung

Zurzeit ist es nicht möglich am erhärteten Spritzbeton nachträglich die Beschleunigerdosierung zu ermitteln. Als ein möglicher Ansatz wurde in dieser Arbeit die Verwendung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) getestet. Hierfür wurden mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Rezepturen und eine für jede Reihe gleichbleibend ansteigende Beschleunigerdosierung hergestellt und anschliessend mittels LIPS ausgemessen. Die akquirierten Daten zeigen für verschiedene Elementverhältnisse eine durchweg positive Korrelation zur Beschleunigerdosierung. Als kritisch herausgestellt hat sich, dass die Y-Achsenschnittpunkte (i.e. Proben ohne Beschleuniger) der Geradengleichungen immer etwas unterschiedlich sind. Dies kann möglicherweise aufgrund der Verwendung von unterschiedlichen Zement-Produktionschargen oder weiteren Einflüssen der Mischungszusammensetzung und Hydrationsvorgängen am unbeschleunigten vs. beschleunigten System begründet werden. Durch eine Korrektur der Versuchsreihen um die jeweiligen Nullpunkte konnte die Korrelation sehr stark verbessert werden, sodass eine Geradengleichung berechnet werden konnte, die zur nachträglichen Bestimmung der Beschleunigerdosierung verwendet werden konnte. Das LIPS-Verfahren wurde auch an ausgeführten Proben aus der Praxis erfolgreich eingesetzt.

Mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) ist es möglich an erhärteten Spritzbetonproben im Nachhinein den effektiven Beschleunigergehalt mit einer gewissen Zuverlässigkeit nachzuweisen. Idealerweise können die Aussagekraft der Ergebnisse noch zusätzlich verbessert werden, wenn entsprechende Vergleichsproben mit bekannter Zudosierung vorhanden sind und parallel ausgemessen werden können.

8. Literatur

- [1] Lierenfeld, M.; Jehle, S.: Studie zum Nachweisversuch der Beschleunigerdosierung am erhärteten Spritzbeton mittels laser-induzierter Breakdown Spektroskopie (LIBS). Zertifikatsarbeit CAS Betontechnik 2019, Hochschule für Architektur, Bau und Geomatik FHNW, Muttenz/Schweiz.
- [2] Brench, F.: Optical microemission stimulated by a ruby master. *Appl Spectrosc* 16:59, 1962.
- [3] Cremers, DA., Radziemski, LJ.: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2013.
- [4] Perez, R., Parès, LP., Newell, R., Robinson, S., Bernardi, P., Réess, J.-M., Caïs, P., McCabe, K., Maurice, S., Wiens, R.: The supercam instrument on the NASA Mars 2020 mission: optical design and performance. In: *International Conference on Space Optics—ICSO 2016*, vol 10562. International Society for Optics and Photonics, 2017, p 105622K.
- [5] Kearton, B., Mattley, Y.: Sparking new applications. *Nature Photonics* 2:537 doi:10.1038/nphoton.2008.173.
- [6] BAM: Spektroskopische Laseranalyse von Baustoffen. 2018, <http://www.baulibs.de/>.
- [7] Millar, S., Wilsch, G., Eichler, T., Gottlieb, C., Wiggnerhauser, H.: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) im Bauwesen—automatisierte Baustoffanalyse. *Beton-und Stahlbetonbau* 110(8), 2015, S.:501-510.
- [8] Millar, S.: Chemische Zustandsanalyse von Stahlbetonbauwerken mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS). 9. Kolloquium Parkbauten 2020, Technische Akademie Esslingen.

Zu den Autoren

dipl. Bauing. ETH, Philipp Truffer
Geschäftsführer und Prüfstellenleiter der Valtest AG, Lalden
Akkreditiertes Baustoffprüflabor
philipp.truffer@valtest.ch

Dr.sc. ETH Erdwissenschaften, Matthias Lierenfeld
Stellvertretender Prüfstellenleiter der Valtest AG, Lalden
Akkreditiertes Baustoffprüflabor
matthias.lierenfeld@valtest.ch