

ULTRASCHALLGESTÜTZTE BETONHERSTELLUNG
Konzept für eine ressourcenschonende Betonproduktion

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing.

an der Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Ricardo Remus

geboren in Gera

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan
Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus

Tag der Disputation: 29.08.2022

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Kurzfassung	vii
Abstract	xi
1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Zielstellung	1
1.2. Aufbau der Arbeit	3
1. Stand von Wissenschaft und Technik	5
2. Betonherstellung und Frischbeton	7
2.1. Historische Entwicklung von Beton	7
2.2. Zusammensetzung	8
2.2.1. Zement	8
2.2.2. Zusatzmittel	9
2.3. Mischprozess	11
2.4. Frischbetoneigenschaften	13
3. Betonerhärtung	17
3.1. Zementhydratation und Verfestigungsprozess	17
3.2. Chemische Erhärtungsbeschleunigung	19
3.3. Physikalische Erhärtungsbeschleunigung	20
4. Ultraschall	23
4.1. Technische Grundlagen	23
4.1.1. Power-Ultraschall	24
4.1.2. Erzeugung von (Power-)Ultraschall	25
4.1.3. Parameter einer Ultraschallbehandlung	26
4.2. Wesentliche Vorarbeiten in zementären Systemen	27
4.2.1. Untersuchungen an C_3S	27
4.2.2. Untersuchungen an Zementsuspensionen	28
4.2.3. Untersuchungen an Betonen	29

II. Experimenteller Teil	31
5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S-Hydratation	33
5.1. Hydratation von C_3S	33
5.2. Materialien und Methoden	37
5.2.1. Materialien	37
5.2.2. Methoden	37
5.3. Ergebnisse	39
5.3.1. Einfluss von Ultraschall auf die Hydratation von C_3S -Suspensionen	39
5.3.2. Untersuchungen in Pasten	48
5.4. Zusammenfassung	52
6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen	55
6.1. Einführung	55
6.1.1. Offene Fragen aus den Voruntersuchungen	55
6.1.2. Materialien und Methoden	57
6.2. Untersuchungsergebnisse	58
6.2.1. Einfluss der Fließmittelkonzentration auf die Eigenschaften beschallter Zementsuspensionen	58
6.2.2. Einfluss des w/z-Wertes auf die Eigenschaften beschallter Zementsuspensionen	64
6.3. Diskussion	68
7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton	71
7.1. Betonuntersuchungen Anlagenkonzept 1	71
7.1.1. Materialien und Methoden	71
7.1.2. Frischbetoneigenschaften	75
7.1.3. Druckfestigkeitsentwicklung	80
7.1.4. Dauerhaftigkeitsuntersuchungen	84
7.1.5. Kompositzemente	91
7.1.6. Zusammenfassung Ergebnisse mit Anlagenkonzept 1	94
7.2. Betonuntersuchungen Anlagenkonzept 2	95
7.2.1. Materialien und Methoden	95
7.2.2. Ergebnisse der Betonuntersuchungen	96
7.2.3. Zusammenfassung	98
7.3. Entwicklung und Realtest des Anlagenkonzepts 3	101
7.3.1. Rührwerkzeug	102
7.3.2. Ultraschalltechnik	102
7.3.3. Behälter	103
7.3.4. Befüllung und Entleerung	103
7.3.5. Industrierversuch im Betonfertigteilwerk	104

III. Zusammenfassung	111
8. Zusammenfassung	113
8.1. Erkenntnisse aus den C_3S -Versuchen	113
8.2. Erkenntnisse aus den Versuchen an Zementsuspensionen	113
8.3. Erkenntnisse aus den Betonuntersuchungen	114
8.4. Ausblick	115
A. Anhang	129

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar und der darauffolgenden Zeit in der Ausgründung Sonocrete.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mentor Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig für die Übernahme der Betreuung, sein Vertrauen und seine hervorragende wissenschaftliche Unterstützung, die zielführenden Diskussionen und fachlichen Ratschläge. Insbesondere für die gewährte persönliche Freiheit bei der Bearbeitung des Themas möchte ich mich bedanken.

Meinen externen Gutachtern Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan und Herrn Prof. Dr.-Ing. Ludger Lohaus möchte ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Erstellung der Gutachten danken.

Der überwiegende Teil der hier aufgeführten Ergebnisse entstand in einem DFG-Transferprojekt. Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieses Projektes (LU 1652/11-1) und dem Projektpartner Dyckerhoff GmbH, welcher sowohl durch fachliche als auch durch praktische Unterstützung zum Erfolg dieses Projektes beigetragen hat.

Meiner Betreuerin Dr. rer. nat. Christiane Rößler bin ich für die unermüdliche Unterstützung, die vielen fachlichen Diskussionen und das kritische Lesen dieser Arbeit zu tiefsten Dank verpflichtet. Darüber hinaus bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Beton für die spannenden Diskussionen und die tolle Unterstützung bei den vielen Stunden im Betonlabor zur Herstellung der mehr als 1500 Betonwürfel. Weiterhin möchte ich der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie und Zementchemie für die Unterstützung bei den analytischen Untersuchungen und den vielen heiteren Gesprächen in der Teeküche oder auf dem Wasser danken.

Mein tiefer Dank gilt vor allem meiner Familie und besonders meiner Frau, für die vielfältige Unterstützung und die Geduld, wodurch sie wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Kurzfassung

Aktuell findet aufgrund gesellschaftspolitischer Forderungen in vielen Industriezweigen ein Umdenken in Richtung Effizienz und Ökologie aber auch Digitalisierung und Industrie 4.0 statt. In dieser Hinsicht steht die Bauindustrie, im Vergleich zu Industrien wie IT, Automobil- oder Maschinenbau, noch am Anfang.

Dabei sind die Potentiale zur Einsparung und Optimierung gerade in der Bauindustrie aufgrund der großen Mengen an zu verarbeiteten Materialien besonders hoch. Die internationale Ressourcen- und Klimadebatte führt verstärkt dazu, dass auch in der Zement- und Betonherstellung neue Konzepte erstellt und geprüft werden. Einerseits erfolgt intensive Forschung und Entwicklung im Bereich alternativer, klimafreundlicher Zemente. Andererseits werden auch auf Seiten der Betonherstellung innovative materialsparende Konzepte geprüft, wie die aktuelle Entwicklung von 3D-Druck mit Beton zeigt.

Aufgrund der hohen Anforderungen an Konstruktion, Qualität und Langlebigkeit von Bauwerken, besitzen Betonfertigteile oftmals Vorteile gegenüber Ortbeton. Die hohe Oberflächenqualität und Dauerhaftigkeit aber auch die Gleichmäßigkeit und witterungsunabhängige Herstellung sind Merkmale, die im Zusammenhang mit Betonfertigteilen immer wieder erwähnt werden. Dabei ist es essenziell, dass auch der Betonherstellungsprozess im Fertigteilwerk kritisch hinterfragt wird, damit eine effizientere und nachhaltigere Produktion von Betonfertigteilen möglich wird. Bei der Herstellung von Betonteilen im Fertigteilwerk liegt ein besonderer Fokus auf der Optimierung der Frühfestigkeitsentwicklung. Hohe Frühfestigkeiten sind Voraussetzung für einen hochfrequenten Schalungszyklus, was Arbeiten im 2- bzw. 3-Schichtbetrieb ermöglicht. Oft werden zur Sicherstellung hoher Frühfestigkeiten hochreaktive Zemente in Kombination mit hohen Zementgehalten im Beton und/oder einer Wärmebehandlung eingesetzt. Unter dieser Prämisse ist eine ökologisch nachhaltige Betonproduktion mit verminderter CO₂ Bilanz nicht möglich.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren zur Beschleunigung von Beton eingeführt. Hierbei werden die Bestandteile Zement und Wasser (Zementsuspension) mit Ultraschall vorbehandelt. Ausgangspunkt der Arbeit sind vorangegangene Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschall auf die Hydratation von Zement bzw. dessen Hauptbestandteil Tricalciumsilikat (C_3S) [1], die im Rahmen dieser Arbeit weiter vertieft werden. Darüber hinaus wird die Produktion von Beton mit Ultraschall im Technikumsmaßstab betrachtet. Die so erlangten Erfahrungen dienen dazu, das Ultraschall-Betonmischsystem weiterzuentwickeln und erstmalig zur industriellen Betonproduktion zu nutzen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen von Ultraschall auf die Hydratation von C_3S zunächst weitergehend und grundlegend untersucht. Dies erfolgte mittels Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Analyse der Ionenkonzentration (ICP-OES), Thermoanalyse, Messung der BET-Oberfläche sowie einer optischen Auswertung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Der Fokus liegt auf den ersten Stunden der Hydratation, also der Zeit, die durch die Ultraschall-

Kurzfassung

behandlung am stärksten beeinflusst wird.

In den Untersuchungen zeigt sich, dass die Beschleunigungswirkung von Ultraschall in verdünnten C_3S Suspensionen (w/f -Wert = 50) stark von der Portlanditkonzentration der Lösung abhängt. Je niedriger die Portlanditkonzentration, desto größer ist die Beschleunigung. Ergänzende Untersuchungen der Ionenkonzentration der Lösung sowie Untersuchungen am hydratisierten C_3S zeigen, dass unmittelbar nach der Beschallung (nach ca. 15 Minuten Hydratation) erste Hydratphasen vorliegen. Die durch Ultraschall initiierte Beschleunigung ist in den ersten 24 Stunden am stärksten und klingt dann sukzessive ab. Die Untersuchungen schließen mit Experimenten an C_3S -Pasten (w/f -Wert = 0,50), die die Beobachtungen an den verdünnten Suspensionen bestätigen und infolge der Beschallung ein früheres Auftreten und einen größeren Anteil an C-S-H Phasen zeigen. Es wird gefolgert, dass die unmittelbar infolge von Ultraschall erzeugten C-S-H Phasen als Kristallisationskeim während der folgenden Reaktion dienen und daher Ultraschall als in-situ Keimbildungstechnik angesehen werden kann. Optisch zeigt sich, dass die C-S-H Phasen der beschallten Pasten nicht nur viel früher auftreten, sondern kleiner sind und fein verteilt über die Oberfläche des C_3S vorliegen. Auch dieser Effekt wird als vorteilhaft für den sich anschließenden regulären Strukturaufbau angesehen.

Im nächsten Schritt wird daher der Untersuchungsfokus vom Modellsystem mit C_3S auf Portlandzement erweitert. Hierbei wird der Frage nachgegangen, wie sich eine Änderung der Zusammensetzung der Zementsuspension (w/z -Wert, Fließmittelmenge) beziehungsweise eine Änderung des Ultraschallenergieeintrag auf die Fließeigenschaften und das Erhärtungsverhalten auswirken.

Um den Einfluss verschiedener Faktoren gleichzeitig zu betrachten, werden mit Hilfe von statistischen Versuchsplänen Modelle erstellt, die das Verhalten der einzelnen Faktoren beschreiben. Zur Beschreibung der Fließeigenschaften wurde das Setzfließ- und Ausbreitmaß von Zementsuspensionen herangezogen. Die Beschleunigung der Erhärtung wurde mit Hilfe der Ermittlung des Zeitpunkts des normalen Erstarrens der Zementsuspension bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Fließeigenschaften und der Erstarrungsbeginn nicht linear mit steigendem Ultraschall-Energieeintrag verändert werden. Es zeigt sich, dass es besonders bei den Verarbeitungseigenschaften der Portlandzementsuspensionen zur Ausbildung eines spezifischen Energieeintrages kommt, bis zu welchem das Setzfließ- und das Ausbreitmaß erhöht werden. Bei Überschreiten dieses Punktes, der als kritischer Energieeintrag definiert wurde, nimmt das Setzfließ- und Ausbreitmaß wieder ab. Das Auftreten dieses Punktes ist im besonderen Maße abhängig vom w/z -Wert. Mit sinkendem w/z -Wert wird der Energieeintrag, der eine Verbesserung der Fließeigenschaften hervorruft, reduziert. Bei sehr niedrigen w/z -Werten ($< 0,35$), kann keine Verbesserung mehr beobachtet werden.

Wird Fließmittel vor der Beschallung zur Zementsuspension zugegeben, können die Eigenschaften der Zementsuspension maßgeblich beeinflusst werden. In beschallten Suspensionen mit Fließmittel, konnte in Abhängigkeit des Energieeintrages die fließmittelbedingte Verzögerung des Erstarrungsbeginns deutlich reduziert werden. Weiterhin zeigt sich, dass der Energieeintrag, der notwendig ist um den Erstarrungsbeginn um einen festen Betrag zu reduzieren, bei Suspensionen mit Fließmittel deutlich reduziert ist.

Auf Grundlage der Beobachtungen an Zementsuspensionen wird der Einfluss von Ultraschall in einen dispergierenden und einen beschleunigenden Effekt unterteilt. Bei hohen w/z -Werten dominiert der dispergierende Einfluss von Ultraschall und der Erstarrungsbeginn wird moderat verkürzt. Bei niedrigeren w/z -Werten der Zementsuspension, dominiert der beschleunigende Effekt wobei kein oder sogar ein negativer Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften beobachtet werden kann.

Im nächsten Schritt werden die Untersuchungen auf den Betonmaßstab mit Hilfe einer Technikumsanlage erweitert und der Einfluss eines zweistufigen Mischens (also dem Herstellen einer Zementsuspension im ersten Schritt und dem darauffolgenden Vermischen mit der Gesteinskörnung im zweiten Schritt) mit Ultraschall auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften betrachtet. Durch die Anlagentechnik, die mit der Beschallung größerer Mengen Zementsuspension einhergeht, kommen weitere Einflussfaktoren auf die Zementsuspension hinzu (z. B. Pumpgeschwindigkeit, Temperatur, Druck). Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine Betonrezeptur mit und ohne Ultraschall hergestellt und die Frisch- und Festbetoneigenschaften verglichen. Darüber hinaus wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zur Ermittlung wesentlicher Dauerhaftigkeitsparameter durchgeführt. Aufbauend auf den Erfahrungen mit der Technikumsanlage wurde das Ultraschall-Vormischsystem in mehreren Stufen weiterentwickelt und abschließend in einem Betonwerk zur Betonproduktion verwendet.

Die Untersuchungen am Beton zeigen eine deutliche Steigerung der Frühdruckfestigkeiten des Portlandzementbetons. Hierbei kann die zum Entschalen von Betonbauteilen notwendige Druckfestigkeit von 15 MPa deutlich früher erreicht werden. Das Ausbreitmaß der Betone (w/z -Wert = 0,47) wird infolge der Beschallung leicht reduziert, was sich mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen an reinen Zementsuspensionen deckt. Bei Applikation eines Überdruckes in der Beschallkammer oder einer Kühlung der Suspension während der Beschallung, kann das Ausbreitmaß leicht gesteigert werden. Allerdings werden die hohen Frühdruckfestigkeiten der ungekühlten beziehungsweise drucklosen Variante nicht mehr erreicht. In den Untersuchungen kann gezeigt werden, dass das Potential durch die Ultraschall-Beschleunigung genutzt werden kann, um entweder die Festigkeitsklasse des Zementes leitungsneutral zu reduzieren (von CEM I 52,5 R auf CEM I 42,5 R) oder eine 4-stündige Wärmebehandlung vollständig zu substituieren. Die Dauerhaftigkeit der Betone wird dabei nicht negativ beeinflusst. In den Untersuchungen zum Sulfat-, Karbonatisierung-, Chlorideindring- oder Frost/Tauwiderstand kann weder ein positiver noch ein negativer Einfluss durch die Beschallung abgeleitet werden. Ebenso kann in einer Untersuchung zur Alkali-Kieselsäure-Reaktion kein negativer Einfluss durch die Ultraschallbehandlung beobachtet werden.

In den darauf aufbauenden Untersuchungen wird die Anlagentechnik weiterentwickelt, um die Ultraschallbehandlung stärker an eine reale Betonproduktion anzupassen. In der ersten Iterationsstufe wird das in den Betonuntersuchungen verwendete Anlagenkonzept 1 modifiziert (von der In-line-Beschallung zur Batch-Beschallung) und als Anlagenkonzept 2 für weitere Untersuchungen genutzt. Hierbei wird eine neue Betonrezeptur mit höherem w/z -Wert (0,52) verwendet, wobei die Druckfestigkeiten ebenfalls deutlich gesteigert werden können. Im Gegensatz zum ersten Beton, wird das Ausbreitmaß dieser Betonzusammensetzung gesteigert, was zur Reduktion

Kurzfassung

von Fließmittel genutzt wird. Dies deckt sich ebenfalls mit den Beobachtungen an reinen Portlandzementsuspensionen, wo eine deutliche Verbesserung der Fließfähigkeit bei höheren w/z -Werten beschrieben wird.

Für diese Betonrezeptur wird ein Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen Erhärtungsbeschleuniger (synthetische C-S-H-Keime) angestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Beschleunigungswirkung beider Technologien vergleichbar ist. Eine Kombination beider Technologien führt zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Frühfestigkeiten, so dass hier von einem synergistischen Effekt ausgegangen werden kann.

In der letzten Iterationsstufe, dem Anlagenkonzept 3, wird beschrieben wie das Mischsystem im Rahmen einer universitären Ausgründung signifikant weiterentwickelt wird und erstmals in einem Betonwerk zur Betonproduktion verwendet wird. Bei den Überlegungen zur Weiterentwicklung des Ultraschall-Mischsystems wird der Fokus auf die Praktikabilität gelegt und gezeigt, dass das ultraschallgestützte Mischsystem die Druckfestigkeitsentwicklung auch im Werksmaßstab deutlich beschleunigen kann. Damit ist die Voraussetzung für eine ökologisch nachhaltige Optimierung eines Fertigteilbetons unter realen Produktionsbedingungen geschaffen worden.

Abstract

In the past years efficiency and sustainability as well as digitalization has come into focus for many different industries due to environmental and cultural changes. Compared to industries like IT, automotive or machine manufacturing, the building industry is still at the very beginning.

Although, due to the large quantities of materials processed, the potential for savings and optimisation is especially high in the construction industry. The international discussion on resources and climate is increasingly leading to new concepts being developed and tested in cement and concrete production. On one hand, intensive research and development is taking place in the area of alternative, climate-friendly cements. On the other hand, innovative concepts, like for example 3D-printing, are being tested in concrete production. Due to the construction, quality and durability requirements of buildings, precast concrete elements often have advantages compared to ready-mixed concrete. The high surface quality, durability, as well as the uniformity and weather-independent production are advantages that are repeatedly mentioned when speaking about precast concrete elements. It is necessary though, to discuss the concrete production process in the precast plant to make an efficient and sustainable production of precast concrete elements possible.

Precast concrete producers mainly focus on optimising early strength development. Fast hardening concrete is required for the demoulding cycle, to enable shift work in production. Often, to ensure high early strengths, highly reactive cements are used in combination with high cement contents in the concrete and/or heat treatment. This contradicts a sustainable concrete concept. In this thesis, a new method for mixing concrete is discussed. Here, the reactive components of the concrete, cement and water, are pre-treated with ultrasound. Previous investigations on the influence of ultrasound on C_3S and cement are the starting point of this work. These are further investigated in as part of this work. Furthermore, the production of concrete with ultrasound is investigated in a pilot scale. The gained experiences were used to further develop the ultrasonic concrete mixing system. Finally, the application of this technology in industrial concrete production is discussed.

In this work, the effects of ultrasound on the hydration of C_3S are further investigated. For this purpose, the hydration of sonicated suspensions is monitored by measuring the electrical conductivity, analysing the ion concentration by means of ICP-OES, thermal analysis, measuring the BET surface and an optical evaluation by means of scanning electron microscopy (SEM). The focus is on the first hours of hydration. During this time the hydration is most strongly influenced by the ultrasound treatment.

The investigations show that the acceleration effect in diluted suspensions (w/s value = 50) is strongly dependent on the portlandite concentration of the solution. The lower the portlandite concentration, the greater the acceleration. Supplementary investigations of the ion concentra-

Abstract

tion of the solution as well as investigations on hydrated C_3S show, that first hydrate phases are observable immediately after sonication. The acceleration induced by ultrasound is strongest within the first 24 hours, gradually decreasing beyond this time. The investigations are concluded with experiments on C_3S -pastes (w/f value = 0.50), which confirm the observations on the diluted suspensions and show an earlier appearance and a greater number of C-S-H phases as a result of sonication. Visually, the C-S-H phases of the sonicated pastes do not only appear much earlier, they are also smaller and finely distributed over the surface of the C_3S .

In the next step, the focus of the investigation is extended from the model system with C_3S to Portland cement. The question to be discussed is how different compositions of the cement suspension (w/c -ratio, amount of superplasticiser) or a change in the ultrasonic energy input affects the flow properties and the hardening behaviour.

To consider the influence of different factors simultaneously, models are developed with design of experiments (DoE), which describes the behaviour of the individual factors. To describe the workability, the slump of cement suspensions was determined. The acceleration of setting was measured by determining the time of normal setting of the cement suspension.

The results of these investigations clearly show that the flow properties and the set time do not change linearly with increasing energy input. It is shown that there is a threshold of the specific energy input up to which the slump is increased. When this point, which is defined as the critical energy input, is exceeded, the slump decreased. The occurrence of this point is particularly dependent on the w/c ratio. As the w/c ratio decreases, the energy input that causes an improvement in the flow properties is reduced. At very low w/c -values (< 0.35), no improvement can be observed.

If superplasticiser is added to the cement suspension before sonication, the properties of the cement suspension can be significantly influenced. In sonicated suspensions with superplasticiser, the superplasticiser-induced delay of the set time could be significantly reduced depending on the energy input. Furthermore, the energy input required to reduce the time of solidification is significantly reduced in suspensions with superplasticiser.

Based on the observations on cement suspensions, the influence of ultrasound is divided into a dispersing and an accelerating effect. At high w/c -values, the dispersing effect of ultrasound dominates, and the set time is moderately decreased. At lower w/c -values of the cement suspension, the accelerating effect dominates, whereas no or even a negative influence on the workability can be observed.

In the next step, the investigations will be extended to the concrete scale with the help of a laboratory plant. Here, the influence of two-stage mixing with ultrasound on the fresh and hardened concrete properties will be discussed. Due to the system set up, which goes hand in hand with the sonication of larger quantities of cement suspension, added further influencing factors to the cement suspension (e.g., Pumping speed, temperature, pressure). As part of the investigations, a concrete composition was produced with as well as without ultrasonic premixing and the fresh and hardened concrete properties were compared. In addition, a comprehensive investigation programme was undertaken to determine essential durability parameters. Based on the experiences with the laboratory device, the ultrasonic premixing system was further developed in

several stages and finally used in an industrial concrete plant for concrete production.

The results of the concrete investigations examine a significant increase in the early compressive strengths of Portland cement concrete. Here, the compressive strength of 15 MPa, which is required for stripping of concrete components, can be achieved significantly earlier. The slump of the concretes (w/c -value = 0.47) is slightly decreased as a result of sonication, which is in accordance with the results of the investigations on cement suspensions. If an overpressure is applied in the sonication chamber or the suspension is cooled during sonication, the slump can be slightly increased. However, the high early compressive strengths of the non-cooled or non-pressured concrete are no longer achieved.

the investigations show, that the acceleration potential can be used to either reduce the strength class of the cement without performance loss (e. g. from CEM I 52.5 R to CEM I 42.5 R) or to completely substitute a 4-hour heat treatment. The durability of the concrete is not affected. In the investigations on sulphate, carbonation, chloride penetration or freeze/thaw resistance, neither a positive nor a negative influence can be derived from sonication. Likewise, in an investigation on alkali-silica reaction, no negative influence can be observed due to ultrasonic premixing.

Based on these investigations, the ultrasound mixing technology will be further developed in order to decrease the gap between laboratory and industrial production. In the first iteration, the system concept 1 used in the concrete investigations will be modified and used subsequently as system concept 2 for further tests. Here, a new concrete composition with a higher w/c ratio (0.52) is used, through which the compressive strengths can also be significantly increased. In contrast to the first concrete, the slump of this concrete composition is increased, which is used to reduce superplasticiser. This is also in accordance with the observations on Portland cement suspensions, where a clear improvement of the flowability at higher w/c -values is described.

For this concrete formulation, a comparison is made with a commercially available hardening accelerator (synthetic C-S-H-seeds). The results show that the acceleration effect of both technologies is comparable. A combination of both technologies leads to a further significant increase in early strength, so a synergistic effect can be assumed.

The last iteration stage, the system concept 3, describes how the mixing system is significantly developed within a university spin-off and is used for the first time in a concrete plant for concrete production. The conceptual design of the ultrasonic mixing system for industrial application, focusses on the practicability. It is shown that the mixing system can significantly accelerate the compressive strength development, even in an industrial scale. These results pave the way for optimising precast concrete in terms of sustainability.

1. Einleitung

1.1. Motivation und Zielstellung

Der Baustoff Beton hat international eine herausragende Bedeutung für alle Bereiche des Bauens. Dabei besteht Beton im wesentlichen aus Zement, Wasser, Gesteinskörnung wie Sand, Kies und Splitt sowie Zusatzstoffen und -mitteln. Der Zement, das Bindemittel des Betons, fungiert als „Kleber“ für die Gesteinskörnung. So entsteht ein tragfähiges Gerüst aus Gesteinskörnung und Bindemittel, welches sehr hohe Lasten aufnehmen kann und in der Regel sehr beständig gegenüber Umwelteinflüssen ist.

Portlandzement, als gängigstes Bindemittel für den Betonbau, basiert auf einer gebrannten Mischung aus Ton und Kalk, die in Drehrohröfen bei 1450 °C bis zur Sinterung gebrannt wird. Der so gewonnene Portlandzementklinker wird mit sulfatischen Abbindereglern in Mühlen zu Zement gemahlen.

Die Zementproduktion steigt seit Jahren kontinuierlich und lag 2019 bei rund 4,1 Mrd. t weltweit¹. Wichtigstes Produktionsland ist mit einem Anteil von 56,5 % an der Gesamtproduktion China. Dabei hat China auch den höchsten Pro-Kopf-Zementverbrauch von 1.737 kg gegenüber Deutschland mit 332,6 kg². Die weltweite Entwicklung des Zementverbrauchs hängt stark von der betrachteten Region ab. In einem Bericht der internationalen Energiebehörde IEA [2] wird ein moderater Anstieg des Zementverbrauchs bis 2050 prognostiziert. In einigen Regionen, wie Afrika, Indien und Amerika wird mit einem starken Zuwachs des Zementverbrauchs gerechnet, während in China ein erheblicher Rückgang erwartet wird.

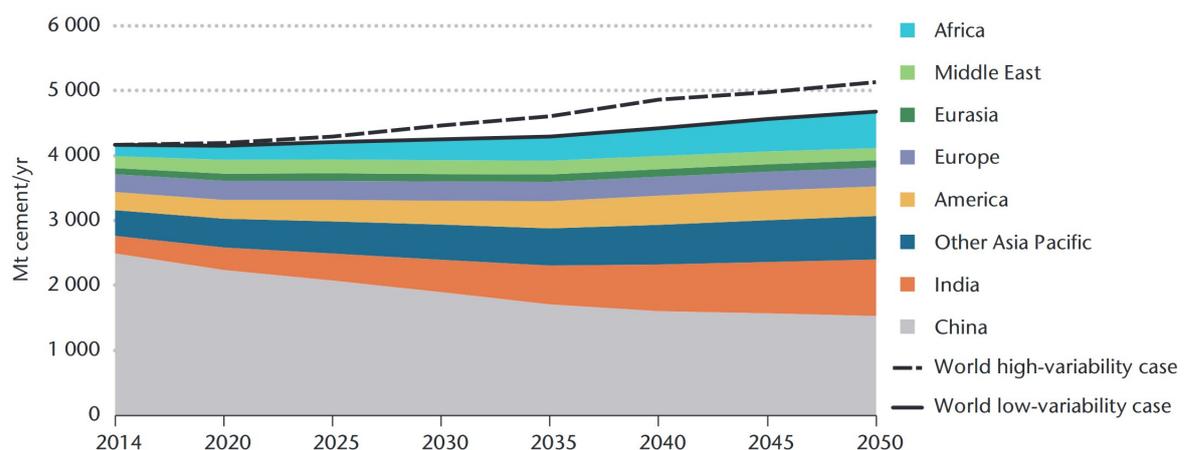


Abbildung 1.1.: Prognose des Zementverbrauchs nach Angaben der Internationalen Energiebehörde (IEA) [2].

¹Quelle: US Geological Survey, USGS - Mineral Commodity Summaries 2020

²Quelle: Verein Deutscher Zementwerke

1. Einleitung

Bei der Portlandzementherstellung werden durch die Entsäuerung des Kalksteins und die anschließende Klinkerproduktion erhebliche Mengen CO_2 freigesetzt, so dass die Zementproduktion für 5 - 7% des anthropogenen CO_2 -Ausstoßes verantwortlich ist [3]. Hierbei entfallen rund zwei Drittel auf rohstoffbedingte CO_2 -Emissionen und ein Drittel auf energiebedingte CO_2 -Emissionen durch den Einsatz fossiler Brennstoffe. Dies zeigt die besonderen Herausforderungen der Zementindustrie auf dem Weg zur CO_2 -Neutralität bis 2050, wie im Pariser Klimaschutzabkommen verbindlich festgelegt. Einer Studie des Vereins Deutscher Zementwerke (VDZ) zufolge [4], soll dieses Ziel durch einen Mix an Maßnahmen erreicht werden. Dazu gehören sowohl technische Maßnahmen wie die weitere Reduktion des Klinkerfaktors, CO_2 -effiziente Rohstoffe und vor allem die Abscheidung von CO_2 im Zementwerk zur späteren Nutzung oder Speicherung (CCUS³). Gerade letzteres ist technologisch vielversprechend, jedoch bei circa 26 Mio. t CO_2 pro Jahr allein in Deutschland, entspricht das einer Menge von circa 22,1 Mrd. Litern flüssigem CO_2 . Neben den technischen Maßnahmen gehören aus Sicht der Autoren auch politische Aktivitäten zu den notwendigen Maßnahmen auf dem Weg zur CO_2 -Neutralität in der Zementherstellung.

Bestrebungen zur Reduktion von CO_2 -Emissionen und Energieeinsatz zielen vor allem auf einen geringeren Einsatz von Portlandzement durch Substitution mit Kompositmaterialien wie Hüttensanden aus der Eisenherstellung, Flugaschen aus der Steinkohleverbrennung, Kalkstein und weiteren ab. Die verfügbare Menge an Hüttensand und qualitativ hochwertiger Flugasche wird durch den Kohleausstieg und steigende Verwendung von Recyclingstählen weiter abnehmen, so dass in Zukunft andere Substitutionsmaterialien eingesetzt werden müssen. Eine Möglichkeit ist die Anwendung von calcinierten Tonen in Kombination mit Kalksteinmehl, dem LC3-Zement [5, 6]. Der sogenannte -Limestone-Calcined Clay-Cement- besteht zu 50 % aus Portlandzementklinker und zu 50 % aus einer Mischung aus calciniertem bzw. Meta-Ton und Kalksteinmehl. Der Vorteil von Ton als Zementsubstitut liegt in der quasi universellen Verfügbarkeit ebenso wie Kalksteinmehl. Der verbesserten Umweltbilanz der Kompositzemente steht der Nachteil einer langsamen Festigkeitsentwicklung entgegen, wodurch in Betonfertigteilwerken überwiegend hochreaktive CEM I oder CEM II-Zemente eingesetzt werden.

Betone im Betonfertigteilwerk weisen hohe Frühfestigkeiten auf. Je nach Produktionsprozess werden Betone unterschiedlich nachbehandelt. Zur Erhöhung der Produktionsrate oder zur Kompensation von kalten Umgebungstemperaturen, kann eine Wärmebehandlung erfolgen. Dafür stehen verschiedene Technologien zur Verfügung. Der Energieträger für eine aktive Wärmebehandlung mit Warmluft, Dampf oder Thermoöl ist in der Regel Heizöl oder Gas. Für eine beschleunigte Festigkeitsentwicklung, wird entweder die Temperatur des Frischbetons mit Heißdampf erhöht oder der gesamte Betone mit seiner Form erwärmt. Das schließt auch die rund 70 Masse-% Gesteinskörnung mit ein, die keinen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung hat. Der reaktive Bestandteil des Betons, der von der Wärmebehandlung profitiert, ist ausschließlich der Zementleim. Dieser macht je nach Zusammensetzung ca. 20 - 30 Masse-% des gesamten Betons aus.

Um den Übergang von portlandklinkerreichen Betonen zu portlandklinkerarmen Betonen im Fer-

³Carbon Capture and Utilisation/Storage

tigteilbereich, bei gleichzeitig hoher Produktionsrate zu ermöglichen, sind neue technologische Ansätze nötig. Der Kern der vorliegenden Arbeit wird die Aktivierung der reaktiven Bestandteile von Beton, der Zement-Wasser-Phase, mit Hilfe von Ultraschall sein. Dies umfasst die Betrachtung des ultraschallgestützten Betonmischprozesses und dessen Auswirkungen auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften. Zusätzlich wurden, aufbauend auf Vorarbeiten, ergänzende Untersuchungen im Modellsystem $C_3S - Ca(OH)_2$ durchgeführt, um die Ursache der beschleunigten Hydratation durch Ultraschall weiter aufzuklären.

1.2. Aufbau der Arbeit

Den Rahmen der vorliegende Arbeit bildet ein einleitender Teil mit einer allgemeinen Beschreibung des Stands der Technik in Kapitel 2 - 4 sowie der Schlussteil mit einer Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse und einem Ausblick in Kapitel 8.

Die Kapitel 5 bis 7 stellen den Versuchsteil dar. Im Kapitel 5 liegt der Fokus auf einer Beschreibung des Wissensstands zum Thema Einfluss von Ultraschall auf C_3S . Anschließend folgt ein Versuchsteil, wobei der Effekt von Ultraschall auf die Hydratation von C_3S näher betrachtet wird und ein Versuch unternommen wird, die beschleunigende Wirkung von Ultraschall auf C_3S zu erklären. Im Kapitel 6 steht die Erhärtung und die Verarbeitbarkeit von Zementsuspensionen im Vordergrund. Mit Hilfe statistischer Versuchspläne werden unterschiedliche Einflussfaktoren von Ultraschall auf Zementsuspensionen untersucht und mögliche Wirkmechanismen diskutiert. Kapitel 7 baut im Gegensatz zu Kapitel 5 und 6 nicht auf Voruntersuchungen auf. Die Herstellung von Betonen im Technikumsmaßstab wurde erst durch die Anschaffung einer größeren Ultraschalleinheit, im Rahmen eines DFG-Transferprojektes (LU 1652/11-1) ermöglicht. Daher liegt in diesem Kapitel der Fokus auf der Herstellung von Beton mit Ultraschall und einer detaillierten Analyse der so hergestellten Betone hinsichtlich Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie der Dauerhaftigkeit. Aufbauend auf den Erkenntnissen mit der Herstellung von Ultraschallbetonen, werden Maßnahmen abgeleitet, wie das Ultraschall-Mischsystem weiterentwickelt werden kann, um bestehende Probleme zu lösen und praxistauglicher zu werden. Das Kapitel endet mit der Beschreibung eines Werksversuchs, der im Rahmen der Ausgründung *Sonocrete* mit einer weiterentwickelten Ultraschall-Vormischanlage durchgeführt wurde.

Teil I.

Stand von Wissenschaft und Technik

2. Betonherstellung und Frischbeton

2.1. Historische Entwicklung von Beton

Der Baustoff Beton, als künstliches Konglomerat, verfügt über eine bereits 7000-jährige Geschichte, die in der Zeit um 5000 v. Chr. ihren Anfang nahm. In dieser Zeit wurden in der Zivilisation von Lepenski Vir (heute östliches Serbien) Fußböden aus einer Art Grobmörtel hergestellt, die dem heutigen Beton bereits ähnlich waren [7]. Der Name Beton stammt vom Franzosen Bernard Forest Belidor (1697-1761), der in seinem Buch „Architecture hydraulique“ den Namen einführt. Die Suche nach einem hydraulischen Bindemittel, welches sowohl unter Wasser erhärtet und wasserfest ist, begründet die Renaissance des Baustoff im 18. und 19. Jahrhundert. Hier wurden viele Grundlagen für den heutigen Betonbau, wie das Patent von William Aspdin zur Portlandzementherstellung oder die Stahlbetonbauweise von Joseph Monier, gelegt.

Das Mischen des Betons erfolgte anfangs noch von Hand. Ab etwa 1860 wurde eine Art Freifallmischer und 1870 ein Art händisch betriebener Trogmischer entwickelt. 1902 wurden dann auf der Deutschen Portlandzement- und Betonindustriemesse ein Freifall- und Durchlaufmischer mit einem Volumen von bis zu 750 Litern vorgestellt und damit der Grundstein für das heutige Mischen von Beton gelegt.

Heutzutage erfolgt das Mischen von Beton entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich, also Chargenweise [8]. Betonmischer haben sich im Laufe der Zeit stetig weiterentwickelt, das zu Grunde liegende Mischprinzip allerdings, bleibt gleich. Das Mischen von Beton ist in der DIN EN 206 [9] geregelt, wobei sich die Mischzeit in Abhängigkeit des Betons teilweise erheblich unterscheiden kann [10]. In der Betonherstellung werden unterschiedliche Betonmischer eingesetzt, die in der DIN 459:1995 [11] definiert werden. Dabei wird unterschieden in:

- Trommel-, Kipptrommel- und Umkehrtrommelmischer
- Gleichlaufmischer
- Teller-, Ringteller- oder Trogmischer

Umkehrtrommelmischer sind hierbei Mischer die bei Drehung in eine Richtung den Beton mischen und bei Drehung in die entgegengesetzte Richtung den Beton zur Öffnung hin fördern, um die Trommel zu entleeren. Am häufigsten finden diese Mischer Anwendung als Fahrmischer zum Transport von Frischbeton. In einigen Länder, wie zum Beispiel die USA, werden Fahrmischer auch zum Mischen des Betons genutzt [8]. Teller-, Ringteller- oder Trogmischer werden in der Regel für stationäre Betonmischanlagen eingesetzt und unterscheiden sich hierbei in der Arbeitsweise der Rührwerkzeuge (zentrisch oder exzentrisch, Planetengetriebe, rotierende Mischbehälter, etc.). Die Wahl des Betonmischers hängt somit immer von der Zusammensetzung und den Zieleigenschaften des Betons ab. Dabei stehen aktuell besonders UHPC und SCC sowie neue

2. Betonherstellung und Frischbeton

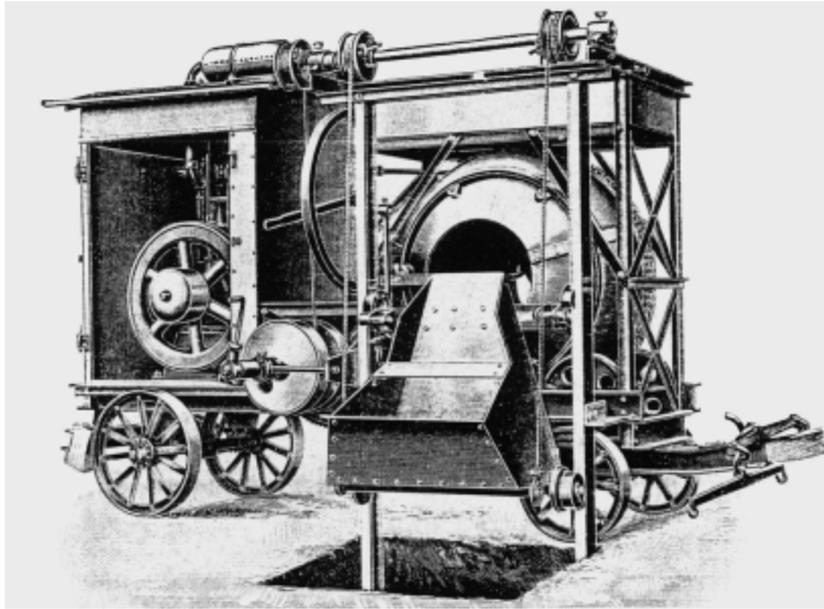


Abbildung 2.1.: Trommelmischer als Umkehrmischer aus dem Jahr 1910 [12].

Betonherstellungsverfahren wie der 3D-Druck im Mittelpunkt.

In der heutigen Zeit hat sich das 3-Stoff-System bestehend aus Zement, Wasser und Gesteinskörnung durch den Einsatz von Zusatzmitteln, Zusatzstoffen und Fasern zum 5- oder gar 6-Stoff-System weiterentwickelt. Vor allem durch den Einsatz von Zusatzmitteln und reaktiven oder nicht reaktiven Zusatzstoffen können die Betoneigenschaften heutzutage gezielt gesteuert werden. Die Betonprojektierung erfolgt in der Regel über das deskriptive Konzept, wonach die Expositionsklassen und die Druckfestigkeitsklasse des Betons die Randbedingungen vorgeben. Daneben gibt es Bestrebungen Betone auf ihren Anwendungszweck hin zu optimieren. Dies betrifft vor allem die Dauerhaftigkeit von Betonen, wenn anstelle einer deskriptiven Projektierung (max. w/z-Wert, min. Zementgehalt) eine performance-orientierte Herangehensweise angewendet wird. Hierbei werden relevante Einwirkungen oder Einwirkungskombinationen in beschleunigten Testverfahren vorab geprüft und eine Abschätzung hinsichtlich der Dauerhaftigkeit des untersuchten Betons vorgenommen.

2.2. Zusammensetzung

Die Zusammensetzung von Beton unterscheidet sich im Hinblick auf die spätere Anwendung teilweise erheblich. In der Regel besteht Beton aus 3 - 5 Bestandteilen, als sogenanntes Mehrstoffsystem. Die Bestandteile Zement und Zusatzmittel werden im Folgenden mit Fokus auf Fertigteilbetone erläutert.

2.2.1. Zement

Zement ist das am häufigsten eingesetzte Bindemittel der Erde. Dabei beschreibt Zement eine Mischung aus Portlandzementklinker, welcher aus Ton und Kalk sowie Korrekturstoffen (z.B.

Tabelle 2.1.: Wichtigste Mineralphasen, chemische Zusammensetzung und Bezeichnung des Portlandklinker

Phase	Bezeichnung	chem. Zusammensetzung	Kurzschreibweise	übliche Gehalte in M.-% [13, 14]
Tricalciumsilikat	Alit	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	50-80
Dicalciumsilikat	Belit	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	0-32
Tricalciumaluminat	Aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	4-14
Tetracalciumaluminatferrit	Ferrit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	1-5

Sand und Eisenerz) bei ca. 1450 °C im Drehrohrofen gebrannt wird, einem Abbinderegler zur Steuerung des Erstarrens sowie weiteren Nebenbestandteilen (z.B. Kalkstein oder Prozessstäube). Die wichtigsten Klinkerphasen sind in Tabelle 2.1 abgebildet.

Die Forderung nach einer nachhaltigeren Bauweise und Verringerung des CO_2 -Fußabdrucks führte schon früh zu einem Umdenken in der Zementherstellung, wodurch Maßnahmen zur Reduktion der spezifischen CO_2 -Emissionen getroffen wurden [15]. Dazu gehört unter anderem die Investition in moderne Anlagentechnik, den Ersatz von fossilen Brennstoffen (Stein- und Braunkohle, Petrolkoks, Heizöl) durch Sekundärbrennstoffe (u.a. Altreifen, Altöl, Tiermehl, Kunststoffabfall oder Klärschlamm) sowie die Reduktion des Klinkerfaktors im Zement. Bei letzterem werden dem Zement in unterschiedlichen Mengen weitere Hauptbestandteile, wie zum Beispiel Hüttensand, Flugasche, Kalksteinmehl oder Kombinationen daraus, zugegeben.

Die europäische Zementnorm DIN EN 197 [16] umfasst mittlerweile 27 verschiedene Normzemente mit unterschiedlichen Hauptbestandteilen und Mengen. Schon jetzt machen Zemente mit weiteren Hauptbestandteilen den Großteil der Zementproduktion aus. In Abbildung 2.2 ist die Verteilung der Zementproduktion nach Zementart dargestellt. Von rund 28 Millionen Tonnen Gesamtproduktion 2019 sind etwa 27 % Prozent Portlandzement. Die übrigen Zemente weisen bereits einen weiteren Hauptbestandteil auf.

2.2.2. Zusatzmittel

In modernen Betonen sind Zusatzmittel nicht mehr wegzudenken. Die für die Frisch- und Festbetoneigenschaften relevanten Zusatzmittel der industriellen Betonfertigteilproduktion sind die Fließmittel und die chemischen Beschleuniger auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Fließmittel

Fließmittel (FM, engl. super plasticiser bzw. SP) bzw. die weniger wirksamen Betonverflüssiger sind für den modernen Betonbau die wichtigste Zusatzmittelgruppe. Die Fließmittel erhöhen hierbei die Fließfähigkeit des Betons oder ermöglichen eine Wasserreduktion ohne die Konsistenz zu verschlechtern [17] (siehe Abbildung 2.3).

2. Betonherstellung und Frischbeton

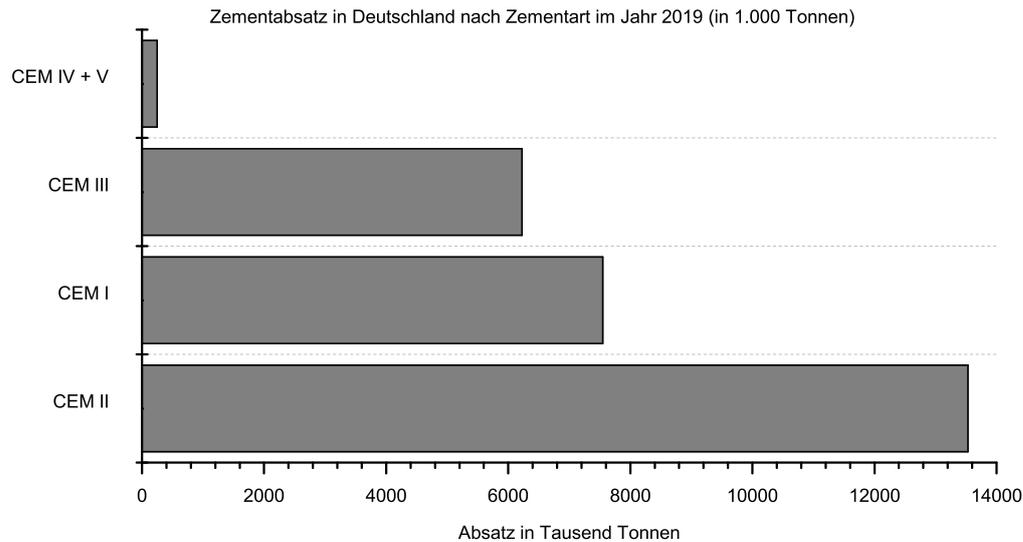


Abbildung 2.2.: Zementabsatz in Deutschland nach Zementart. Quelle: VDZ

Die hierdurch erzielte Wassereinsparung hängt stark vom eingesetzten Polymer ab und variiert von 5 - 15 % für Lignosulfonate über 10 - 25 % für Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (NSF) beziehungsweise die Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate (MFS) und bis zu 20 - 45 % für die Polycarboxylate (PCE), die wichtigste und leistungsfähigste Gruppe der Fließmittel [19]. Bei Anwendung von PCE's werden die geladenen Oberflächen der Zementpartikel durch die Adsorption von Fließmittel kompensiert (elektrostatische Wirkung) und die Agglomeration von Partikeln durch den sterischen Effekt der Seitenketten vermindert [20]. Das führt zu einer Reihe von Vorteilen wie einer verlängerten Verarbeitungszeit für z. B. Transport des Betons, Pumpen, und Einbau. Eine durch Fließmittel erzielte Verringerung des w/z -Wertes (Wasserreduktion) steigert bei gleichbleibenden Verarbeitungseigenschaften die Druckfestigkeit und die Dauerhaftigkeit des Beton.

Vor etwa 30 Jahren erkannte man, dass sich eine langanhaltende Verflüssigungswirkung durch gezielte Variation der Polymerstruktur einstellen lässt. Dies führte zu einer Unterteilung der verschiedenen PCE-Architekturen in den Anwendungsbereich Transportbeton oder Fertigteilbeton. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, weisen Fließmittel für den Bereich Transportbeton bei Dosierungen von 0,2 - 0,5 M.-% v. Z. lange Verarbeitungszeiten auf, die durch eine hohe Seitenkettendichte und eine niedrige anionische Ladungsdichte erreicht wird. Im Gegensatz dazu erzeugen Fließmittel mit niedriger Seitenkettendichte und höherer anionischer Ladungsdichte eine hohe Anfangsverflüssigung schon bei niedrigen Konzentrationen von 0,05 - 0,2 M.-% v. Z. Diese nimmt allerdings schnell ab [19, 21].

Mit Bezug auf das Betonmischen ist der Zugabezeitpunkt des Polymers von wesentlicher Bedeutung für die Eigenschaften des Betons. Die Dosierung kann zum Beispiel mit dem Anmachwasser am Anfang des Betonmischens erfolgen oder am Ende des Mischprozesses. Die Zugabe des Fließmittels zum Anmachwasser kann die Bildung von Organomineralphasen aus der Aluminatphase oder die Bindung des Fließmittels an Ettringit begünstigen, was die Verflüssigungswirkung re-

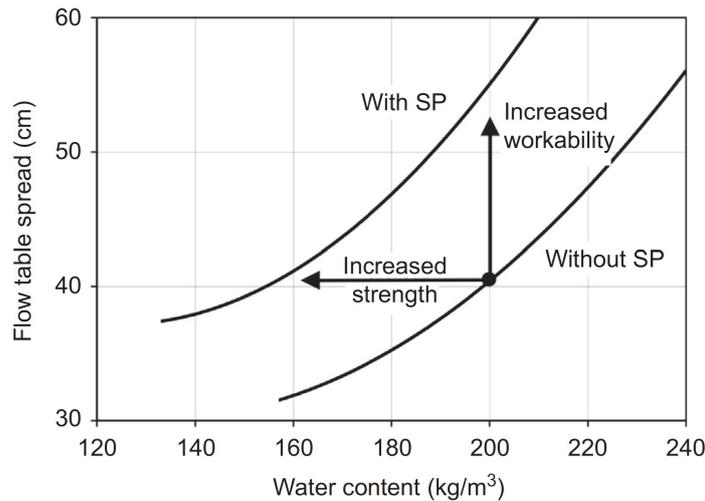


Abbildung 2.3.: Wirkung von Fließmitteln in Abhängig der Verwendungsart [18]

duzieren kann. Dieses Phänomen kann durch die verspätete Zugabe des Fließmittels zum Teil reduziert werden [22, 23]. *Flatt und Houst* beschreiben in [22] drei wesentliche Wirkweisen von Fließmitteln in zementären Systemen.

1. Ein Teil des Fließmittels wird durch neu gebildete Hydratphasen unter anderem durch Interkalation, also dem Einbau eines Moleküls in die Kristallstruktur einer neu gebildeten Phase [24], gebunden. Dies führt zur Bildung von sogenannten Organomineralphasen. Das so gebundene Fließmittel steht für eine Verflüssigung nicht weiter zur Verfügung. Als Ursache für die PCE-bedingte Verzögerung der Zementhydratation kann die Komplexierung von Zementphasen jedoch ausgeschlossen werden [25]. Hier konnte gezeigt werden, dass die Auflösungsrate von C_3S durch die Komplexierung nur marginal beeinflusst wird.
2. Der zweite Teil des Fließmittels adsorbiert an der Oberfläche des Zementes und reduziert die Agglomeration der Partikel.
3. Der dritte Teil des Fließmittels verbleibt in der Lösung und kann somit als eine Art Depot für eine langanhaltende Verflüssigungswirkung dienen.

2.3. Mischprozess

Nach [26] beschreibt das Mischen die Vermengung verschiedener Masseteilchen in einem vorgegebenen Volumen. Dabei müssen sich die zu vermischenden Teilchen in einer oder mehreren Eigenschaften unterscheiden. Neben Neuentwicklungen im Bereich der Zemente und Betone, rückt das Mischen von Beton verstärkt in den Fokus um gezielt Betoneigenschaften zu verbessern oder die Effizienz zu steigern.

Normativ werden die Frisch- und Festbetoneigenschaften durch die Zusammensetzung des Betons definiert. Einen Bezug auf das Mischen ergibt sich nur durch eine Mindestmischzeit von 30 Sekunden [9], nach dieser der Beton als gleichmäßig durchgemischt gilt.

2. Betonherstellung und Frischbeton

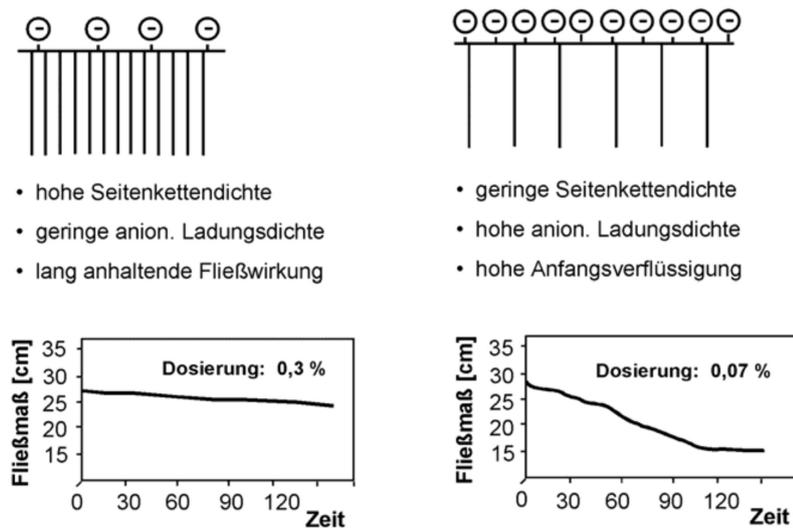


Abbildung 2.4.: Unterschiede in der Molekülstruktur und ihre Wirkung auf Betonanwendung [19]

Dollimore und Mangabhai haben bereits 1985 beschrieben, dass eine längere Mischzeit die Erstarrungszeit reduzieren und den Hydratationsgrad steigern kann [27]. Später wurde von *Yang und Jennings* in [28] ein starker Einfluss der Mischmethode auf das rheologische Verhalten und das Vorhandensein von Agglomeraten in der Zementpaste beobachtet. Dabei wurde infolge hoher Mischenergien eine Reduktion der Scherspannung von Zementleimen beobachtet, was auf ein Aufbrechen von Agglomeraten zurück geführt wird. Ähnliche Ergebnisse werden durch das Handmischen von abgeseibten Zementen erreicht, wodurch gefolgert wird, dass vor dem Mischen vorhandene Cluster von Zementpartikeln die Scherspannung in Zementleimen erhöhen.

Üblicherweise wird Beton durch das gemeinsame Vermischen von Gesteinskörnung und Zement hergestellt, wodurch das zusätzliche Vormischen des Zementleims bisher keine große Relevanz für die Betonindustrie hat. Powers hat bereits 1968 in [29] beschrieben, dass die grobe Gesteinskörnung die Zementpartikel im Mischer ähnlich dispergiert wie ein (Labor-)Intensivmischer. Das impliziert die Frage ob ein intensives Vormischen von Zementleim die Eigenschaften von Beton verbessern kann oder nicht. Dazu wurden von Williams et al. in [30] Untersuchungen mit unterschiedlich gemischten Zementleimen durchgeführt. In dieser Studie werden Leime unter anderem mit einem Labor-Intensivmischer als auch mit grober Gesteinskörnung gemischt. Es wird gefolgert, dass das Mischen mit Gesteinskörnung zu einer fein-dispersen Paste führt, jedoch, verglichen mit dem Intensivmischer, vorhandene Agglomerate nicht vollständig aufbricht.

Dieser Gedanke wurde in der Vergangenheit immer wieder aufgegriffen und als Suspensionsmischen bzw. 2-stufiges Mischen näher untersucht und etabliert. Beim 2-stufigen Mischen werden die Bindemittelkomponenten getrennt von der Gesteinskörnung entweder separat in einem eigenen Mischer oder im gleichen Mischer vorgemischt.

In den vergangenen Jahren, wurde der Einfluss des Mischens auf Aspekte der Zementhydratation intensiv untersucht [31, 32, 33, 34]. Vor allem mit Blick auf Hochleistungsbetone und selbstverdichtende Betone gab es intensive Forschungsaktivitäten. Mit Blick auf die Betonher-

stellung, existieren mittlerweile verschiedene Mischsysteme, die einen vollständigen Aufschluss aller Bestandteile des Betons erlauben. Eine wichtige Rolle dabei spielen vor allem Intensivmischer, Konus-Mischer oder Suspensionsmischer [10].

Ein positiver Einfluss auf die Frischbetoneigenschaften, bei Verwendung geeigneter Mischaggregate wird unter anderem in [35, 36, 37] beschrieben. Hierbei wird die Werkzeuggeschwindigkeit und somit die Mischintensität des eingesetzten Intensivmischers (Typ Eirich) über einen weiten Bereich variiert. Einen wesentlichen Einfluss auf die Frischbetoneigenschaften, haben die Vorgänge des Mikromischens (dispersives Mischen) und Makromischens (distributives Mischen) [31, 32]. In den betrachteten Intensivmischsystemen wird das Mikromischen von den Mischwerkzeugen selbst übernommen und das Makromischen erfolgt getrennt davon z.B. über Abstreifer oder drehende Mischbehälter. Nach [32] führen der höhere Wassergehalt und die niedrigere Viskosität von Normalbetonen gegenüber Hochleistung- und feinkornreichen Betonen in kurzer Zeit zu guten Mischergebnissen. Der Einfluss verlängerter Mischzeiten wurde auch in [38] umfassend untersucht. Hier wurde unter anderem der Einfluss einer Temperaturerhöhung infolge verlängerter Mischens betrachtet. Dazu wurden die Mörtel mit und ohne Temperierbad für 7 Minuten gemischt, wobei sich die temperierten Proben während des Mischens nicht erwärmten. Anhand der Wärmefreisetzung der Proben (DCA), konnte gezeigt werden dass die Beschleunigung der Hydratation keine Folge der Temperaturerhöhung war, sondern auf die verlängerte Mischzeit zurückzuführen ist.

2.4. Frischbetoneigenschaften

Frischbeton beschreibt Beton in seiner verarbeitbaren Phase in den ersten circa 60 bis 180 Minuten. In der Regel betreffen die an Betone gestellten Anforderungen die Festigkeit, Dauerhaftigkeit, Schwindmaß, Oberfläche und Kosten. Die Anforderungen an die Frischbetoneigenschaften, die nach [39] nur dazu dienen die notwendigen Festbetoneigenschaften zu erzielen, sind oft komplex aber eng miteinander verknüpft [40]. Bestimmende Faktoren sind hierbei eine möglichst kurze Mischzeit, ausreichende Fließfähigkeit um die Schalung vollständig auszufüllen, lange Verarbeitungszeit bei Transportbetonen, gute Verdichtbarkeit, hoher Zusammenhalt der Betonbestandteile, hohe Frühfestigkeit bei Fertigteilbetonen und viele mehr. In jüngster Vergangenheit stehen die Frischbetoneigenschaften im besonderen Fokus für den 3D-Druck von Beton, da hier besonders hohe Anforderungen an die Rheologie gestellt werden [41].

Die Rheologie, also die Fließeigenschaften des Frischbetons, werden neben der Zusammensetzung auch durch das Betonalter, Schergeschichte infolge Mischens, Transportieren und Einbringen und Temperatur bestimmt [39]. Hinzu kommen interpartikuläre Wechselwirkungen aus abstoßenden und anziehenden Kräften [42, 43] und die Bildung von Reaktionsprodukten die ebenfalls die Fließeigenschaften beeinflussen können [44].

Die Rheologie ist hierbei die Wissenschaft von der Verformung oder dem Fließverhalten von Materie [45]. Darauf aufbauende ist Rheologie das Verhältnis von Scherspannung (τ), Scherrate ($\dot{\gamma}$) und Zeit [39, 46]. Maßgeblich sind hierbei die rheologischen Parameter plastische Viskosität (μ) und Fließgrenze (τ_0). Nach DIN 1342-1 [47] ist die Viskosität die Eigenschaft eines Stoffes unter

2. Betonherstellung und Frischbeton

Krafteinwirkung zu fließen und die Fließgrenze ist hierbei die kleinste Schubspannung oberhalb derer ein plastisches Material sich wie eine Flüssigkeit verhält.

Entgegen der Erwartung, ist die Rheologie für Betone weniger kompliziert als die von Mörteln und Zementsuspensionen [24]. Das Fließverhalten einer Zementsuspensionen ähnelt dem eines Bingham-Fluids, also einem Medium, das im Gegensatz zu einem Newton'schen Fluid eine Fließgrenze aufweist oberhalb derer es fließt. Die Viskosität eines solchen Mediums resultiert aus der Scherrate und Schergeschichte [42]. Das Bingham Model kann mit folgender Gleichung dargestellt werden:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} + \tau_0$$

Dies bedeutet, dass sich die Scherspannung, die notwendig ist eine Zementsuspension zum Fließen zu bringen, aus der Summe aus Fließgrenze und plastischer Viskosität einer bestimmten Scherrate zusammensetzt.

Der Einfluss unterschiedlich zusammengesetzter Betone auf die plastische Viskosität und Scherspannung ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass neben der Gesteinskörnung

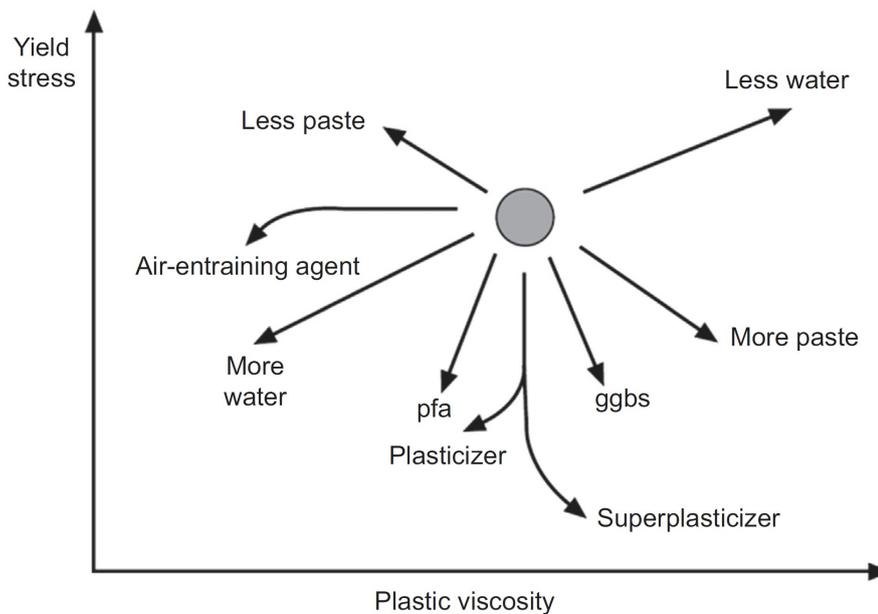


Abbildung 2.5.: Einfluss der Zusammensetzung eines Betons auf dessen Rheologie aus [45]

auch die Zusammensetzung der Bindemittelphase großen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften haben kann. Die Zugabe von Fließmitteln (Superplasticizer) kann die Scherspannung erheblich reduzieren, steigern aber bei hoher Konzentration die plastische Viskosität des Betons, was insbesondere bei selbstverdichtenden Betonen problematisch sein kann.

Neben der Zusammensetzung, der Schergeschichte und den Umgebungsbedingungen, wird die Rheologie noch ganz maßgeblich durch die Zementhydratation beeinflusst [44]. Hierbei konnte durch *Rößler* gezeigt werden, dass infolge kontinuierlicher Scherung Hydratphasen (Syngenit) eine Vorzugsorientierung einnehmen können, wodurch die Viskosität (Drehmoment) reduziert wird. Neuere Untersuchungen in [48, 49, 50] zeigen, dass das anfängliche Ansteifen einer Ze-

mentsuspension mit der Ettringitbildung verkünpft ist, während der Anstieg der Viskosität einer über einen längeren Zeitraum gescherten Zementsuspension mit der Bildung von ersten C-S-H Phasen korreliert, was anschließend, durch massive Bildung von C-S-H und Portlandit, in das Erstarren übergeht [51]. Allerdings besteht über die Rolle von Ettringit auf den Anstieg der Viskosität in den ersten Stunden Uneinigkeit. In [50] wird Ettringit eine größere Bedeutung im Bezug auf den Anstieg der Viskosität beigemessen, da hier die Menge an gebildeten Ettringit mit einer Reduktion der Fließfähigkeit korreliert. In [49] dagegen wird davon ausgegangen, dass der Einfluss von Ettringit auf den Anstieg der Viskosität gering ist, und der Anstieg auf die Netzwerkbildung von C-S-H Phasen zurückzuführen ist.

3. Betonerhärtung

3.1. Zementhydratation und Verfestigungsprozess

Allgemein wird die Zementhydratation als ein Verfestigungsprozess verstanden, bei dem ein fluides Medium in ein festes Medium übergeht. Dies erfolgt über Lösung der Ausgangsstoffe, dem Portlandzement, und nach Ausbildung einer übersättigten Lösung durch Fällung der festigkeitsgebenden Phasen [52]. Dabei haben die Struktur (z. B. die Feinheit) und die Morphologie (Kristallhabitus, Kristalldefekte) des Zementes großen Einfluss auf die Reaktionskinetik. Das Erstarren von Zement erfolgt in den zwei Schritten: Koagulation und Verfestigung [53, 54]. Im ersten Schritt, der Koagulation, sind Anziehungskräfte zwischen Partikeln, die zur Bildung von Partikelagglomeraten aus noch nicht reagiertem Zement führen, dominant [55]. In diesem Stadium können die Agglomerate durch mechanische Einwirkung, wie Rühren oder Beschallen, zerstört werden und bilden sich nach Abschluss der mechanischen Einwirkung sofort wieder aus [56]. Der zweite Schritt ist die Verfestigung durch Fällung von C-S-H Phasen und Portlandit an oder in der Nähe der Kontaktstellen der Partikel. Dieser Schritt ist, im Gegensatz zum ersten Schritt, nicht durch einfache mechanische Einwirkung reversibel [57]. Im Bezug auf die Festigkeitsentwicklung und spätere Festigkeit von Beton spielt Alit die wichtigste Rolle. C_3A , als reaktivste Phase im Portlandzement [52], hat entscheidende Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit im Frischbeton. Belit und Aluminatferrit spielen für die Frühfestigkeitsentwicklung und die Verarbeitbarkeit nur eine untergeordnete Rolle [14, 57, 58].

Die Hydratation von Zement ist ein Lösungs-/Fällungsprozess und kann in 5 Stadien, die aus dem Verlauf der Wärmefreisetzung abgeleitet sind, eingeteilt werden [59].

Der Ablauf der Hydratation von Zement ist bekannt, obwohl einige Teilprozesse mit den bestehenden Modellen nicht vollständig beschrieben werden können. Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte der (Portland-)Zementhydratation beschrieben, wobei dabei im wesentlichen auf [52, 14, 60, 59, 61, 62] Bezug genommen wird.

In Abbildung 3.1 ist der Verlauf der Mikrostrukturbildung nach Scrivener dargestellt [59]. Bild a zeigt die unhydratisierte Oberfläche des Klinkers mit den unterschiedlichen Phasen. Sofort nach Wasserzugabe lösen sich die Zementhauptphasen wie C_3A und C_3S aber auch CaO , Calcium- und andere Alkalisulfate und es kommt durch Reaktion mit dem Sulfatträger zur Bildung von Ettringit (AFt, siehe Abb. 3.2). Der exotherme Charakter dieser Reaktion verursacht einen starken Anstieg der Wärmefreisetzungsrates, die die erste Phase der Zementhydratation kennzeichnet (siehe Abbildung 3.2). Nach anfänglicher Reaktion, nimmt die Wärmefreisetzungsrates wieder ab und es kommt zu einer längeren Ruhepause, der dormanten Periode. Hierbei wird die Reaktion des C_3A 's gebremst und die Alitreaktion hat noch nicht begonnen. Obwohl bereits C_3S in Lösung gegangen ist, ist die Lösung in Bezug auf C-S-H noch unersättigt. Der Grund

3. Betonerhärtung

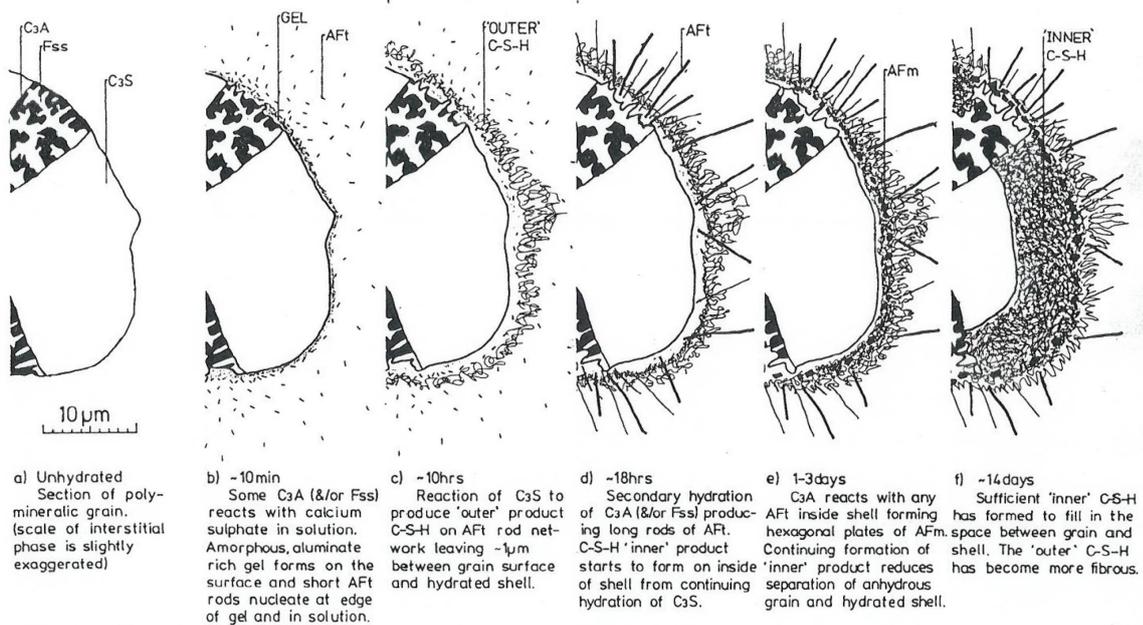


Abbildung 3.1.: Entwicklung der Mikrostruktur von Zement während der Hydratation [59]

für das reduzierte Inlösungsgehen von Alit, obwohl die Lösung noch untersättigt ist, ist noch Gegenstand von Untersuchungen.

In der dormanten Periode kommt die Reaktion zwischen C_3A und dem Sulfatträger fast zum Stillstand, wobei das gebildete Ettringit in dieser Phase makroskopisch eine große Rolle im Bezug auf die Verarbeitungseigenschaften der Zementsuspension bzw. des Betons spielt. Nach 2 - 3 Stunden erfolgt die Bildung der C-S-H Phasen, die im Verlauf der Hydratation auf eine Größe von circa 1 - 2 μm und einem Durchmesser von circa 50 nm anwachsen. Die zunehmende Bildung der C-S-H Phasen führt zu einer Verzahnung der einzelnen Partikel, was makroskopisch als Erstarrungsbeginn zu beobachten ist. Der Erstarrungsbeginn eines Zementes wird von der Bildung, Wachstum und der Verzahnung von C-S-H-Phasen und Portlandit dominiert [63, 64, 58, 52]. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ist der Erstarrungsbeginn mit dem Ende der dormanten Periode verknüpft.

Die Beschleunigungsphase setzt nach circa 2 - 6 Stunden und dauert mehrere Stunden. Während dieser Phase werden C-S-H Phasen und Portlandit gebildet (Bild c, Abb. 3.1). Die Bildung dieser Phasen ist gekennzeichnet durch einen deutlichen Peak in der Wärmefreisetzungsrates (Abb. 3.2). Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte in dieser Phase sind die heterogene Keimbildung sowie das Wachstum von C-S-H Phasen [65]. Dieser Prozess kann durch eine gesteigerte Keimbildung erheblich beschleunigt werden (z. B. durch die Zugabe von synthetischen C-S-H Phasen [66]).

Nach der Beschleunigungsperiode nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab und die Hydratation geht in das Abklingstadium (Decelerationsperiode) über. In dieser Phase ist der C-S-H Saum um das Alit bereits so dicht, dass die Reaktion nur noch sehr langsam voran geht (Bild f, Abb. 3.1). In dieser Phase klingt die Reaktion ab und die Hydratation geht in die stetige Periode

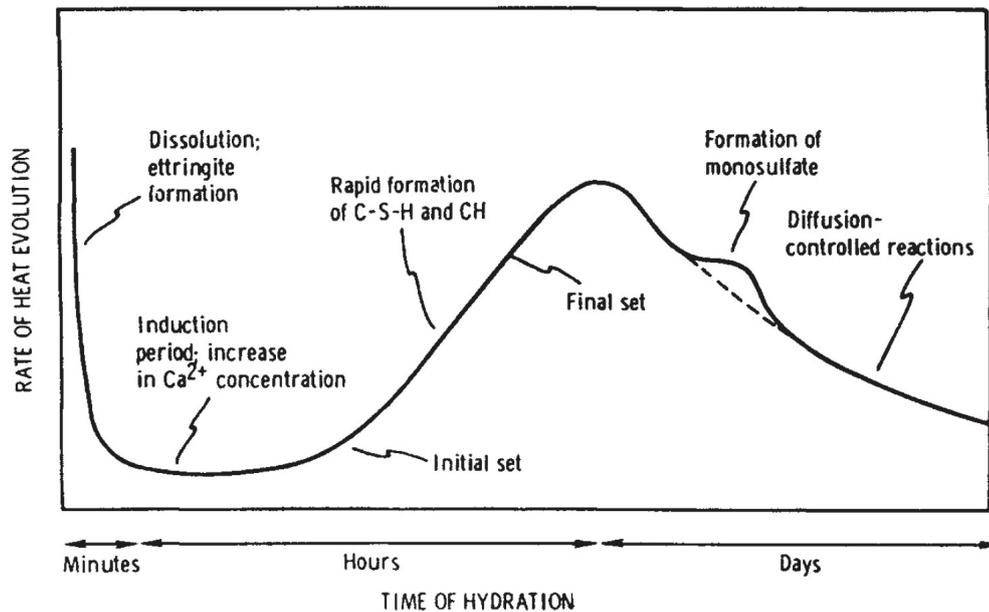


Abbildung 3.2.: Wärmefreisetzung und damit verknüpfte Reaktionen im Zement aus [58]

über. Hierbei erfolgt die Reaktion diffusionskontrolliert und geht nur sehr langsam weiter [14]. Die finale bzw. stetige Periode ist für die Ausbildung der Endfestigkeit und Dauerhaftigkeit des Betons von wesentlicher Bedeutung. Von daher muss der Beton in dieser Phase durch geeignete Nachbehandlung des Betons gegen Austrocknen geschützt werden, um eine Reduktion der Festigkeit zu vermeiden.

3.2. Chemische Erhärtungsbeschleunigung

Neben betontechnologischen Maßnahmen zur Beschleunigung der Betonerhärtung wie dem Einsatz von hochfein aufgemahlene Zementen oder die Reduktion des Wasser-zu-Zement (w/z) Wertes oder physikalischen Methoden wie z.B. die Wärmebehandlung stehen auch die chemischen Beschleuniger zur Verfügung. Chemische Beschleuniger können in Erhärtungs- und Erstarrungsbeschleuniger unterteilt werden, wobei letztere eher Spritzbetonanwendungen zuzuordnen sind und somit im Fertigteilprozess nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Zu den Erhärtungsbeschleuniger gehören eine Reihe von löslichen anorganischen Salzen wie zum Beispiel Chloride, Bromide, Fluoride, Carbonate und Nitrite. Darüber hinaus gibt es lösliche organische Verbindung wie Triethanolamin (TEA), Calciumformiate, -acetate und -propionate [67]. In jüngster Vergangenheit rücken nanoskalige, anorganische Stoffe zur Beschleunigung der Zementhydratation immer weiter in den Fokus der Forschung. Mit der Anwendung dieser Stoffe sollen reaktive oder nicht-reaktive Oberflächen für die Keimbildung zur Verfügung gestellt werden. Der Wirkmechanismus liegt hier in der Regel auf extrem kleinen Partikeln, die dadurch eine gewisse Reaktivität bekommen oder so als Wachstumsplätze für z.B. C-S-H Phasen dienen. Wachsen die C-S-H Phasen vermehrt woanders als auf der Klinker- beziehungsweise

3. Betonerhärtung

C_3S -Oberfläche auf, wird das Inlösengehen von Ca- und Si-Ionen erst später durch einen Hydratationssaum behindert, wodurch die Reaktion beschleunigt wird [68, 69, 66].

Ein Meilenstein in diesem Zusammenhang, ist die Entwicklung von synthetischen nanoskaligen C-S-H Phasen als Beschleuniger, mit denen der Beton „geimpft“ wird.

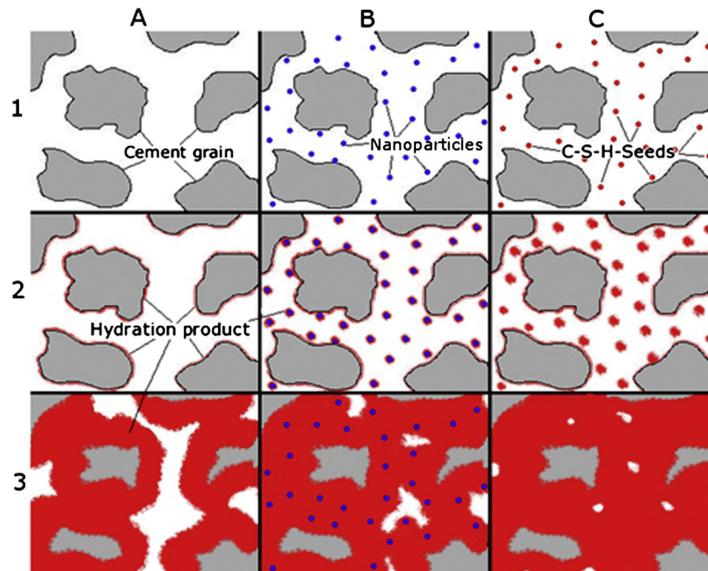


Abbildung 3.3.: Hydratation von Portlandzement ohne Beschleuniger, mit Nanopartikel und synthetischen C-S-H Phasen nach [69]

Die Anwendung von C-S-H Phasen als Beschleuniger kombiniert den Wirkmechanismus der zusätzlichen Wachstumsplätze für Hydratationskeime mit der Überwindung der kritischen Keimbildungsenergie zur Bildung der Keime [70]. Der Wirkmechanismus hängt ganz wesentlich von Ca/Si-Verhältnis der C-S-H Phasen ab [71]. In Abbildung 3.3 ist der Mechanismus der Beschleunigung dargestellt. In (A) ist die Hydratation ohne zusätzliche Oberflächen abgebildet. Vor allem während der ersten Stunden bzw. Tage bedeutet dies eine diffusionskontrollierte Hydratation die durch den dichten C-S-H-Saum zunehmend gebremst wird. Werden nun Nanopartikel hinzugeben (B), gibt es zusätzliche Wachstumsplätze für C-S-H. Dies verringert den Abstand der Wachstumsflächen untereinander und führt eher zu einem dichten C-S-H-Netzwerk. Im dritten Fall (C) werden wachstumsfähige C-S-H-Keime direkt zugegeben, wodurch die kritische Keimbildungsenergie überwunden wird und die Hydratation stark beschleunigt wird.

3.3. Physikalische Erhärtungsbeschleunigung

In der industriellen Vorfertigung von Betonbauteilen, spielen die Taktzeiten der Betonproduktion eine wesentliche ökonomische Rolle. Entscheidende Faktoren sind Personaleinsatz, Anzahl der zur Verfügung stehenden Formen, Produktionsumfang, Art der Betonbauteile und viele weitere. In der Regel werden Stahlbetone in einem Einschichtbetrieb nach 14 - 18 Stunden entschalt, in einem Zweischichtbetrieb nach 7 - 12 Stunden und in einem Zwei- oder Dreischichtbetrieb mit Taktzeiten bis zu 4 Stunden (z.B. Tübbinge für Tunnelbauvorhaben).

Hierbei werden die Betone auf hohe Frühfestigkeiten projiziert, um einen effizienten Produktionstakt zu gewährleisten. Zusätzlich zum schnell erhärtenden Beton kann die Frischbetontemperatur erhöht werden, zum Beispiel durch Heißwasserzugabe, und/oder die Betone werden bei höheren Temperaturen nachbehandelt ($30 - 60^{\circ}\text{C}$). Der Wirkungsgrad einer Wärmebehandlung hängt hierbei stark von der eingesetzten Technologie ab [72].

Die Wärmebehandlung wird in verschiedenen Regelwerken behandelt (z. B. DAfStb-Richtlinie zur Wärmebehandlung von Beton oder DIN EN 13369:2018). Hierbei werden vor allem Nachbehandlungstemperaturen und Aufheizraten für verschiedene Anwendungen festgelegt. Die verschiedenen Stufen der Wärmebehandlung sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Gängige Wärmebehandlungsverfahren sind zum Beispiel der Einsatz von beheizbaren Schalungen, die mit Dampf, Heißwasser oder Thermoöl in der Regel bei höheren Temperaturen ($\approx 60^{\circ}\text{C}$) beheizt werden. Darüber hinaus gibt es Heißluftkammern, in denen warme Luft zugeführt wird. Gängige Temperaturen sind hier in der Regel $30 - 40^{\circ}\text{C}$. Darüber hinaus gibt es häufig Systeme, die in geschlossenen Kammern ausschließlich die entstehende Hydratationswärme der Betonbauteile zur Nachbehandlung nutzen.

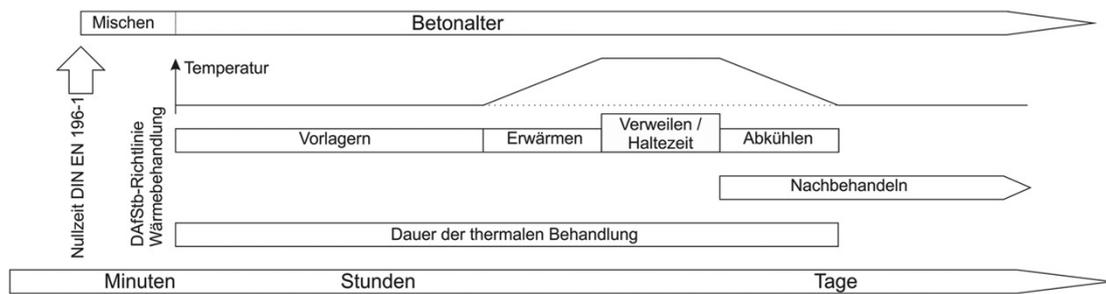


Abbildung 3.4.: Schema einer Wärmebehandlung mit den einzelnen Teilschritten nach [73]

Im Zusammenhang mit der Wärmebehandlung wird auch immer wieder über mögliche Schäden durch zu hohe/ zu frühe Wärmebehandlung gesprochen. Prominentes Beispiel ist die Produktion von Spannbeton-Bahnschwellen in den 90-er Jahren, die mit sehr hohen Temperaturen ($> 80^{\circ}\text{C}$) nachbehandelt wurden. Diese hohen Temperaturen führten zu massiven Schäden infolge sekundärer Ettringitbildung [74, 75].

Die Druckfestigkeiten von Betonen mit hohen Wärmebehandlungstemperaturen sind im höheren Alter (> 28 Tage) in der Regel reduziert [76, 77, 78], obwohl der Phasenbestand dazu keine signifikanten Unterschiede aufzeigen muss [79]. Die 28-Tage Druckfestigkeiten variieren in Abhängigkeit der Nachbehandlung erheblich. In Untersuchungen von *Wierig* in [80] werden nur geringfügig reduzierte Druckfestigkeiten (97% der Festigkeiten des 20°C Betons) für wärmebehandelte Betone (50°C) festgestellt, wenn die Betone nach der Wärmebehandlung unter Wasser nachbehandelt werden. Ohne Wasserlagerung weisen die Betone nach 28 Tagen nur 57 % der Druckfestigkeit der nicht-wärmebehandelten Betone auf. Weitere Untersuchungen in [81] und [82], zeigen ebenfalls reduzierte 28-Tage Druckfestigkeiten für wärmebehandelte Beton zwischen 15 - 20 %. Die Ursache hierfür ist nach [83, 84, 79] eine erhöhte Porosität innerhalb der Zementsteinmatrix. *Lothenbach* zeigt in [79] dass eine 40°C -Wärmebehandlung, die Druckfestigkeiten an

3. Betonerhärtung

einem Mörtel mit Portlandkalksteinzement (CEM II) trotz gleichem Hydratationsgrades reduziert. Hierbei wird beschrieben, dass das inner product C-S-H (siehe Abb. 3.1, f) eine höhere Dichte aufweist, das weniger Ettringit bei Temperaturen von 40°C gebildet wird und die Hydratphasen eher heterogen verteilt vorliegen, was eine erhöhte Porosität begünstigt. Zusätzlich war die Morphologie des Ettringits zugunsten kürzerer Nadeln verändert. Die verringerten 28-Tage Druckfestigkeiten, werden somit auf das dichtere innere C-S-H, weniger Ettringit und die damit erhöhte Kapillarporosität zurückgeführt.

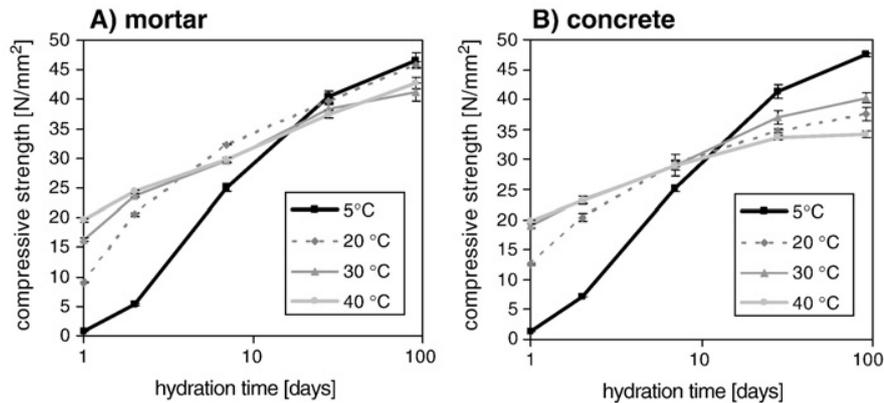


Abbildung 3.5.: Verlauf der Druckfestigkeitsentwicklung bei unterschiedlichen Temperaturen für Mörtel und Beton mit Portlandkalksteinmehlzement [79]

In Abbildung 3.5 ist der Verlauf der Druckfestigkeitsentwicklung eines Mörtels und eines Betons bei unterschiedlichen Lagerungstemperaturen dargestellt (aus [79]). Hierbei zeigen sich vor allem im frühen Betonalter höhere Druckfestigkeiten für die Proben bei 30°C und 40°C Lagerungstemperatur. Im höheren Alter zeigen sich reduzierte Druckfestigkeiten infolge der Wärmebehandlung, die am Beton deutlicher ausgeprägt sind. Interessant hierbei ist der Vergleich mit der Probe bei 5°C , die trotz geringer Anfangsperformance z.T. deutlich höhere Endfestigkeiten erreicht. Dies wird unter anderem auch in [85] beschrieben. Verantwortlich hierfür ist demnach eine homogenere Verteilung der Hydratphasen und der damit verbundenen geringere Kapillarporosität.

4. Ultraschall

Der Einsatz von Ultraschall im Betonwerk ist Stand der Technik zur Ermittlung der Feuchtigkeit der Gesteinskörnung oder zur Bestimmung von Durchflussmengen im Zementsilo oder Wasseranschlüssen. Außerdem wird Ultraschall zur zerstörungsfreien Prüfung von Betonbauteilen eingesetzt, zum Beispiel zur Bestimmung des dynamischen E-Moduls.

Zum Einsatz von Ultraschall bzw. Power-Ultraschall in der industriellen Betonproduktion sind dem Autor aktuell nur eigene Publikationen [86, 87, 88] bekannt. Daher wird im Folgenden auf Literatur aus anderen Bereichen der Materialwissenschaft eingegangen. Die makroskopischen Effekte der ultraschallgestützten Kristallisation (Sonokristallisation) ist ein im Labor als auch im industriellen Maßstab gut erforschtes Verfahren, wenn auch die zugrunde liegenden Mechanismen noch nicht vollständig aufgeklärt sind [89].

Erste Versuche zum Einfluss von Ultraschall auf unterschiedliche chemische Reaktionen, gehen zurück auf das Jahr 1927 [90]. In den Jahren von 1950 - 1970 wurden in der Sowjetunion viele Untersuchungen zum Einfluss der Sonokristallisation durchgeführt, mit dem Ziel kleinere und gleichmäßig geformte Kristalle zu erzeugen [91]. Durch die Weiterentwicklung der Piezotechnik zur Erzeugung von Ultraschallwellen kam es in den Folgejahren zu mannigfaltigen Untersuchungen, wobei sich viele positive Effekte durch den Einsatz von Ultraschall zeigten wie: weniger Verunreinigungen in Kristallen, verbesserte Homogenität, kürzere Reaktionszeiten und viele weitere [92, 93, 94]. Darüber hinaus wurde unter anderem in [95, 96, 97] der Einfluss auf die Morphologie von Kristallen belegt.

4.1. Technische Grundlagen

Die physikalischen und chemischen Effekte, die aus der Anwendung von (Power-)Ultraschall resultieren, haben ihre Ursache in der Kavitation [98]. Ultraschall wird somit zur Erzeugung von Kavitation verwendet. Neben Ultraschall kann Kavitation auch mittels Laser [99, 100] und durch turbulente Strömung, zum Beispiel an Schiffsschrauben oder in Pumpen, entstehen.

Der Begriff Kavitation umfasst hierbei die Bildung, das Wachstum und die Implosion von Dampfblasen in Flüssigkeiten. Die Ursache für die Bildung von Kavitäten in Flüssigkeiten ist der Wechsel von Über- und Unterdruck. Die physikalische Grundlage hierfür bildet das Gesetz von Bernoulli. Es besagt, dass für eine Strömung die Summe aus statischen, dynamischen und geodätischen Druck gleich ist:

$$p_{Ges} = p + \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho gh$$

Folgt man der Gleichung von Bernoulli und erhöht den dynamischen Druck durch eine Be-

4. Ultraschall

beschleunigung der Flüssigkeit, z.B. in einem Ultraschallfeld, reduziert sich der statische Druck, um die Bedingung zu erfüllen, dass der Gesamtdruck konstant ist. Fällt der statische Druck dann unter den Verdampfungsdruck der Flüssigkeit entstehen Gasblasen. In Abbildung 4.1

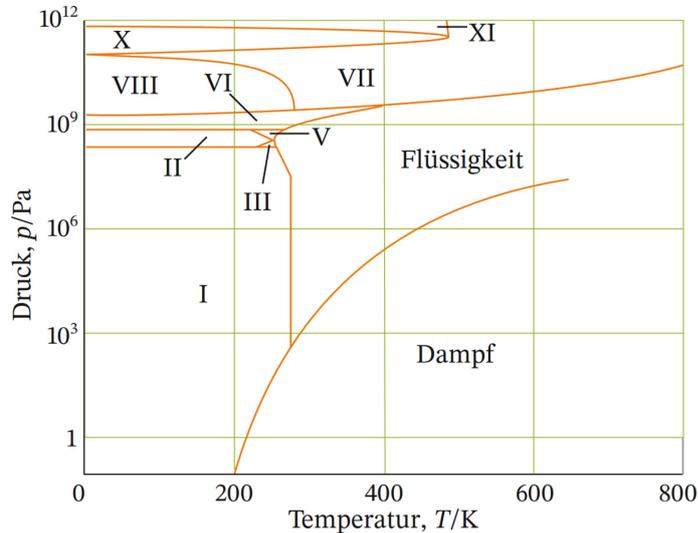


Abbildung 4.1.: Phasendiagramm von Wasser mit Tripelpunkt. Abbildung aus: Atkins, P.W. und Paula, J. de, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie Band 1, 2006, John Wiley & Sons

ist das Phasendiagramm für Wasser dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass bei ausreichend großer Druckminderung Wasserdampf die stabile Phase wird und Dampfblasen entstehen können. Im Ultraschallfeld folgt auf den Niederdruckzyklus ein Hochdruckzyklus, wobei die gebildeten Dampfblasen schlagartig komprimiert werden und somit, unter teilweise lokal extremen Bedingungen, implodieren. Diese Bedingungen reichen von sehr hohen Drücken (bis 1000 bar) bis zu sehr hohen Temperaturen (bis 5.000 K) [98, 89].

Als Folge der Kavitation entstehen auch Flüssigkeitsstrahlen mit hoher Geschwindigkeit, die Jet-Streams. Jet-Streams entstehen durch einen asymmetrischen Blasenkollaps. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn Kavitation in der Nähe von Grenzflächen oder Oberflächen auftritt [98].

4.1.1. Power-Ultraschall

Power-Ultraschall beschreibt einen Bereich innerhalb des Schallspektrums, der auch industriell für verschiedene Zwecke genutzt wird. Im Gegensatz zum eher analytischen Ultraschall bei hohen Frequenzen (2 - 10 MHz) und niedrigen Amplituden. Diese Wellen werden zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit oder zur Messung der Absorption, z.B. im medizinischen Bereich, genutzt. Der Bereich von Power-Ultraschall umfasst dabei den Bereich von 20 bis 100 kHz mit hohen Intensitäten. Dieser Bereich wird besonders in der Sonochemie intensiv genutzt. Neuere Entwicklung, vor allem in der Generatoren- und Konvertertechnologie, erweitern den für die Sonochemie verfügbaren Frequenzbereich bis auf 2 MHz [89].

Power-Ultraschall wird bereits für viele Industrieprozesse genutzt, die häufigste Anwendung ist hierbei das Ultraschallschweißen.

4.1.2. Erzeugung von (Power-)Ultraschall

Um Ultraschall zu erzeugen, muss ein elektrisches Signal in eine mechanische Schwingung umgewandelt werden. Das Herzstück bei der Erzeugung von Ultraschall ist der Konverter. Er wandelt das hochfrequente elektrische Signal in eine mechanische Schwingung mit (nahezu) gleicher Frequenz um.

Die Basis moderner (Power-)Ultraschallkonverter sind Piezokeramiken. Piezoelektrische Materialien, wie zum Beispiel Bariumtitanat $BaTiO_3$, haben die Eigenschaften Druckunterschiede in elektrische Spannung zu wandeln. Der Effekt von piezoelektrischen Materialien beruht auf einer

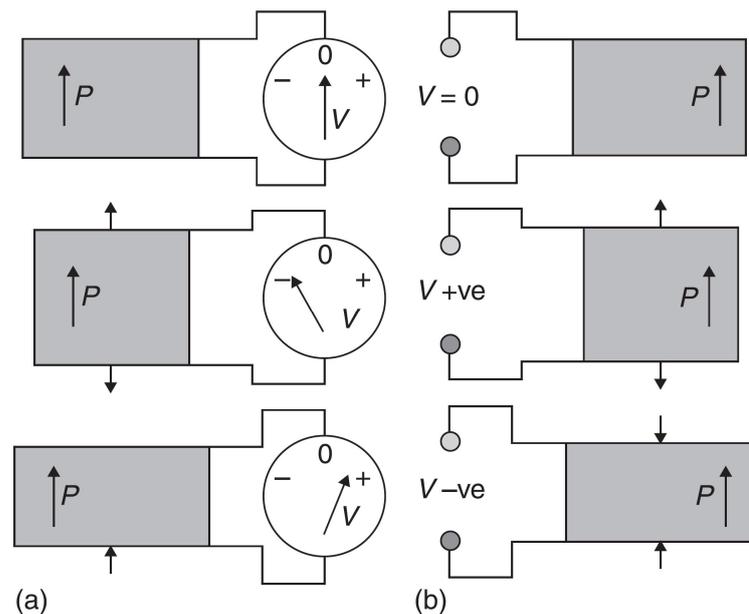


Abbildung 4.2.: Darstellung des piezokeramischen Effekts (aus [101])

Änderung im Kristallgitter der Keramik durch mechanische Verformung, die eine Polarisierung des Stoffes hervorruft. Der von den Brüdern Pierre und Jacques Curie entdeckte Effekt, kann makroskopisch genutzt werden um einen Festkörper durch das Anlegen eines elektrischen Feldes in Schwingung zu versetzen [101]. In Abbildung 4.2 ist das Prinzip des piezoelektrischen Effektes dargestellt. Der direkte piezoelektrische Effekt (a) erzeugt aus einer mechanischen Einwirkung auf das Material eine Änderung der Polarisierung und damit eine elektrische Spannung. Der umgekehrte beziehungsweise inverse piezoelektrische Effekt erzeugt aus einer elektrischen Spannung eine Formänderung des Materials. Dieser Effekt bildet die Grundlage für die heutige Anwendung der Ultraschalltechnik.

Mit einem Konverter allein lassen sich noch keine industriellen Prozesse steuern. Das Schema eines praktikablen Schwinggebildes ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Hierbei ist (1) der Hochfrequenzgenerator, die elektrische Komponente im gesamten Schwingssystem. Der Generator nimmt die Netzspannung und transformiert diese auf die Arbeitsfrequenz des Konverters, zum Beispiel 20 kHz. Dieses Signal wird an den Konverter (2) geschickt. Der Konverter wandelt das elektrische Signal in eine mechanische Schwingung (z.B. 10 μm longitudinal). Das nächste Element in

4. Ultraschall

diesem Schwingssystem ist das Ultraschallhorn beziehungsweise die Sonotrode (3), welche die mechanischen Schwingungen des Konverters überträgt, verstärkt und ins Medium emittiert. Häufig wird zusätzlich zur Sonotrode ein Verstärker (engl. Booster) eingesetzt, welcher die mechanische Amplitude am Konverter verstärkt.

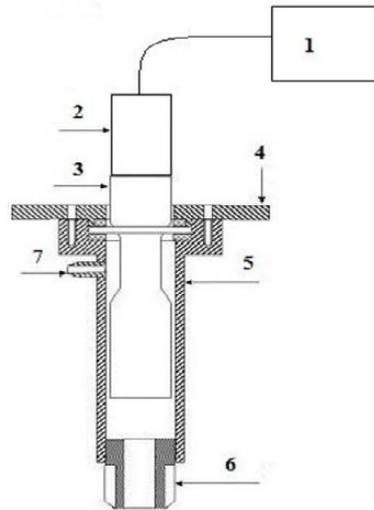


Abbildung 4.3.: Darstellung vollständigen Schwinggebildes (aus [102])

4.1.3. Parameter einer Ultraschallbehandlung

Die Vielzahl von Anwendungen von Ultraschall in der industriellen Praxis führt auch zu umfangreichen Forschungen zu den relevanten Einflussparametern. *Wood et al.* fasst in [103] die wichtigsten Faktoren zusammen: Amplitude, Frequenz, Reaktordesign (Konvertertyp, Signaltyp, Behälter-Konverter-Verhältnis, Strömungsverhältnisse, Füllstand) und Temperatur. Im Folgenden wird auf einige der Faktoren, die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevant waren, eingegangen.

Amplitude und Intensität

Ultraschall oder Schall allgemein ist eine Form von Energie. Partikel werden durch Ultraschall in Schwingung versetzt und die Schwingung überträgt (kinetische) Energie. Die Auslenkung dieser Schwingung ist die Amplitude. Für einen Körper mit der Fläche A und der Dicke dx ergibt sich die kinetische Energie zu:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} * (\rho A dx) v^2$$

Dabei ist v die Geschwindigkeit und ρ die Dichte des Körpers. Amplitude und Intensität sind hierbei proportional zueinander [89].

Die Amplitude ist somit ein Maß für die Intensität. Sie wirkt sich damit ganz wesentlich auf sonochemische Prozesse aus [104, 103].

Frequenz

Die Frequenz ist die Rate der Schwingung pro Zeiteinheit und beeinflusst das Auftreten von Kavitation ganz wesentlich [89, 103]. Eine Erhöhung der Frequenz, also eine Verringerung der Zeit pro Hoch- und Niederdruckzyklus, führt zu einem reduzierten Wachstum der Dampfblasen, da für das Wachstum weniger Zeit zur Verfügung steht. Damit ist die Schwelle zum Erreichen von Kavitation größer als bei niedrigen Frequenzen und es ist mehr Energie notwendig um Kavitation zu erzeugen. Aus diesem Grund wird der Bereich des Powerultraschalls häufig niedrigeren Frequenzen zugeordnet. Zum Vergleich, in einem 20 kHz-Schwingsystem dauert eine Kompressionsphase 25 μs . Die Kompressions- bzw. Hochdruckphase, die zum Aufreissen der Flüssigkeit, der Bildung von Hohlräumen und dem Füllen dieser Hohlräume mit Dampf führt, erreicht ihr Maximum also nach 12,5 μs . In einem 20 MHz-Schwingsystem dauert die Kompressionsphase dagegen nur 0,025 μs .

4.2. Wesentliche Vorarbeiten in zementären Systemen

Die Anwendung von Ultraschall zur Beeinflussung der Verarbeitbarkeit und dem Erhärungsverhalten von Zement/ Beton ist nicht sehr verbreitet. In anderen industriellen Anwendungen ist der Einsatz von Powerultraschall gängige Praxis. Dazu zählen die Sonochemie, Dispersion von Partikeln, Deagglomeration und Homogenisierung. Ferner die industrielle Reinigung und weitere Anwendungen, die im Folgenden nicht weiter betrachtet werden [105, 98].

In der Baustoffliteratur wird der Einsatz von Ultraschall unter anderem in Studien in [106, 107, 108] beschrieben, die eine Verbesserung des Dispersionsgrades für Suspensionen mit Nanomaterialien diskutieren. Untersuchungen mit Ultraschall und Carbon-Nanotubes in [109, 110, 111, 112, 113] zeigen eine erhöhte Dispergierung der Nanotubes. *Toumbakari et al.* beschreibt in [37] eine verbesserte Injizierbarkeit von beschallten Injektionsmörteln (reduzierte Fließgrenze). Die Studie vergleicht Hochleistungsmischer mit Ultraschallanwendung. Es zeigt sich bei Mörtelzusammensetzung mit sehr feinen Materialien, z.B. Silikastaub, eine unzureichende Durchmischung mit dem Intensivmischer. Eine deutliche Erhöhung des Wasser- und Fließmittelgehaltes ist notwendig, um einen injizierbaren Verpressmörteln herzustellen. Die Herstellung der Mischung mit Powerultraschall, erzeugt hingegen einen injizierbaren Verpressmörtel mit hoher Penetrationsfähigkeit auch bei begrenztem Wassergehalt und bei Zugabe von Silikastaub.

4.2.1. Untersuchungen an C_3S

In der Dissertation von Peters [1] ist der Stand der Technik zur Wirkung von Powerultraschall im Modellsystemen C_3S dokumentiert. Dabei wird unter anderem die homogene Keimbildung, durch Rühren und Abfiltrieren einer C_3S -Suspension, an klaren Lösungen untersucht. Die Schlussfolgerung, dass weder die elektrische Leitfähigkeit noch das C-S-H Phasenwachstum beeinflusst wird, erfolgt durch Vergleich von beschallten und unbeschallten Lösungen mittels elektrischer Leitfähigkeit und dem Verlauf der Ionenkonzentrationen.

4. Ultraschall

Im Gegensatz dazu kann eine Beschleunigung der heterogenen Hydratation infolge einer Ultraschallbehandlung gegenüber einer manuell erwärmten Probe und der Referenzprobe beobachtet werden. Die Untersuchung erfolgt dabei an einer Suspension von C_3S in einer H_2O - bzw. $Ca(OH)_2$ -Lösung bei einem Wasser-/Feststoffverhältnis (w/f) = 50. Die wesentlichen Erkenntnisse aus den Untersuchungen von *Peters* sind:

- Im System $C_3S - H_2O$ wird durch eine Beschallung der Suspension der Portlandit-Peak (gemessen mittels elektrischer Leitfähigkeit) früher erreicht. Eine Erwärmung der Probe ohne Ultraschall führt nur zu einer geringfügigen Beschleunigung.
- Signifikante Änderungen in der Ca- bzw. Si-Ionenkonzentration von $C_3S - H_2O$ -Suspensionen werden nicht beobachtet.
- Eine deutliche Reduktion der Si-Ionenkonzentration unmittelbar nach der Beschallung wird in C_3S -Suspensionen mit gesättigter CH-Lösung als Startmedium festgestellt.
- Eine Beschallung oder kurze Erwärmung der Suspension verkürzt die Induktionszeit der elektrischen Leitfähigkeit. Dies wird auf die Temperatur der Lösung zurückgeführt.
- Es wird geschlussfolgert, dass es unter Einfluss von Ultraschall innerhalb der ersten 30 Minuten der Hydratation zu einer erhöhten Fällung von C-S-H kommt.
- Durch Ultraschallanwendung werden oberflächlich gebildete Phasen abgesichert und dienen in der Lösung als Oberflächen für die weitere Kristallisation.

Mit diesen Untersuchungen legt *Peters* eine breite Basis zum Verständnis von Ultraschall in Modellsystemen. Die Ergebnisse des beschleunigten Wachstums von C-S-H Phasen decken sich mit REM-Untersuchungen an C_3S -Pasten und Portlandzementen, wobei ebenfalls ein beschleunigtes Wachstum beobachtet wird [114, 115].

4.2.2. Untersuchungen an Zementsuspensionen

Der Einfluss von Ultraschall auf die Verarbeitbarkeit und das Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten von Zementleim wird in früheren Studien diskutiert [44, 1, 115]. Hierbei wird beobachtet, dass die Hydratation von Zement und C_3S durch Ultraschalleintrag beschleunigt werden kann. Die Beschleunigung wird einem schnelleren Wachstum von C-S-H Phasen zugeschrieben, die das Produkt der C_3S - und C_2S -Hydratation sind.

In den Studien werden Zementsuspensionen mit Ultraschall behandelt, um im Anschluss den Einfluss auf das Fließ- und Erstarrungsverhalten zu bewerten. Makroskopisch führt eine Ultraschallbehandlung von Zementsuspensionen zu einem deutlichen verkürzten Erstarrungsbeginn (Δ_t bis zu 110 min) und zu erhöhten Frühdruckfestigkeiten am Mörtel. Der Effekt der Erhärtungsbeschleunigung betrifft besonders die ersten 24-48 Stunden der Hydratation.

4.2.3. Untersuchungen an Betonen

Bisher sind dem Autor keine weiteren Veröffentlichungen zum Ultraschallbetonmischen bekannt. In einer Metastudie in [116] wurde der Stand der Technik zu Ultraschallanwendungen in zementären Systemen zusammengefasst und darauf verwiesen, dass zur Zeit keine Anwendungen im Beton bekannt sind. Obwohl die ultraschallgestützte Betonherstellung im wissenschaftlichen Artikeln nicht beschrieben wird, gibt es eine Vielzahl von Patenten, die sich mit der Thematik auseinandersetzen und verschiedene Wege zur Betonherstellung mit Ultraschall beschreiben. Im Folgenden sind einige der relevantesten Patente dargestellt (aktiv oder nicht aktiv).

In **CN203401593U** ist ein Ultraschallmischer beschrieben, der sowohl mischt als auch beschallt. Hier werden Frequenzen von 28 kHz und höher verwendet und der Ultraschall wird hierbei mit Hilfe eines Plattenschwingers eingebracht (analog zur Ultraschallreinigung). Plattenschwinger können wegen ihrer geometrischen Auslegung im Gegensatz zu Sonotroden- bzw. Hornschwingern nur sehr geringe Amplituden bzw. Intensitäten aufbringen. Im Patent **DE102007027080A1** mit der dazugehörigen PCT-Anmeldung **WO2008152111A2**, wird ein zweistufiges Mischverfahren zur Verbesserung des Energieaufwand beim Betonmischen und zur Erhöhung der 1 & 7 Tages-Festigkeit vorgestellt. Hierbei wird auch eine Ultraschallbehandlung erwähnt, jedoch kein Vorschlag gemacht, wie dieser Ultraschall erzeugt wird (Frequenz & Amplitude) beziehungsweise wie dieser eingebracht wird. Andere Patente wie **DD37025A1** (0,15 kHz Frequenz) und **RU2058971C1** (max. Frequenz 0,5 kHz), **DE897967B** (30 kHz Frequenz) beschreiben Verfahren zum Verdichten von Frischbeton mittels Schwingungen, wobei der Fokus hierbei auf einer möglichst dichten Packung der Partikel liegt, um z.B. eine hohe Grünstandsfestigkeit zu erreichen. Weiterhin sind in den Patenten **RU2496748C1** und **RU2533516C1** Verfahren zum Mischen und ultraschallbehandeln von Wasser und oder Zement-Wasser-Mischungen beschrieben. Hierbei werden Intensitäten bis $2,5 \text{ W/cm}^2$ beschrieben, welche in dem Bereich der sog. stabilen Kavitation (Gas-/Dampfblasen wachsen und oszillieren über viele akustische Zyklen um ihre Position) liegt. Das Gegenteil hiervon und der in der vorliegenden Arbeit verfolgte Ansatz ist die sog. transiente Kavitation bei höheren Intensitäten ($25 - 100 \text{ W/cm}^2$). Hierbei wachsen Gas- bzw. Dampfblasen im Ultraschallfeld und existieren nur für einige wenige akustische Zyklen, bevor sie unter Freisetzung großer Mengen Energie (Wärme + Druck) implodieren. **FR2920765A1**, **FR2933092** und **WO2009066185** beschreiben einen Mischprozess von Zementleimen, Mörteln und Beton der durch Ultraschall-Anwendung eine beschleunigte Erhärtung hervorruft. Die angegebenen Parameter (Kombination von US-Leistung und Frequenz) lassen keine Rückschlüsse auf die tatsächlich in das Medium eingebrachte Energie zu. Das Patent beschreibt den Einsatz von Ultraschall zur Steigerung der Frühfestigkeiten von Beton. Genaue Zeitpunkte der Festigkeitsmessungen sind nicht erkennbar. Es wird angeführt, dass eine spezielle Mischung mit einer Abbeizeit von 55h um bis zu 18h beschleunigt werden kann.

Besonders erwähnenswert erscheinen Patente aus den Jahren 1949 (**DE858817B**), 1943 (**DE748359C**) und 1957 (**DE897967B**) die bereits beschreiben, dass Ultraschall bzw. hochfrequente Schwingungen nützlich sind, um die Homogenität, Thixotropie und Festigkeit von bestimmten Betonen oder Kunststeinen zu verbessern.

1964 wurde im sowjetischen wissenschaftlichen Forschungsinstitut für Baustoffe und -produkte

4. *Ultraschall*

eine Studie zur Anwendung von Ultraschall im Beton veröffentlicht. Hierbei lag der Fokus auf zwei verschiedenen Mechanismen. Einerseits die Anwendung von Ultraschallwellen zur Verdichtung von Beton, andererseits die Behandlung von „Zementpaste“ mit Ultraschall zur Festigkeitssteigerung. Hierbei zeigte sich, dass eine Ultraschallbehandlung zu höheren Früh- und Endfestigkeiten führen kann. Über die erfolgreichen Versuche hinaus, wurden bereits Überlegungen angestellt Ultraschall im industriellen Maßstab zu applizieren jedoch kam es nicht zu weiteren Veröffentlichungen in diesem Zusammenhang, so dass dieser Ansatz offensichtlich nicht weiter verfolgt bzw. publiziert wurde.

Teil II.

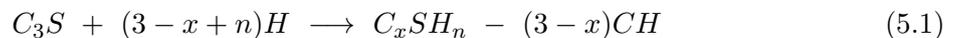
Experimenteller Teil

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

5.1. Hydratation von C_3S

Die frühe Reaktion von Alit ist vergleichbar mit der Hydratation von Portlandzement [117]. Wichtige Unterschiede entstehen erst durch die Anwesenheit von C_3A , wobei C_3A die reaktivste Phase ist. Bei Alit handelt es sich um Tricalciumsilikat bzw. C_3S , welches unter Einbau von Fremdoxiden (z.B. Al_2O_3 oder MgO) unter anderem im monoklinen Kristallgitter kristallisiert [14]. Obwohl C_3A sehr schnell reagiert, ist Alit die dominierende Phase im Bezug auf die Reaktionskinetik [34]. Alit ist mit 50 - 80 M.-% Anteil im Portlandzement die Hauptklinkerphase und ihre Hydratationsprodukte, die C-S-H Phasen und Portlandit, daher wesentliche festigkeits- und dauerhaftigkeitsbestimmende Komponente [13]. Die Hydratation von Alit kontrolliert insbesondere die Frühfestigkeitsentwicklung von Beton [118, 64, 58, 52].

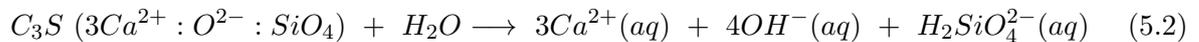
Die C-S-H Phasenbildung findet während der Zementhydratation als Lösung-Fällungs-Prozess statt, wobei die Kristallisation als heterogene Keimbildung und nachfolgendes Keimwachstum beschrieben werden kann [52]. Unter normalen Umgebungsbedingungen reagiert Alit mit Wasser zu weitestgehend nanokristallinen Calcium-Silikat-Hydraten [119], welche aufgrund der variablen Zusammensetzung häufig abgekürzt als C-S-H bezeichnet werden und Portlandit (siehe Gleichung 5.1).



Nach *Gartner et al.* in [118] kann die Hydratation von C_3S in 5 Stadien unterteilt werden, welche in Abbildung 5.1 dargestellt sind.

Stadium 0 - Anfangsphase

Stadium 0 beschreibt das erste Benetzen von C_3S mit Wasser, was zu einer frühen Hydrolyse führt, wobei Calcium-, Oxid- und Siliciumionen aus der C_3S -Oberfläche in Lösung gehen (Gleichung 5.2). Die gelösten Ionen liegen in der Lösung in hydrierter Form vor (aq).



Diese Periode ist durch einen exothermen Peak in der Wärmeleitungs kalorimetrie gekennzeichnet. Diese sehr kurze Phase ist bereits wenige Sekunden nach dem Benetzen des C_3S abgeschlossen und geht anschließend in die erste Decelerationsphase (Stadium I, Abb. 5.1) über.

Stadium I - 1. Decelerationsphase

Die Wärmefreisetzung nimmt in diesem Stadium I ab, wobei weitere Ionen in Lösung gehen. Die Ursache für diese Reduktion und die nachfolgende dormante Periode ist Gegenstand zahlreicher

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

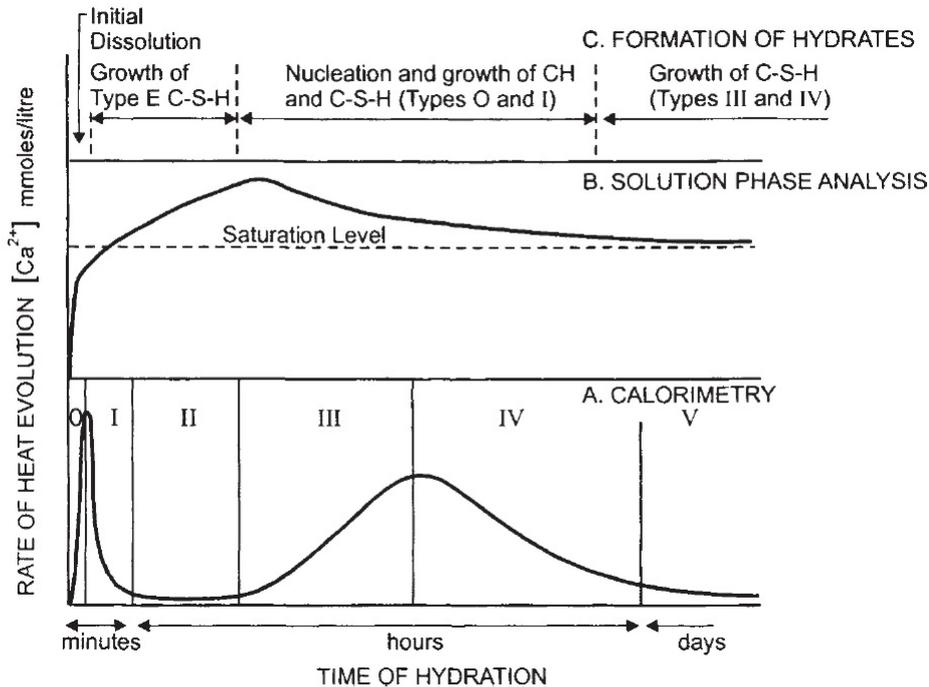


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Hydratation von C_3S in Wasser ($w/s < 1,0$) nach [118]

Untersuchungen und bisher nicht abschließend geklärt.

Stadium II - Dormante Periode

Dem Stadium I schließt sich die dormante Periode (Stadium II) an. Hierbei reduziert sich die Rate der Reaktion auf ein Minimum. Ca^{2+} -Ionen gehen weiter in Lösung, bis die Sättigung hinsichtlich Portlandit erreicht wird. Die Gründe für die dormante Periode sind weiterhin Gegenstand vieler Untersuchungen [118].

In der Vergangenheit haben sich dazu zwei mögliche Mechanismen herausgebildet. *Jennings & Pratt* beschreiben in [120] die Bildung einer metastabilen Barriere ("protective layer") auf der C_3S -Oberfläche, welche die Diffusion bremst, so dass es zu einer deutlichen Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. zu einer Diskrepanz zwischen gemessenen und errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten kommt. Hierbei soll es zur Bildung eines metastabilen C-S-H Phasentyps auf der Oberfläche des C_3S kommen, welches von *Taylor* in [14] als Produkt B (nach *Jennings* in [121]) und von *Gartner et al.* in [118] als C-S-H(m) bezeichnet wird und sich von den später gebildeten C-S-H Phasen unterscheidet. Diese Schicht von C-S-H(m) wird erst bei steigender Übersättigung durch die Bildung stabiler C-S-H Phasen abgebaut, so dass die Reaktion fortschreiten kann. In [122, 123, 124] wird die Ausbildung einer metastabilen C-S-H Phase unter anderem mit Hilfe von NMR-Messungen an sehr fein aufgemahlene C_3S -Proben bzw. Löslichkeitsstudien beschrieben.

In [125] wird aufbauend darauf eine Löslichkeitskonstante für metastabiles C-S-H bestimmt. Demnach hat metastabiles C-S-H (protective layer) eine höhere Löslichkeit als stabiles C-S-H,

wodurch die Umwandlung von metastabilem in stabiles C-S-H nach der Ostwald'schen Stufenregel [126] erklärt werden kann.

Der protective layer Theorie steht die slow dissolution step hypothesis, die ursprünglich von *Barret et al.* in [127, 128] aufgestellt wurde, gegenüber. Hierbei wird die Bildung einer oberflächlich hydroxilierten Schicht um die C_3S -Partikel, welche die Diffusion bremst, angenommen. Besonders bei hohen Calciumionenkonzentrationen in der wässrigen Phase nimmt deshalb die Auflösungsgeschwindigkeit von C_3S stark ab. Dies wird von verschiedenen Autoren als Ursache für die Ausbildung der dormanten Periode angesehen. *Garrault et al.* greifen diese Theorie auf und entwickeln sie weiter. Daraus resultiert ein alternatives Modell für die verlangsamte Löslichkeit des C_3S und das verzögerte Wachstum von C-S-H. Dabei ist die scheinbare Löslichkeit der oberflächlich hydroxilierten Schicht deutlich geringer und die Löslichkeit des C_3S wird durch steigende Calciumhydroxidkonzentrationen weiter reduziert [57, 129, 55]. *Naber et al.* zeigt in [130], dass die Auflösungsgeschwindigkeit während der dormanten Periode deutlich höher als die Fällungsgeschwindigkeit von C-S-H ist. Dies lässt darauf schließen, dass entweder die Auflösung von C_3S nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, oder dass das Modell um weitere Parameter erweitert werden muss.

Stadium III - Accelerationsphase

Im Stadium III, der Beschleunigungs- bzw. Accelerationsphase, kommt es unter starker Wärmefreisetzung zur verstärkten Bildung von C-S-H Phasen und Portlandit. Zum Beginn dieses Stadiums liegt lediglich circa 1% des C_3S hydratisiert vor [118]. Für die zugrundeliegenden Mechanismen des Einsetzens der Accelerationsphase liegen mehrere Theorien vor. Diese lassen sich wie bei Stadium II in die Bereiche C_3S -auflösungsgesteuert und C-S-H-phasenbildungsgesteuert einteilen. Die Bildung von C-S-H Phasen und Portlandit läuft so lange ab, bis die Oberfläche der C_3S -Partikel vollständig bedeckt ist und damit der Haupthydratationspeak erreicht wird. Danach geht die Hydratation in die Decelerationsperiode über. Hier bilden sich weiterhin C-S-H Phasen, wodurch es zur Verdichtung des Gefüges und weiterem Anstieg der Festigkeit kommt.

Stadium IV und V - Stetige Phase

Im Stadium IV sinkt die Wärmefreisetzung wieder ab und die gebildeten C-S-H Phasen wachsen weiter und verdichten sich zunehmend, was mit einem Anstieg der Festigkeit einhergeht. Diese Phase geht in die stetige Phase, Stadium V, über wo die Reaktionsgeschwindigkeit weiter abnimmt und der Wärmefluss sich asymptotisch der Nulllinie nähert.

Offene Fragen aus dem Stand der Technik

Die bisher durchgeführten Untersuchungen [1] zum Einfluss von Powerultraschall auf die Hydratation von C_3S in wässrigen oder $Ca(OH)_2$ -gesättigten Suspensionen zeigen eine verkürzte Zeit bis zum Erreichen der Sättigungsgrenze von Portlandit („Portlandit-Peak“). Mittels Rasterelektronenmikroskopie wird ein beschleunigtes Wachstum von C-S-H Phasen beobachtet. In partikelfreien Ca-Si-Lösungen kann kein Einfluss auf eine beschleunigte Ausfällung von C-S-H

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

Phasen beobachtet werden. Damit wird ein Einfluss auf die homogene Keimbildung ausgeschlossen.

Die bisherigen Untersuchungen haben die C_3S -Hydratation nur in Wasser oder gesättigter Portlanditlösung betrachtet. Außerdem lag der Fokus auf einer Analyse der wässrigen Phase (elekt. Leitfähigkeit, Ionenkonzentration). Das hydratisierte C_3S wurde nur mittels Rasterelektronenmikroskop analysiert. Eine quantitative Aussage über den Hydratationsfortschritt ist damit nicht möglich.

Ergänzend zu den bereits durchgeführten Untersuchungen, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine quantitative Bestimmung der beschleunigten Hydratation an Lösungen und Pasten vorgenommen sowie der Einfluss von Ultraschall bei variierender Lösungszusammensetzung diskutiert.

Dabei liegt der Fokus der C_3S -Experimente auf der Frühphase der C_3S -Hydratation bis 240 Minuten und der Frage, wie sich der Hydratphasengehalt und die Oberfläche des C_3S nach Beschallung verändern. Auf Grundlage der in [1] durchgeführten Untersuchungen, wird dabei insbesondere der Frage nachgegangen, welchen Einfluss die Zusammensetzung der Ausgangslösung auf die Beschleunigung hat. Dazu wird die Zusammensetzung der Ausgangslösung (Ca^{2+} - und OH^- -Konzentration) variiert.

Die Sättigung der Ausgangslösung hinsichtlich Portlandit hat einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Si-Ionenkonzentration der Lösung und damit auf die Hydratation [55]. Als wesentliche Analysemethode kommt die elektrische Leitfähigkeit zum Einsatz, da hier eine Korrelation zur Ca^{2+} -Ionenkonzentration der Lösung vorliegt [55, 125]. In Abbildung 5.2 nach [131] ist die

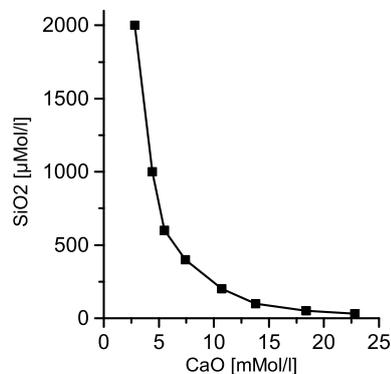


Abbildung 5.2.: Si-Ionenkonzentration in wässrigen C_3S -Lösungen ($w/f = 1:50$) mit unterschiedlichen Konzentrationen von Ca-Ionen [131]

Si-Konzentration in Abhängigkeit der Ca-Konzentration dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, sinkt die Si-Konzentration in C_3S -Lösungen mit zunehmender Ca-Konzentration ($Ca(OH)_2$) exponentiell. Weiterführende Untersuchungen dazu wurden unter anderem von *Sowoidnich* in [25] durchgeführt, in denen gezeigt wird, dass die Lösungsgeschwindigkeit mit sinkender Ca-Konzentration zunimmt. Darüber hinaus kann in [132] gezeigt werden, dass mit Hilfe der Thermoanalyse und der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren eine gute Quantifizierung des Hydratationsfortschritts möglich ist.

Diese Untersuchungsergebnisse bilden die Grundlage für die im Folgenden aufgeführten, weiterführenden Untersuchungen am Modellsystem C_3S .

5.2. Materialien und Methoden

5.2.1. Materialien

Für die Versuche wurde triklines C_3S (VUSTAH, Brno, Tschechien) verwendet. Vor den Untersuchungen wurde das Material grob gebrochen und anschließend in einer Planetenkugelmühle (Pulversiette 5/2, Fritsch, Deutschland, 360 U/min, Gattierung 5 mm (Zirkon) in Zirkoneinsätzen) aufgemahlen. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die mineralogische Zusammensetzung mittels Röntgenbeugung (Siemens D 5000 mit Kupferanode) ergab 99,8 % triklines Tricalciumsilikat und 0,11 % freies CaO .

Tabelle 5.1.: Chemische Zusammensetzung des verwendeten C_3S

GV 950°	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	SO_3
0,1	26,9	0,1	0,1	72,4	0,2	<0,01	<0,01	0,06	0,09	<0,1

Die Rohdichte wurde mittels Heliumvergleichspyknometer mit $3,14 \text{ g/dm}^3$ ermittelt. Die spezifische Oberfläche nach Blaine beträgt $2900 \text{ cm}^2/\text{g}$. Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (Nova NanoSEM 230, FEI, Niederlande) zeigen, dass keine lagerungsbedingten Hydratphasen vorliegen (siehe Abbildung 5.3).

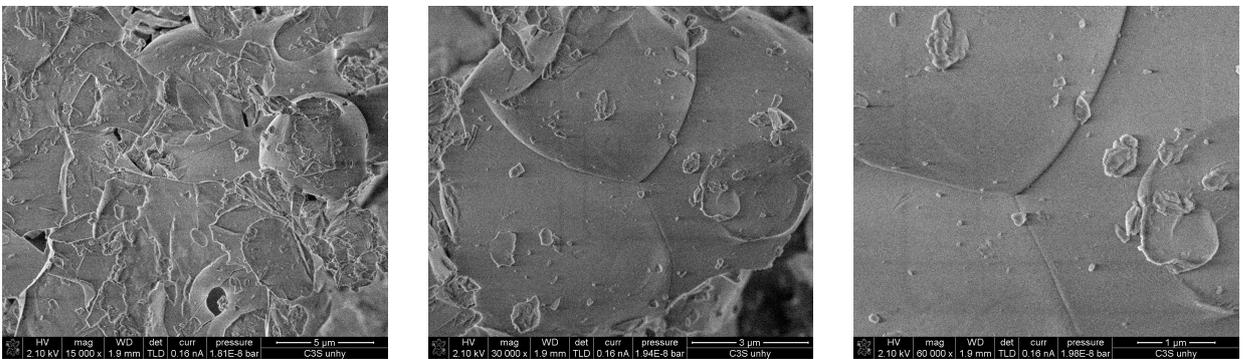


Abbildung 5.3.: REM-Aufnahmen des C_3S im unhydratisierten Zustand.

Calciumhydroxidlösung wurde durch Lösen von 1,3g Calciumhydroxid (p.A., MERCK, Deutschland) in 1000g deionisiertem Wasser und anschließender Stickstoff-Überdruckfiltration (Whatman Cellulose Filter, $0,45 \mu\text{m}$) gewonnen.

5.2.2. Methoden

Suspensions- und Pastenexperimente Die Suspensionsexperimente erfolgten bei einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 50. Eine Ultraschallbehandlung erfolgte einheitlich nach 10 Minuten vorhydratisieren. Anschließend wurde die Suspension im Becherglas unter ständigem Rühren

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

bei 300 U/min hydratisiert. Die Ultraschallamplitude betrug $43 \mu m$ und der volumenbezogene Energieeintrag 100 J/ml .

Die Pastenexperimente unterscheiden sich durch den deutlich höheren Feststoffgehalt von den Suspensionsexperimenten. Hierbei wurde Wasser und C_3S im Verhältnis 0,5 mit einem Spatel angemischt. Eine Beschallung bzw. manuelle Erwärmung erfolgte nach 10 Minuten Hydratation.

Abstoppen der Hydratation Zur Betrachtung einzelner Teilschritte der Hydratation, wurden die Proben zu verschiedenen Zeitpunkten abgestoppt. Sowohl die Suspensionen ($w/f = 50$) als auch die Pasten ($w/f = 0,5$) wurden mittels Lösungsmittelaustausch nach Abfiltrieren der wässrigen Lösung und zweimaliges Spülen mit Isopropanol sowie anschließender Filtration (N_2 -Überdruckfiltration, $0,45 \mu m$) abgestoppt. Anschließend wurde das so gewonnene Material bei $60 \text{ }^\circ C$ getrocknet und bis zur Analyse im evakuierten Exsikkator gelagert.

Elektrische Leitfähigkeit Um Lösungs- / Fällungsprozesse in den Lösungen und Suspensionen zu verfolgen, wurde die elektrische Leitfähigkeit mittels Leitfähigkeitselektrode (TetraCon 325, WTW, Deutschland) während der Hydratation aufgezeichnet.

Ionenkonzentrationen von Lösungen Die Ionenkonzentrationen von Lösungen wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3000, Horiba, Deutschland) ermittelt. Die Lösungen wurden vor der Messung mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters ($0,22 \mu m$) filtriert und mit circa $0,2 \text{ g } 0,5$ molarer HNO_3 angesäuert, um ein Ausfällen von Lösungsbestandteilen vor der Messung zu vermeiden. Die dadurch bedingte Verringerung der Ionenkonzentration wurde anschließend korrigiert.

Kalorimetrie Weiterhin wurde der Hydratationsverlauf der Pastenexperimente mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie aufgezeichnet (TrioCAL 7339, ToniTechnik, Deutschland). Abweichend von dem üblichen Anmischen im Kalorimeter, wurden die Proben außerhalb des Kalorimeters angemischt. Dazu wurde eine größere Menge C_3S mit der entsprechenden Menge destilliertem Wasser händisch angemischt. Nachdem die Paste homogen verrührt war, wurden die Proben geteilt. Die Referenzprobe wurde unmittelbar in ein Reagenzglas für das Kalorimeter gefüllt. Die Proben mit Ultraschall- oder Wärmebehandlung wurden nach dem Anmischen entsprechend behandelt. Nach Abschluss der Ultraschall- oder Wärmebehandlung wurden diese Proben in ein Reagenzglas gefüllt und im Kalorimeter plaziert. Dadurch können die ersten 30 Minuten nicht im der DCA dargestellt werden.

Thermoanalyse Die Bestimmung des Masseverlustes (TG) und des Wärmestroms (DSC) in Abhängigkeit der Temperatur ($25 - 1000^\circ C$) erfolgt bei einer Aufheizrate von 10 K/min in einem Platintiegel in Stickstoffatmosphäre mit einem Simultanthermoanalysator (STD Q600, TA Instruments, USA). Die Berechnung der Konzentration der relevanten Phasen erfolgte über die Ermittlung des Masseverlustes in Anlehnung an [132] bei folgenden Temperaturen:

- Calciumhydroxid $300 - 500^\circ C$

- Calciumcarbonat 550 - 650° C

Der Masseverlust wurde über das Verhältnis der Molmassen bestimmt, und sei exemplarische anhand von Calciumhydroxid hier dargestellt:

$$Ca(OH)_{2,TG} = TG_{Ca(OH)_2} * \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}}$$

Dabei steht $Ca(OH)_{2,TG}$ für den ermittelten Masseverlust mittels Thermogravimetrie und $M_{Ca(OH)_2}$ und M_{H_2O} für die jeweiligen Molmassen. Neben der Entwässerung von Calciumhydroxid (CH) und der Entsäuerung von Calciumcarbonat (Cc) findet im gesamten Temperaturbereich die Entwässerung der C-S-H Phasen statt. Jeder Masseverlust der nicht CH oder CC zugeordnet werden kann, wird dem C-S-H zugeschrieben.

Spezifische Oberfläche mittels Gasadsorptionsverfahren Die Hydratation von C_3S ist mit einer Zunahme der spezifischen Oberfläche durch die Bildung von C-S-H Phasen verbunden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren wurden die Pulverproben nach dem Abstoppen 180 Minuten bei 60°C im Vakuum entgast und anschließend mittels Gasadsorptionsverfahren (N_2 -BET) nach DIN ISO 9277 analysiert.

Rasterelektronenmikroskopie Für die Betrachtung der Mikrostruktur von C_3S (hydratisiert und unhydratisiert) kam ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (Nova NanoSEM 230, FEI, Niederlande) zum Einsatz. Die Analyse erfolgte über die Detektion von Sekundärelektronen durch einen TDL- (Trough the Length) Detektor unter Hochvakuumbedingungen (10^{-9} bar) bei niedrigen Beschleunigungsspannungen (i.d.R. 2 kV).

Wärmebehandlung Der Eintrag von Ultraschallenergie ist mit einer Erhöhung der Lösungs- bzw. Pastentemperatur verknüpft. Um den Einfluss der Wärme von dem des Ultraschalls abgrenzen zu können, wurden vereinzelt manuell erwärmte Proben in die Untersuchungen mit einbezogen. Diese wurden mit Hilfe eines Heißwasserbades zum Beginn der Hydratation auf eine Temperatur von 42 °C erwärmt. Analog einer Ultraschallbehandlung, die infolge des Energieeintrages am Anfang der Hydratation Wärme in die Suspensionen oder Pasten einträgt.

5.3. Ergebnisse

5.3.1. Einfluss von Ultraschall auf die Hydratation von C_3S -Suspensionen

In Abbildung 5.4 ist die elektrische Leitfähigkeit von C_3S -Suspensionen mit und ohne PUS-Behandlung in einer gesättigten Calciumhydroxidlösung dargestellt. In der unbeschallten Lösung (REF) bildet sich ein deutliches Plateau innerhalb der ersten 2 Stunden der Hydratation aus. Danach steigt die Leitfähigkeit kontinuierlich bis zum Erreichen eines Maximums. Dieser Peak markiert nach [56] den Punkt, an dem die Sättigungsgrenze für Portlandit erreicht wird und vermehrt Portlandit ausgefällt wird (im Folgenden: Portlanditpeak, CH-Peak). Nach dem

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

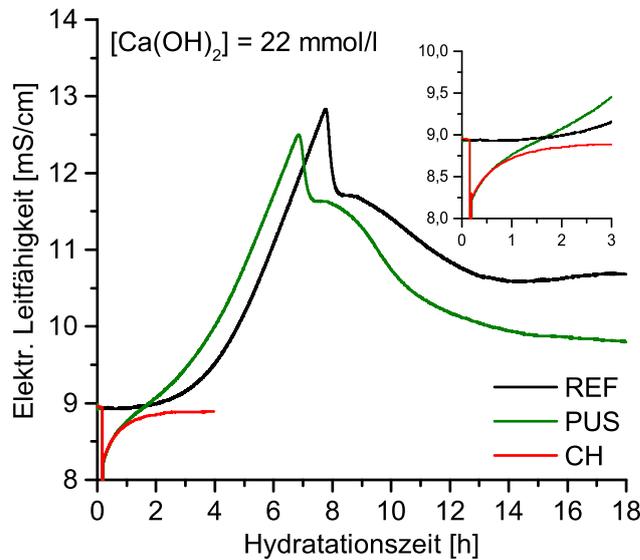


Abbildung 5.4.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer C_3S -Suspension in einer gesättigten CH-Lösung (22 mmol/l) bei einem w/f-Wert = 50 mit (PUS) und ohne (REF) Ultraschall. Die Beschallung erfolgt nach 10 Minuten Hydratation. Zusätzlich ist elektrische Leitfähigkeit einer beschallten Ausgangslösung ohne C_3S dargestellt (CH)

Maximum fällt die elektrische Leitfähigkeit unmittelbar ab und geht sukzessive in einen Gleichgewichtszustand über. Wie bereits in [1] gezeigt, ist eine beschleunigte Hydratation infolge der Beschallung zu erkennen.

In der beschallten C_3S -Suspension (PUS) kommt es direkt nach der Ultraschallanwendung zu einer Reduktion der Leitfähigkeit. Das kann entweder auf eine temperaturbedingte Ausfällung von Portlandit infolge der kurzzeitigen Erhöhung der Proben temperatur (42°C unmittelbar nach der Beschallung) oder auf einen frühen Einfluss auf die C_3S -Hydratation zurückzuführen sein. Um dies zu prüfen, wurde filtrierte CH-Lösung (ohne Bodenkörper, Ausgangslösung für C_3S -Experimente) gerührt und beschallt (CH, rote Linie). Es zeigt sich, dass der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der C_3S -Suspension und der CH-Lösung in den ersten 30 Minuten nahezu gleich ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit direkt nach der Beschallung vor allem auf Vorgänge in der CH-Lösung und weniger auf C_3S zurückzuführen ist.

In der beschallten Probe (PUS) kommt es, im Vergleich zur Referenzprobe, zu keiner sichtbaren Ausbildung eines Plateaus. Die Leitfähigkeit steigt nach Beschallung kontinuierlich und der Verlauf ist ab der 4. Stunde nahe parallel zur Referenzprobe.

Nach circa 1,5 Stunden gibt es einen Wendepunkt in der beschallten Lösung und die Leitfähigkeit steigt in der C_3S -Suspension, während sie in der CH-Lösung ein Plateau erreicht. Dieses Plateau entspricht dem Gleichgewicht der gesättigten CH-Lösung. Der Ausgangswert der Leitfähigkeit wird dabei nicht mehr erreicht. Das kann mit einer Karbonatisierung in Folge von Luftkontakt und Beschallung zusammenhängen.

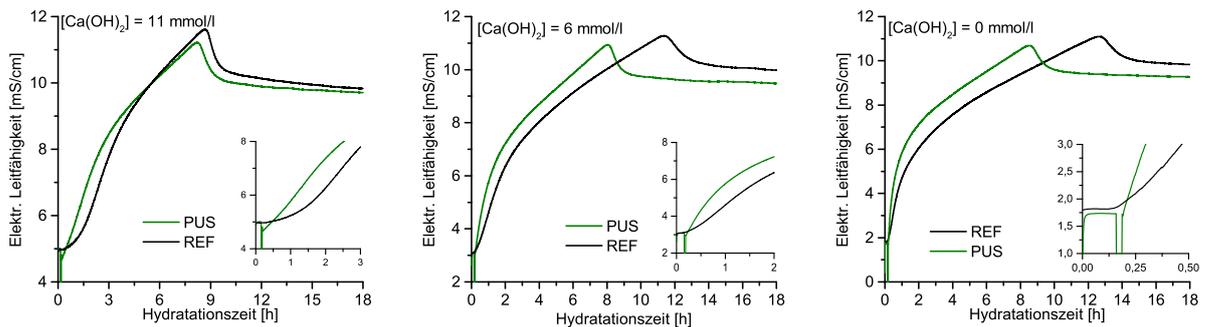


Abbildung 5.5.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von C_3S in einer teilgesättigten CH-Lösung bei 11 mmol/l, 6 mmol/l und 0 mmol/l (deion. Wasser) bei einem w/f-Wert = 50. Die Beschallung erfolgte einheitlich nach 10 Minuten Hydratation.

Die schnelle Fällung von Calciumhydroxid am CH-Peak wird nach circa 6,8 Stunden erreicht, eine Stunde vor der Referenzprobe. Dabei ist die elektrische Leitfähigkeit der C_3S -Suspension am CH-Peak geringer als in der Referenzprobe.

Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer C_3S -Suspension, die in einer CH-Lösung mit 11 mmol/l hydratisiert wurde, ist in Abbildung 5.5 (Links) dargestellt. Hierbei zeigt sich der Einfluss der Calciumhydroxidkonzentration der Startlösung auf die Hydratationskinetik. Im Vergleich zur gesättigten CH-Lösung als Startlösung, ist das Plateau der elektrischen Leitfähigkeit kürzer (von 1,5 Stunden auf 0,5 Stunden). Die elektrische Leitfähigkeit wird in der beschallten C_3S -Suspension, ebenso wie mit gesättigter CH-Lösung als Startmedium, direkt nach der Ultraschallanwendung reduziert, jedoch in geringerem Umfang. Unmittelbar nach Beschallung und der Reduktion der Leitfähigkeit, steigt die Leitfähigkeit ohne Ausbildung eines Plateaus. Der Abfall der elektrischen Leitfähigkeit durch schnelle Fällung von Calciumhydroxid wird im Vergleich zur gesättigten CH-Lösung als Startmedium später erreicht. Um 0,9 Stunden später in der unbeschallten C_3S -Suspension (von 7,8 auf 8,7 Stunden) und um 1,4 Stunden später in der beschallten Suspension bei reduzierter Peakhöhe der elektrischen Leitfähigkeit (von 6,8 auf 8,2 Stunden).

In Abbildung 5.5 (Mitte) ist der Verlauf der Leitfähigkeit einer C_3S -Suspension in einer Startlösung mit 6 mmol/l Calciumhydroxid dargestellt. Hierbei verkürzt sich das anfängliche Plateau im Vergleich zu der 11 und 22 mmol/l Lösung weiter auf circa 20 Minuten. Der Anstieg der Leitfähigkeit erfolgt weitestgehend analog der Startlösung mit 11 mmol/l Calciumhydroxid, jedoch tritt der Wendepunkt nach etwa 2 Stunden auf. Der Verlauf der Kurve bis zum Erreichen des CH-Peaks, ist im Vergleich zur Startlösung mit 11 mmol/l CH flacher ausgeprägt. Eine Beschallung dieser C_3S -Suspensionen, zeigt nur eine geringe Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit, verglichen mit den C_3S -Suspensionen mit 22- bzw. 11 mmol/l CH-Lösung. Nach Beschallung steigt die Leitfähigkeit unmittelbar ohne Ausbildung eines Plateaus. Der CH-Peak wird nach 8,0 Stunden und in der Referenzprobe (REF) nach 11,4 Stunden erreicht.

In Abbildung 5.5 (Rechts) ist die elektrische Leitfähigkeit einer C_3S -Suspension in entionisiertem Wasser dargestellt ($Ca(OH)_2 = 0$ mmol/l). Hierbei zeigt sich, wie bereits bei den portlandithal-

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

tigen Lösungen, ein früheres Auftreten des CH-Peaks bei der beschallten Probe nach 8,5 Stunden im Vergleich zur Referenzprobe (REF) mit 12,6 Stunden. Weiterhin ist der Anstieg der Leitfähigkeitskurve unmittelbar nach der Beschallung deutlich steiler. Auch in dieser Suspension wurde beobachtet, dass die elektrische Leitfähigkeit am CH-Peak nach Beschallung gegenüber der Referenz leicht reduziert ist.

Das Lösungsverhalten und die Keimbildung in C_3S -Lösungen wird stark von der Ca- Ionenkonzentration der Lösung beeinflusst (vgl. [25]). Daher wurde die Ca-Konzentration durch Verdünnung der Portlanditlösung schrittweise reduziert. Damit verändert sich der Verlauf der Leitfähigkeit sowie das Auftreten des Sättigungspunktes von Portlandit. In Abbildung 5.6 sind die

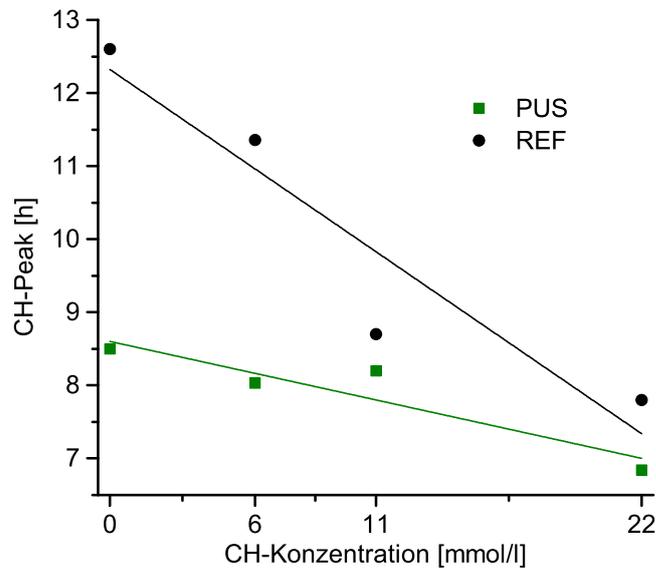


Abbildung 5.6.: Plot der Portlandit-Sättigung der Ausgangslösung gegen den Zeitpunkt des Erreichens des Portlanditpeaks für beschallte (PUS) und unbeschallte (REF) Suspension

Zeiten des Portlandit-Peaks gegen die Portlanditkonzentration der Ausgangslösung geplottet. Hierbei zeigt sich für die Referenzsuspension der Trend, dass der Portlandit-Peak mit steigender CH-Konzentration der Startlösung früher auftritt. Für die beschallten Proben zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wobei die Steigung der Regressionsgeraden deutlich geringer ist. Es zeigt sich ein zunehmend größerer Einfluss von Ultraschall in Suspensionen mit abnehmenden Calciumhydroxidkonzentrationen. In der Suspension ohne Portlanditlösung (nur deionisiertes Wasser), wird nach Beschallung die höchste Beschleunigung gegenüber der unbeschallten Suspension erreicht. Dies deutet darauf hin, dass die Wirkung von Ultraschall, zur Beschleunigung der Hydratation, mit abnehmender CH-Konzentration zunimmt.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit wurde die C_3S -Hydratation in gesättigter CH-Lösung im Hinblick auf die Ionenkonzentration untersucht, um weitere Einblicke in den Hydratationsverlauf zu erhalten. Der Verlauf der Konzentration von Calcium- und Siliciumionen während der Hydratation von C_3S in gesättigter Portlandit-Lösung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Hierbei weist der Verlauf der Ca-Ionenkonzentration der beschallten Lösung im Vergleich zur Referenzlösung

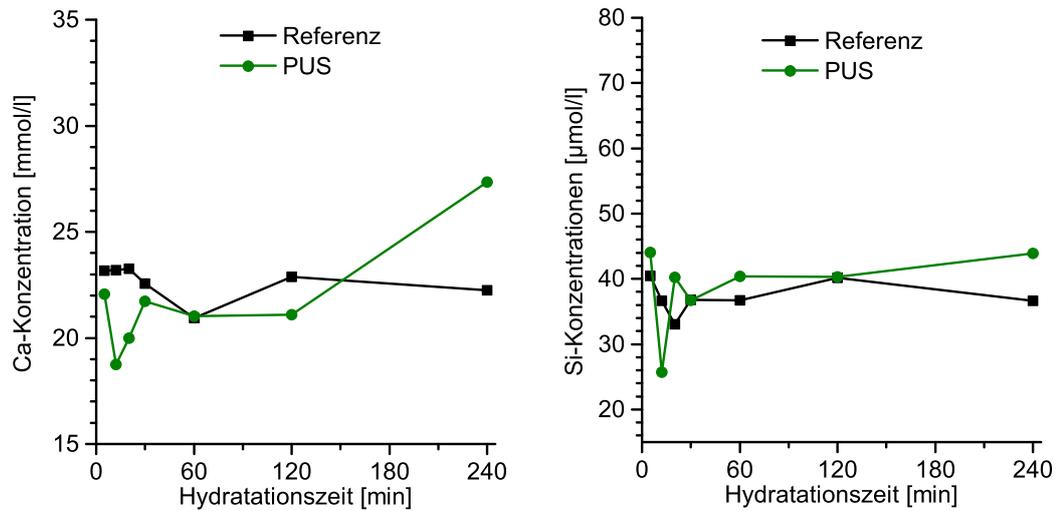


Abbildung 5.7.: Verlauf der Ionenkonzentration der ersten 240 Minuten von C_3S in einer gesättigten CH-Lösung (22 mmol/l) bei einem w/f-Wert = 50. Die Beschallung erfolgt nach 10 Minuten Hydratation.

in den ersten 30 Minuten ein Minimum auf, was sich zeitlich mit dem vorher beschriebenen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit überlagert. Der Verlauf der Si-Konzentration weist im gleichen Zeitraum (unmittelbar nach der Beschallung) ebenfalls ein Minimum auf. Die Reduktion von Ca- und Si-Ionen in der Lösung deutet auf eine Fällung von C-S-H Phasen hin. Der weitere Verlauf der Ca-Ionenkonzentration über den betrachteten Zeitraum, zeigt nach 120 Minuten steigende Ca-Ionenkonzentrationen, was mit einer verstärkten Lösung von C_3S im Einklang steht. Diese Beobachtungen decken sich mit den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 5.4). Hierbei wurde ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ab 120 Minuten beobachtet, die mit einer Zunahme der Ca-Konzentration korreliert [25].

Untersuchung der festen Phase von C_3S -Suspensionen

Spezifische Oberfläche

Um den Verlauf der Hydratation genauer betrachten zu können, wurde der Feststoff der Hydratation von C_3S in $Ca(OH)_2$ -Lösung analysiert. In Abbildung 5.8 ist die Entwicklung der spezifischen Oberfläche des Feststoffs der C_3S -Suspensionen dargestellt. Hierbei zeigt sich eine deutliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche infolge einer Ultraschallbehandlung. Unmittelbar nach der Beschallung (15 min) ist die spezifische Oberfläche gegenüber der unbeschallten Referenz um den Faktor 2 erhöht (von $0,42 \text{ cm}^2/\text{g}$ (REF) auf $0,87 \text{ cm}^2/\text{g}$ (PUS)). Das bedeutet, dass es infolge der Ultraschallbehandlung zur Fällung von Hydratphasen kommt, die im weiteren Verlauf der Hydratation als Wachstumsplätze dienen können. Mit fortschreitender Hydratation, erhöht sich die spezifische Oberfläche der beschallten Suspension gegenüber der Referenz deutlich. Nach 4 bzw. 6 Stunden erreicht die Steigerung der spezifischen Oberfläche

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

nach PUS-Behandlung ihr Maximum. Nach 4 Stunden steigt die BET-Oberfläche von $1,3 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Referenz) auf $3,9 \text{ cm}^2/\text{g}$ (PUS) an, was einer Verdreifachung entspricht. Nach 6 Stunden ist die BET-Oberfläche nach Beschallung noch um den Faktor 1,6 gegenüber der Referenz erhöht (Referenz = $3,5 \text{ cm}^2/\text{g}$ und PUS = $5,7 \text{ cm}^2/\text{g}$). Nach 24 Stunden gleichen sich die Werte zunehmend an, was den Beobachtungen der Betonuntersuchungen (Kapitel 5) entspricht.

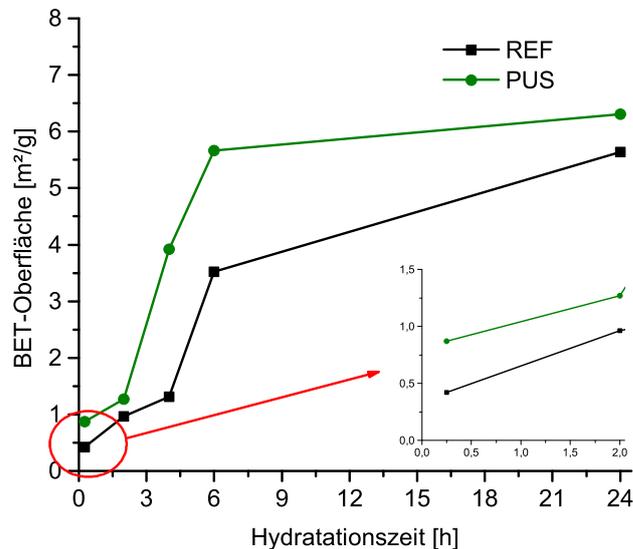


Abbildung 5.8.: Entwicklung der spezifischen Oberfläche (N_2 -BET) von C_3S -Suspensionen hydratisiert in gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung.

Phasenbestand

In Abbildung 5.9 sind die Phasengehalte von unbehandelten (Referenz), beschallten (PUS) und kurzzeitig erwärmten Proben (Wärmebehandlung) über die ersten 240 min Hydratation dargestellt. Es zeigt sich durch die Anwendung von Ultraschall (PUS) ein verstärktes Phasenwachstum. Hierbei liegt der Gehalt an Portlandit nach 240 Minuten bei 0,9% (Referenz), 1,9% (PUS) und 1,3% (Wärmebehandlung). Der rechnerische Gehalt an C-S-H beträgt zum gleichen Zeitpunkt 2,2% (Referenz), 3,7% (PUS) sowie 2,5% (Wärmebehandlung). Gegenüber der unbeschallten Referenz weist eine Ultraschallbehandlung deutlich gesteigerte Konzentrationen an CH und C-S-H auf. Eine kurzzeitige Wärmebehandlung der Suspension führt tendenziell zu leicht erhöhten Gehalten an CH und C-S-H.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der unmittelbar nach der Beschallung vorliegende Zustand der Suspension zum verstärkten Phasenwachstum führt. Die C_3S -Suspension in gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung zeigt unmittelbar nach der Beschallung ein deutliches Minimum im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Ionenkonzentration, welches sich in den folgenden 30 Minuten wieder abbaut. Hierbei wurde eine temperaturbedingte Fällung von Portlandit vermutet, da die Löslichkeit von Portlandit mit steigender Temperatur abnimmt. Im Gegensatz dazu steht der Verlauf der Ionenkonzentration der Lösung. Diese zeigte unmittelbar nach der Beschallung auch eine Reduktion der Si-Ionenkonzentration. Dies deutet auf eine Bildung von C-S-H Phasen

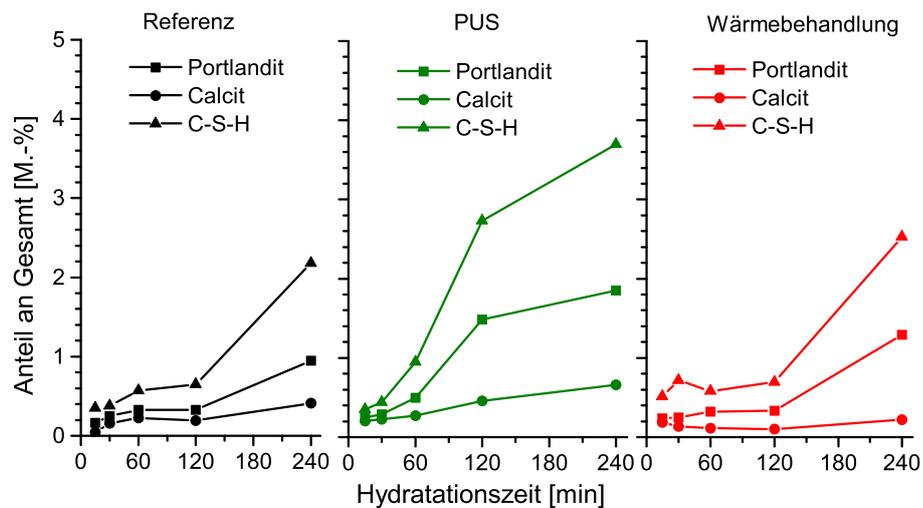


Abbildung 5.9.: Mittels Thermogravimetrie ermittelte Entwicklung der Phasenkonzentration während der Hydratation von C_3S in 22 mmol/l CH-Lösung bei einem w/f-Wert = 50.

infolge der Ultraschallanwendung hin.

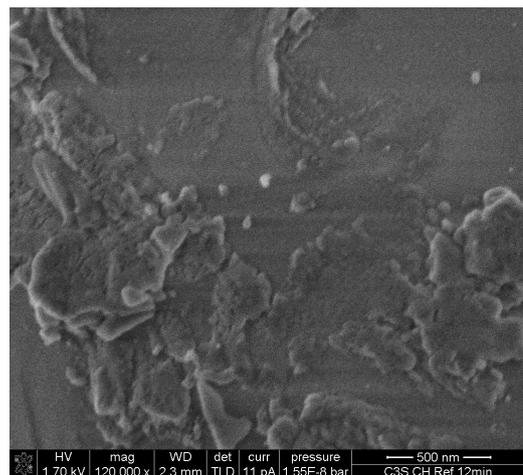
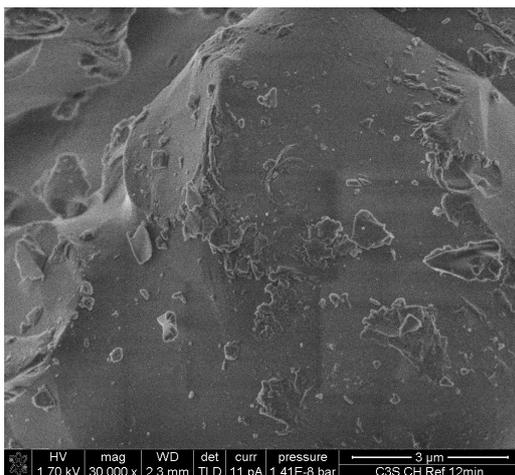


Abbildung 5.10.: Mikrogefüge von hydratisiertem C_3S abgebildet mit Sekundärelektronen im REM nach 12 Minuten Hydratation ohne Ultraschall. Hierbei lassen sich noch keine Anzeichen für Hydratation erkennen.

Rasterelektronenmikroskopie

Um Veränderung auf der Oberfläche des C_3S unmittelbar nach der Ultraschallbehandlung zu ermitteln, wurde das Mikrogefüge von 12 Minuten hydratisierten C_3S in $Ca(OH)_2$ -Lösung mittels Rasterelektronenmikroskopie ausgewertet. In Abbildung 5.10 ist die unbeschaltete Referenz der Probe dargestellt. Hierbei konnten keine deutlichen Änderungen auf der Oberfläche gegenüber der unhydratisierten Probe (vgl. Abbildung 5.3) beobachtet werden. In Abbildung 5.11 sind dem gegenüber die beschalteten Proben nach 12 Minuten Hydratation dargestellt. Die Ul-

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

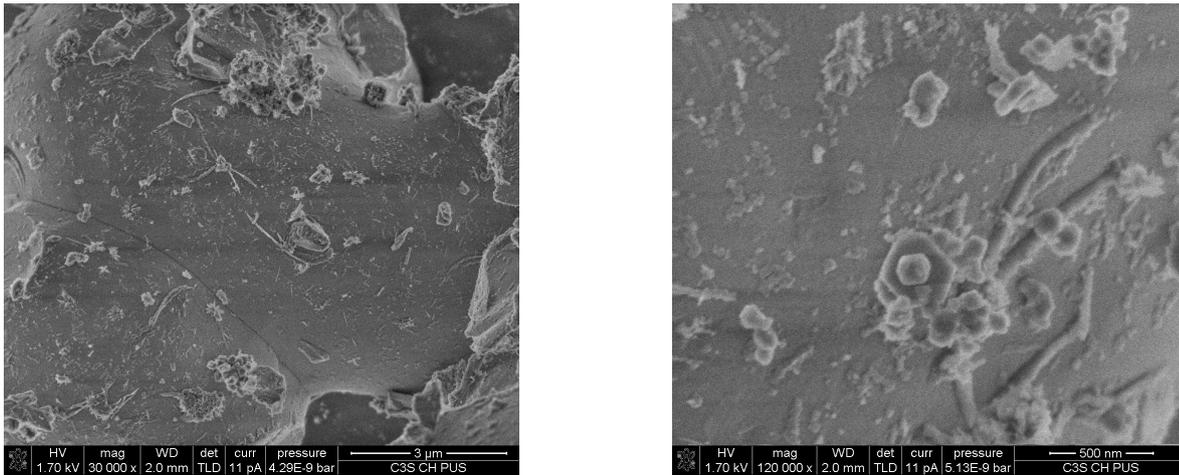


Abbildung 5.11.: Mikrogefüge von hydratisiertem C_3S abgebildet mit Sekundärelektronen im REM nach 12 Minuten Hydratation mit Ultraschall. Links im Bild lassen sich erste C-S-H Phasen in Form kleiner Nadeln erkennen, während rechts im Bild bereits hexagonale Portlandstrukturen zu erkennen sind.

traschallbehandlung erfolgte nach 10 Minuten Hydratation. Hierbei sind auf der Oberfläche des C_3S erste Hydratphasen zu erkennen. Das zeigt, dass infolge der Ultraschallanwendung C-S-H Keime bzw. Phasen gebildet werden können, die auch nach Abschluss der Ultraschallbehandlung stabil bleiben und auf der Oberfläche des C_3S aufwachsen. Zusätzlich zu der Analyse des Mikrogefüges, wurde der Feststoff der C_3S -Suspension nach 15 Minuten Hydratation mittels Thermoanalyse analysiert. Die Ultraschallbehandlung erfolgte nach 10 Minuten. In Abbildung

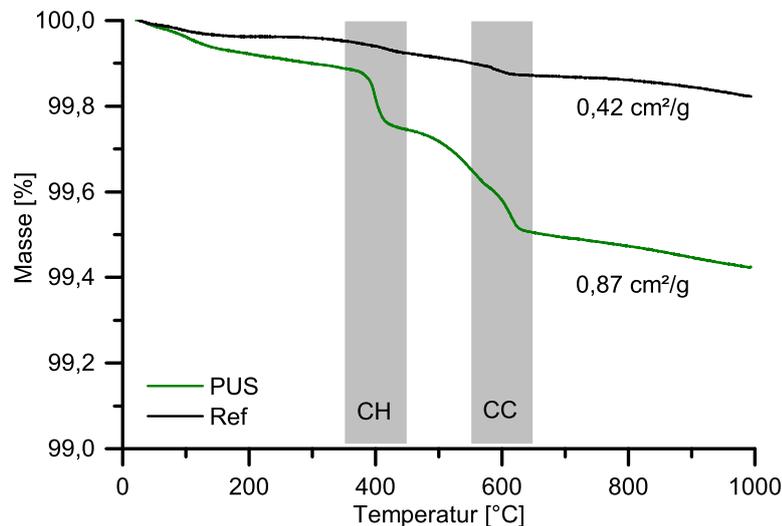


Abbildung 5.12.: Plot des Masseverlustes gegenüber der Temperatur (TG) für eine 15 Minuten in $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierte C_3S -Probe mit und ohne Ultraschall (PUS).

5.12 ist der thermogravimetrische Verlauf des Feststoffs einer 15 Minuten hydratisierten C_3S -Suspension in gesättigter CH-Lösung dargestellt. Hierbei ist für die unbeschallte Referenzprobe

(Ref) keine Hydratphasenbildung zu erkennen. Die nach 10 Minuten beschallte C_3S -Suspension (PUS), weist hingegen einen deutlichen Masseverlust auf, der zum Teil auf eine Portlanditfällung (CH, 350 - 450°C) und eine auf Karbonatisierung des Portlandits zurückzuführende Calciumcarbonatbildung (Cc, 550 - 650°C) hindeutet. Darüber hinaus ist ein kontinuierlicher Masseverlust über den gesamten Temperaturbereich zu erkennen, der auf eine Bildung von C-S-H Phasen hindeutet. Die zusätzliche Ermittlung der spezifischen Oberfläche nach dem N_2 -BET-Verfahren ergab für die Referenzprobe eine spezifische Oberfläche von 0,42 cm^2/g und 0,87 cm^2/g für die beschallte Probe. Das entspricht einer Verdopplung der spezifischen Oberfläche (vgl. Abbildung 5.8).

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

5.3.2. Untersuchungen in Pasten

Für eine praxisnahe Betrachtung des Einflusses von PUS, ist die Untersuchungen von Suspensionen mit höheren Feststoffkonzentrationen notwendig. Dazu wurde C_3S mit deionisiertem Wasser im w/f-Verhältnis = 0,50 gemischt und hydratisiert. Der Hydratationsverlauf wurde mittels Messung der elektrischen Leitfähigkeit und isothermer Wärmeleitungs kalorimetrie verfolgt. In

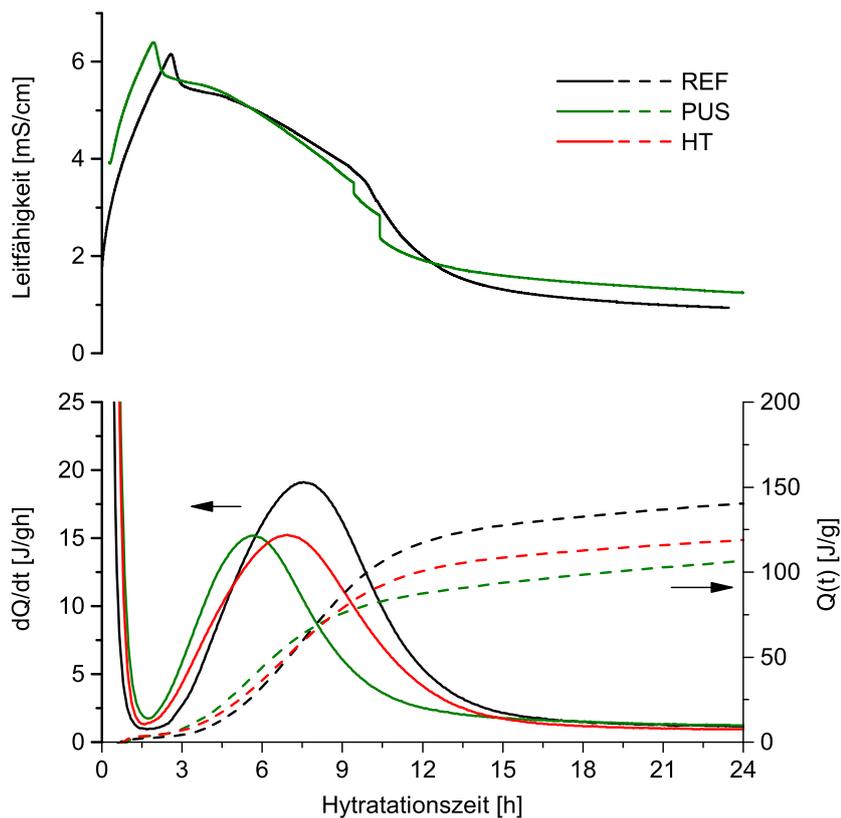


Abbildung 5.13.: Oben: Elektrische Leitfähigkeit der unbeschallten (REF) und beschallten (PUS) Paste). Unten: Wärmefreisetzung einer C_3S -Paste mit w/f-Verhältnis = 0,50 (PUS = Ultraschall, HT = kurzzeitige Erwärmung, Ref = unbehandelte Referenzprobe). Die gestrichelten Linien stellen die Gesamtwärme Q_t dar. Durch die Behandlung der Proben mit Wärme oder Ultraschall lag die Pastentemperatur über 25 °C. Um den Fehler zu kompensieren, dass Wärme gemessen wird, die in die Probe eingebracht wurde, wurde $Q_{t,1h} = 0$ gesetzt. Wärme, die vor einer Stunde abgegeben wurde, ist in der Q_t -Kurve nicht enthalten. Die Kurven sind der Mittelwert zweier Messungen.

Abbildung 5.13 ist der Verlauf der Wärmefreisetzung (unten) und der Leitfähigkeit (oben) der unbehandelten Referenzprobe, der beschallten (PUS) und der wärmebehandelten Probe (HT) dargestellt. Im Gegensatz zu den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Suspensionen, bildet sich in den Pastenexperimenten kein anfängliches Plateau aus. Der prinzipielle Verlauf ist mit den Suspensionsexperimenten vergleichbar. Auch hier führt die Anwendung von Ultraschall zu einem früheren Auftreten des CH-Peaks (ca. 40 Minuten). Die Messung der Wärmefreisetzung zeigt für die beschallte und die kurzzeitig erwärmte Probe einen deutlich veränderten Verlauf der Wärmefreisetzung über die Zeit. Im Vergleich zur Referenz tritt der Hauptpeak der Wär-

mefreisetzung bei Wärmebehandlung geringfügig früher auf ($\Delta_{t,Wärme} \approx 35$ Minuten). Eine Ultraschall-Behandlung der C_3S -Paste führt dagegen zu einer Verkürzung von $\Delta_{t,PUS} \approx 120$ Minuten. Ebenso ist die Induktionsphase der Proben mit Wärme und Ultraschall gegenüber der Referenzprobe verkürzt. Besonders auffällig ist die Peakhöhe in der Hauptphase der Hydratation der beschallten und manuell erwärmten Probe. Diese ist gegenüber der Referenz deutlich reduziert. Eine Wiederholungsmessung ergab einen identischen Verlauf. Die abgebildeten Kurven stellen den Mittelwert aus beiden Messungen dar.

Neben der reduzierten Höhe des Hauptpeaks der Wärmefreisetzungsrates (dQ/dt) ist die gemessene Gesamtwärme (Q_t) ebenfalls deutlich gegenüber der unbeschallten Referenz reduziert. Durch die Erwärmung der Probe auf circa 40°C infolge der Ultraschallbehandlung bzw. einer manuellen Erwärmung, wurde der Verlauf der Gesamtwärmeentwicklung bei einer Stunde gleich Null gesetzt. Damit konnte der Einfluss von extern eingebrachter Wärme durch Ultraschall oder Erwärmung auf die ermittelte Gesamtwärme ausgeschlossen werden.

Der Hauptpeak wird für die unbeschallte Probe nach 7,5 Stunden erreicht. Die beschallte Probe erreicht diesen Punkt circa 2 Stunden früher mit einer deutlich reduzierten Peakhöhe.

Um eine quantitative Aussage zur den einzelnen Hydratationsstadien vorzunehmen, wurde zu

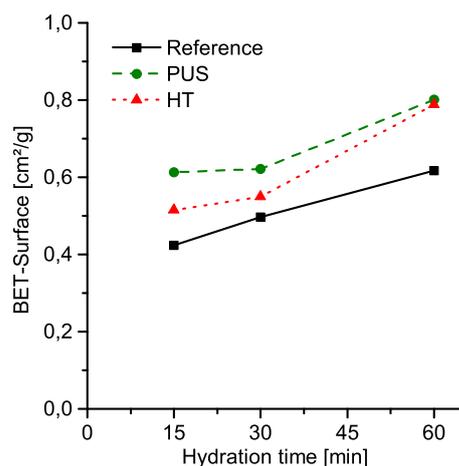


Abbildung 5.14.: Spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation einer C_3S -Paste zwischen 15 Minuten und 60 Stunden

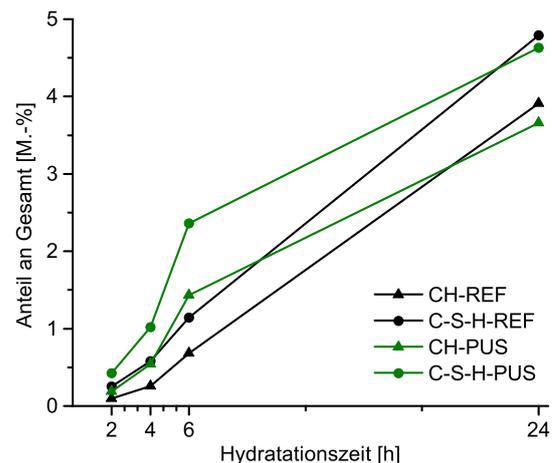


Abbildung 5.15.: Phasengehalte rechnerisch ermittelt aus der Thermoanalyse zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation einer C_3S -Paste zwischen 15 Minuten und 24 Stunden

den relevanten Zeitpunkten nach 2, 4, 6 und 24 Stunden die spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren und die Phasengehalte mittels Thermoanalyse ermittelt. In Abbildung 5.14, ist die Entwicklung der spezifischen Oberfläche (BET) der Proben in den ersten 60 Minuten Hydratation dargestellt. Hierbei zeigt sich gegenüber der unbeschallten Referenz (REF), dass die spezifische Oberfläche unmittelbar nach der Beschallung (15 min) um ca. 45 % erhöht ist (von $0,4 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Ref) auf $0,6 \text{ cm}^2/\text{g}$ (PUS)). Dieser Unterschied deutet auf einen deutlich erhöhten Anteil an Hydratphasen (v.a. C-S-H) hin. Eine kurzzeitige Wärmebehandlung der C_3S -Paste führt zu einer ca. 25 %-igen Erhöhung der spezifischen Oberfläche unmittelbar nach dem Wär-

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

meeintrag (15 min) gegenüber der unbehandelten Referenz (von 0,4 (Ref) auf $0,5 \text{ cm}^2/\text{g}$ (HT)). Die weitere Entwicklung der spezifischen Oberfläche verläuft bei allen 3 dargestellten Proben nahezu parallel.

Die zugehörigen Phasengehalte (C-S-H und Portlandit) für die beschallte und unbeschallte Pas-

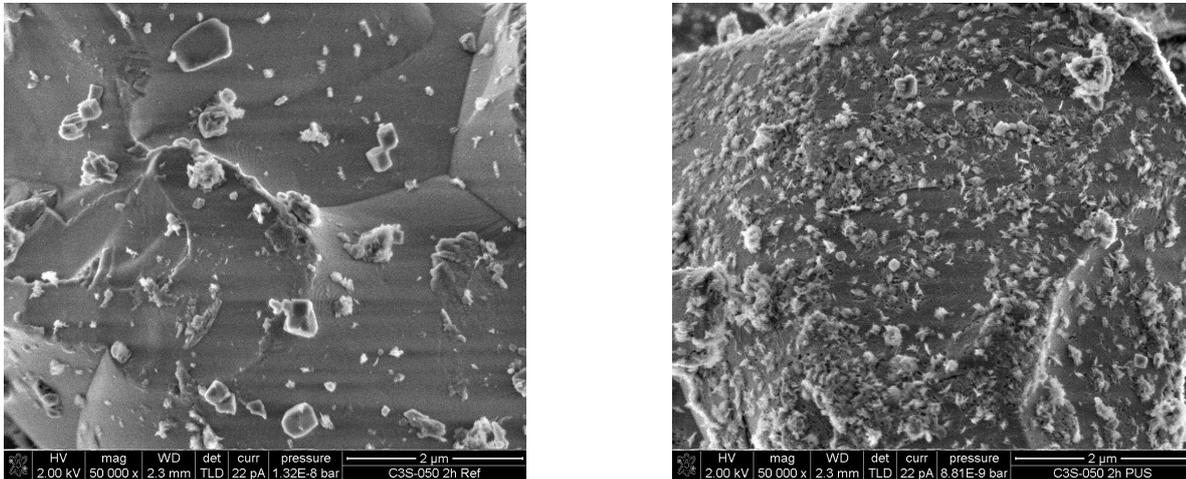


Abbildung 5.16.: Mikrogefüge von hydratisiertem C_3S ($w/f = 0,50$) abgebildet mit Sekundärelektronen im REM nach 2 Stunden Hydratation für die Referenzprobe (links) und die beschallte Probe (rechts).

te zu den jeweiligen Zeitpunkten, sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Dabei wurde besonders im Zeitraum zwischen 2 und 6 Stunden ein deutlicher höherer Gehalt an C-S-H ermittelt. Dieser lag nach 2 Stunden Hydratation in der Referenz-Paste bei 0,8% und im beschallten System bereits bei 1,3%. Nach 4 und 6 Stunden wies die Referenzprobe je 1,8 und 2,0% C-S-H auf. In der beschallten Paste wurden hier 3,2 und 7,5% ermittelt. Das entspricht einer Steigerung der C-S-H Phasen Konzentration nach 6 Stunden von 375%. Nach 24 Stunden gleichen sich beide Proben mit 15,1 (REF) und 14,6% an.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde das Mikrogefüge zu den gleichen Zeitpunkten (2,4 und 6 Stunden) visuell untersucht. In Abbildung 5.16 ist das Mikrogefüge nach 2 Stunden Hydratation dargestellt. Beide Proben befinden sich in der Mitte bzw. am Ende der dormanten Periode. Links in der Abbildung ist die unbeschallte Referenz dargestellt.

Hierbei sind nach 2 Stunden nur vereinzelt kleinere C-S-H-Phasencluster und somit kein deutlicher Reaktionsfortschritt zu erkennen. In der gleichen Abbildung rechts ist die beschallte C_3S -Paste nach 2 Stunden Hydratation dargestellt. Hierbei sind im Gegensatz zur unbeschallten Referenz deutlich mehr Cluster von C-S-H Phasen sowie Wachstumsplätze zu sehen. Die vorhandenen C-S-H Phasen erscheinen über die gesamte C_3S -Oberfläche homogen verteilt. Die durchschnittliche Länge der C-S-H Phasen beträgt zwischen 70 und 115 nm. Während in der unbeschallten Referenz nur vereinzelt größere Cluster zu erkennen sind, liegen die vorhandenen C-S-H Phasen im beschallten System einheitlich verteilt mit wesentlich geringeren Clustergrößen vor.

In Abbildung 5.17 ist das Mikrogefüge von 4 Stunden hydratisiertem C_3S ($w/f = 0,50$) für die

Referenzpaste (links) sowie die beschallte Paste (rechts) dargestellt. Nach 4 Stunden Hydratation, sind in der unbeschallten Paste vereinzelt deutliche Cluster von C-S-H Phasen zu erkennen. Ein Großteil der C_3S -Oberfläche ist unbedeckt. Neben den C-S-H-Clustern sind zusätzliche deutliche Anlösestrukturen (sog. Etch-Pits) zu erkennen. Die durchschnittliche C-S-H-Phasengrößen liegt zwischen 110 - 180 nm, welche jedoch fast ausschließlich in größeren isolierten Agglomeraten vorliegen.

In der beschallten Paste, rechts in Abbildung 5.17, liegt eine deutlich feinere C-S-H Phasenstruktur vor. Größere C-S-H Cluster, wie sie in der Referenzpaste links im Bild zu sehen sind, konnten nur vereinzelt beobachtet werden. Die gesamte Oberfläche des C_3S ist mit Hydratphasen bedeckt, wobei die durchschnittliche C-S-H Phasenlänge circa 120 - 160 nm beträgt. Die C-S-H Phasen sind zu dieser Zeit bereits zu einem dichten Netzwerk, verteilt über die gesamte Oberfläche, auf der C_3S -Oberfläche aufgewachsen.

Dies könnte den bereits nach 4 Stunden abflachenden Haupthydratationspeaks in dem Verlauf der Wärmefreisetzung erklären. Da die Oberfläche des C_3S zu dieser Zeit schon nahezu vollständig mit einem feinen c-S-H Netzwerk bedeckt ist, wird das weitere Inlösengehen von Ionen gebremst. Die weitere Hydratation erfolgt diffusionskontrolliert.

Das Mikrogefüge der jeweiligen Pasten nach 6 Stunden Hydratation, ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Links im Bild ist die unbeschallte Referenz mit einem dichten Saum aus C-S-H Phasen zu sehen. Die C_3S -Oberfläche weist noch einige freie Flächen mit deutlicher Ausbildung von Etch-Pits auf. Die bereits vorhandenen C-S-H Cluster sind zu größeren Agglomeraten angewachsen. Die durchschnittliche Länge der C-S-H Phasen beträgt circa 220 - 280 nm. Neben den C-S-H Phasen sind auch Portlanditkristalle vorhanden (nicht dargestellt).

In der beschallten Probe, rechts in Abbildung 5.18, ist ein dichter Saum aus C-S-H Phasen zu erkennen. Die gesamte Oberfläche des C_3S ist bedeckt. Die C-S-H Phasen erreichen Längen bis

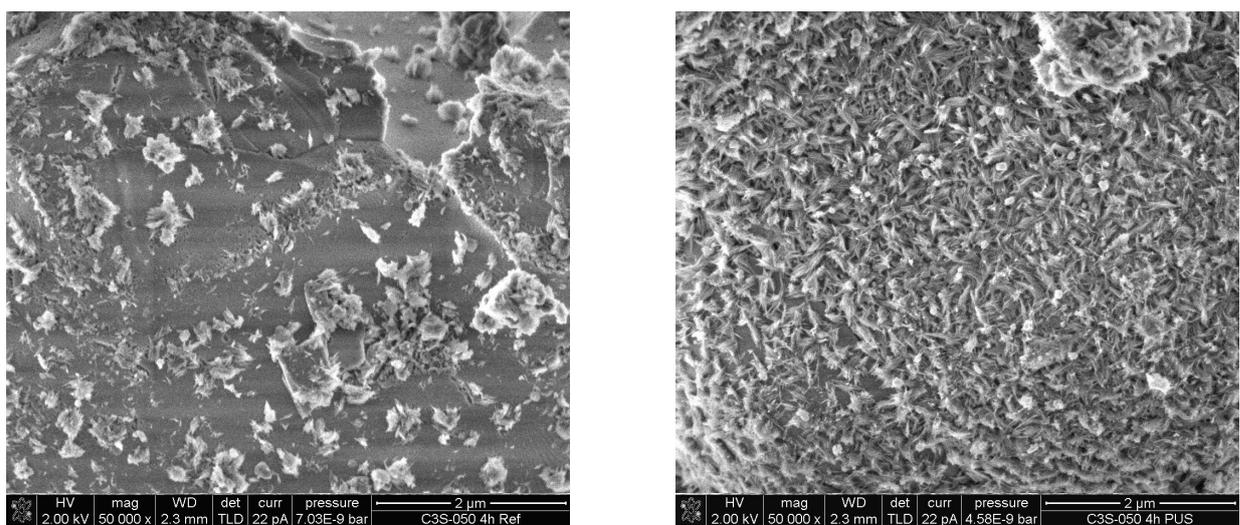


Abbildung 5.17.: Mikrogefüge von hydratisiertem C_3S ($w/f = 0,50$) abgebildet mit Sekundärelektronen im REM nach 4 Stunden Hydratation für die Referenzprobe (links) und die beschallte Probe (rechts).

5. Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation

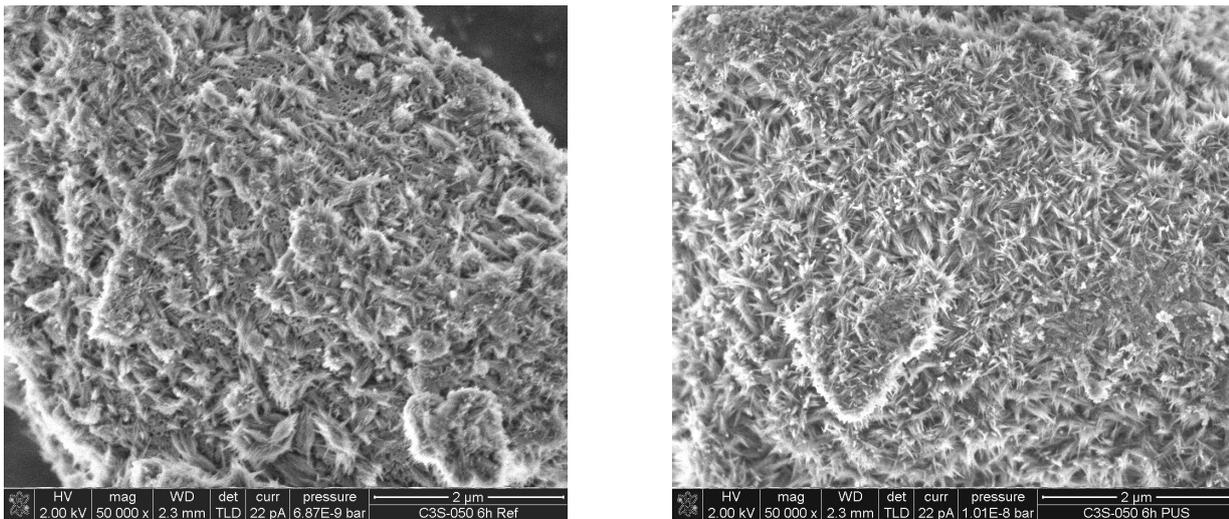


Abbildung 5.18.: Mikrogefüge von hydratisiertem C_3S ($w/f = 0,50$) abgebildet mit Sekundärelektronen im REM nach 6 Stunden Hydratation für die Referenzprobe (links) und die beschallte Probe (rechts).

400 nm und liegen gleichmäßig verteilt in der betrachteten Probe vor. Im Gegensatz zu unbeschallten Referenzprobe, sind die C-S-H Phasen nach Beschallung sehr homogen verteilt und unterscheiden sich nur geringfügig in Größe und Habitus. Größere Cluster bzw. Agglomerate wurden nur vereinzelt beobachtet.

5.4. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschall auf die C_3S -Hydratation in Lösungen und Pasten zeigen gegenüber dem Stand der Technik:

- Es liegt eine starke Abhängigkeit der beschleunigenden Wirkung von Ultraschall von der Calciumhydroxidkonzentration der C_3S -Lösung vor. Hierbei kann ein deutlicher Trend identifiziert werden, dass die beschleunigende Wirkung von Ultraschall mit abnehmender $Ca(OH)_2$ -konzentration zunimmt.
- Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie, Analyse der spezifischen Oberfläche (BET) und Thermoanalyse zeigen, dass bereits unmittelbar nach der Beschallung in Suspensionen ein höherer Gehalt an C-S-H-Phasen und Portlandit vorliegt. Eine Ultraschallbehandlung begünstigt somit die Bildung von C-S-H Phasen.
- Der weitere Hydratationsverlauf von beschallten C_3S -Suspensionen zeichnet sich durch eine wesentlich feinere und homogen verteilte C-S-H Phasenstruktur aus. Im Vergleich zum unbeschallten Referenzsystem, ist die C_3S -Oberfläche schnell vollständig bedeckt, was zu einem früheren Auftreten der maximalen Wärmefreisetzungsrate führt.
- Die Bildung von Hydratphasen sowie die Entwicklung der spezifischen Oberfläche, ist zwischen 1 und 24 Stunden Hydratation beschleunigt. Zwischen 4 und 6 Stunden ist die

C-S-H- und Portlanditmenge sowie die spezifische Oberfläche gegenüber der unbeschallten Referenz deutlich erhöht.

- Als Ursache der beschleunigten Hydratation wird davon ausgegangen, dass die Ultraschallbehandlung die Bildung und das Wachstum von C-S-H Phasen begünstigt. Diese weisen eine geringere Größe auf und die Oberfläche des C_3S ist schnell vollständig bedeckt.

6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen

6.1. Einführung

In diesem Kapitel werden weiterführende Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit und Erhärtung von Zementsuspensionen beschrieben. Die Anwendung von Ultraschall zur Herstellung von Beton erfordert ein zweistufiges bzw. hybrides Mischen des Betons. Das heißt, dass die reaktiven Komponenten Wasser, Zement und eventuelle Zusatzmittel separat vorgemischt werden und anschließend in einer weiteren Mischstufe, z.B. dem Betonmischer, mit der Gesteinskörnung vermengt werden. Die Zielstellung dieses Kapitels ist die Analyse des Einflusses von Ultraschall auf Zementsuspensionen aus betontechnologischer Sicht.

Beton ist, wie bereits beschrieben, ein 3- bis 5-Stoff-System. Betrachtet man den Zementleim bzw. die spätere Zementsteinmatrix als Einheit, besteht Beton aus Gesteinskörnung (als idealerweise nicht reaktiven Teil) und einer Zement-Wasser-Zusatzmittelmatrix (als reaktiven Teil). Der Einsatz von Ultraschall im Betonmischer erscheint aus energetischer Sicht, wegen dem hohen Anteil an Gesteinskörnung, nicht sinnvoll. Eine Beschallung erfolgt deshalb nur auf das Zement-Wasser-(Zusatzmittel)-System. Da der Zementleim die Eigenschaften des Beton maßgeblich beeinflusst, wurde in den folgenden Untersuchungen ausschließlich der Zementleim untersucht.

6.1.1. Offene Fragen aus den Voruntersuchungen

Zentrale Frage bei der Anwendung von Ultraschall zur Betonherstellung ist der Einfluss auf die Verarbeitbarkeit, die Festigkeitsentwicklung und die praktische Einbindung der Technologie in die Betonproduktion. Mit Fokus auf die Verarbeitbarkeit wurden bisher 2 verschiedene Zemente mit und ohne Fließmittel auf ihre Verarbeitungseigenschaften hin untersucht. In Abbildung 6.1 sind die wesentlichen Ergebnisse der Konsistenzuntersuchungen von *Peters* in [1] dargestellt. Dabei zeigt sich für die betrachteten Zemente CEM I 42,5 R und CEM I 42,5 N-NA infolge der Beschallung eine Steigerung des Ausbreitmaßes an Zementsuspensionen¹. Sowohl für alkalireichen als auch für den alkalireduzierten Portlandzement wurde, unabhängig davon ob Fließmittel eingesetzt wurde, eine Verflüssigung festgestellt. Die Verflüssigung der Zementsuspension durch Ultraschall hatte in den durchgeführten Untersuchungen vergleichbaren Effekt wie eine Fließmitteldosierung von 0,05% Feststoff v. Z.

Vereinzelte kam es infolge einer Beschallung von fließmittelhaltigen Zementsuspensionen zu einer Reduktion des Ausbreitmaßes, was sich in den Voruntersuchungen auf niedrige w/z-Werte (rund 0,40) beschränkte. Es konnte gleichzeitig gezeigt werden, dass Ultraschall keine Zerstörung der Polymerstruktur der Fließmittel hervorruft. In den genannten Untersuchungen wurde ein fester

¹Ermittlung des Ausbreitmaßes in Anlehnung an DIN 1015-3

6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen

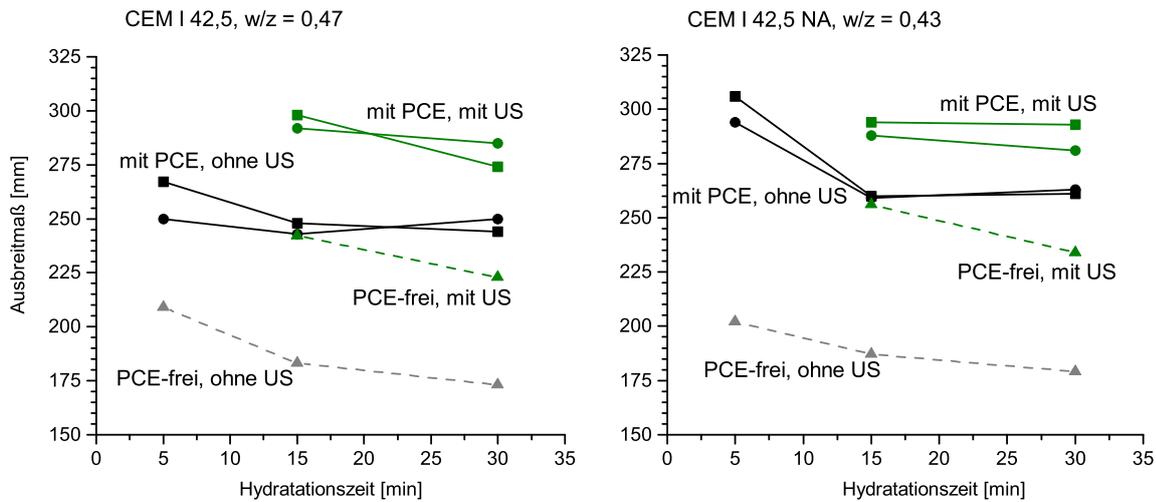


Abbildung 6.1.: Ausbreitmaß Zementsuspension mit und ohne Ultraschallbehandlung. Zur Erzielung der gleichen Ausgangskonsistenz wurden der w/z-Wert für die Variante mit CEM I 42,5 mit 0,47 und die Variante mit CEM I 42,5 NA mit 0,43 gewählt. Die gestrichelten Linien entsprechen dabei der fließmittelfreien Variante mit (grün) und ohne Ultraschall (grau). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Zementsuspensionen mit zwei verschiedenen PCE-Fließmitteln (0,05% Feststoff v. Z.) ■ entspricht dabei einen nicht-kommerziellen Produkt Typ PCE (1.Generation) und ● einen kommerziellen Produkt (BASF ACE 30, PCE 2. Generation)

Energieeintrag von 75 Ws/ml gewählt. Eine genaue Ursache der punktuellen Verringerung des Ausbreitmaßes wurde bisher nicht identifiziert.

Aus den bisher durchgeführten Untersuchungen ergeben sich folgende zentrale Fragestellungen:

- Welchen Einfluss hat eine Variation des Ultraschallenergieeintrages auf die Eigenschaften einer Zementsuspension?

Da die Erzeugung von Ultraschall mit Energiekosten verbunden ist, ist eine für die industrielle Betonproduktion relevante Frage der wirtschaftliche Energieeinsatz und die Auswirkungen auf die Eigenschaften der Zementsuspension.

- Wie wirken sich unterschiedliche Fließmittelkonzentrationen und w/z-Werte auf die Verarbeitbarkeit und den Erstarrungsbeginn einer beschallten Zementsuspension aus?

Betonzusammensetzungen variieren je nach Anwendungszweck erheblich. Darüber hinaus gibt es Randbedingungen wie zum Beispiel notwendige Verarbeitungszeiten, die einen erhöhten Fließmittelgehalt erfordern. Weiterhin werden besonders in der Fertigteileproduktion hohe Frühfestigkeiten mithilfe von niedrigen w/z- Werten erreicht, wodurch auch w/z-Wert der Zementsuspension z. T. erheblich reduziert sein kann.

- Welche Ursache hat die beobachtete Reduktion des Ausbreitmaßes von fließmittelhaltigen Zementsuspensionen infolge Ultraschallanwendung?

Ein negativer Einfluss von Ultraschall auf die Verarbeitbarkeit von Zementleimen widerspricht den bisherigen Erfahrungen einer Erhöhung des Ausbreitmaßes. Diese Beobachtung

soll weiter eingegrenzt und betrachtet werden.

In den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde die Fließmittelkonzentration, der w/z-Wert und der Energieeintrag von Zementsuspensionen systematisch variiert und die Auswirkung auf ausgewählte Suspensionseigenschaften analysiert.

6.1.2. Materialien und Methoden

Für die Untersuchungen wurde als Bindemittel ein Portlandzement (CEM I 42,5 R nach DIN EN 197-1, drei Chargen) verwendet. Die chemische Zusammensetzung der Zementchargen ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1.: Chemische Zusammensetzung des CEM I 42,5 R ermittelt mit ICP-OES (Ergebnisse in M.-%) sowie die spezifische Oberfläche nach Blaine-Verfahren [cm^2/g] für die 3 verwendeten Chargen

Charge	Blaine	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO _{frei}	CaCO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
2013	4770	63,4	21,6	4,6	2,3	3,1	0,9	3,4	1,3	0,3
2015	4350	62,8	21,0	4,9	2,6	3,0	1,3	3,2	1,1	0,2
2016	4020	63,2	20,7	5,4	2,4	3,4	0,8	2,6	1,2	0,3

In den Versuchen mit Fließmittel kam ein kommerzielles Fließmittel auf Basis von Polycarboxylatether zum Einsatz.

Die Ultraschallbehandlung erfolgte mit einem 20 kHz-Generator mit einer maximalen Leistung von 2 kW. Die Amplitude betrug 43 μm und der spezifische Energieeintrag variierte von 0 - 100 J/ml Zementsuspension. Der Zementleim wurde in einem Labormischer mit 140 U/min ohne Zugabe von Sand hergestellt. Bei den Untersuchungen mit einem Energieeintrag $\neq 0$, erfolgte die Beschallung der Zementleime nach dem Anmischen. Das Setzfließ- und Ausbreitmaß wurde am Zementleim nach DIN EN 1015-3 (Hägermantisch) gemessen. Die Ermittlung der Erstarrungszeit erfolgte nach DIN EN 196-3.

Um den Einfluss unterschiedlicher Faktoren (Fließmittelgehalt, w/z-Wert, US-Energieeintrag) betrachten zu können, wurden statistische Versuchspläne verwendet. In den Voruntersuchungen wurden bereits einzelne Faktoren getrennt voneinander betrachtet. Da bei der gemeinsamen Betrachtung mehrerer Faktoren nicht-lineare Zusammenhänge vermutet wurden, erfolgte der Aufbau der stochastischen Versuchspläne mit der Software DesignExpert (Stat-Ease, USA). Das Ziel der Anwendung von D-optimalen Versuchsplänen war die Erstellung eines quadratischen Modells zur Schätzung der Koeffizienten der Variablen (Faktoren) im Versuchsraum bei vergleichsweise geringem Versuchsaufwand. Klassische 2^n -Faktorenversuche mit 2 Faktorstufen setzen stets Linearität zwischen den beiden Faktorstufen voraus [133].

6.2. Untersuchungsergebnisse

6.2.1. Einfluss der Fließmittelkonzentration auf die Eigenschaften beschallter Zementsuspensionen

Versuchsplan

Um den Einfluss von Fließmittelkonzentration und Ultraschallenergieeintrag zu betrachten, wurde ein Versuchsplan mit 12 Versuchspunkten aufgestellt. Ermittelt wurde das Setzfließmaß, das Ausbreitmaß sowie der Erstarrungsbeginn. Dazu wurde die Fließmittelkonzentration von 0 bis 0,42 M.-% v. Zement und der Ultraschallenergieeintrag von 0 bis 100 Ws/ml variiert. Der Versuchsplan mit Messdaten ist in Tabelle A.1 im Anhang der Arbeit dargestellt.

Aus den Untersuchungsergebnissen wurde mittels polynomieller Regression ein Modell mit der allgemeinen Funktion:

$$y = i + \beta_1 * x_1 + \beta_2 * x_2 + \beta_{11} * x_1^2 + \beta_{22} * x_2^2$$

erstellt. Nicht signifikante Terme (z.B. $x_1 * x_2$) wurden nicht in das Modell aufgenommen. Aus der Varianzanalyse der drei betrachteten Größen ergaben sich hohe Anpassungsgüten der Modelle von $R^2 = 0,95$ bis $0,99$.

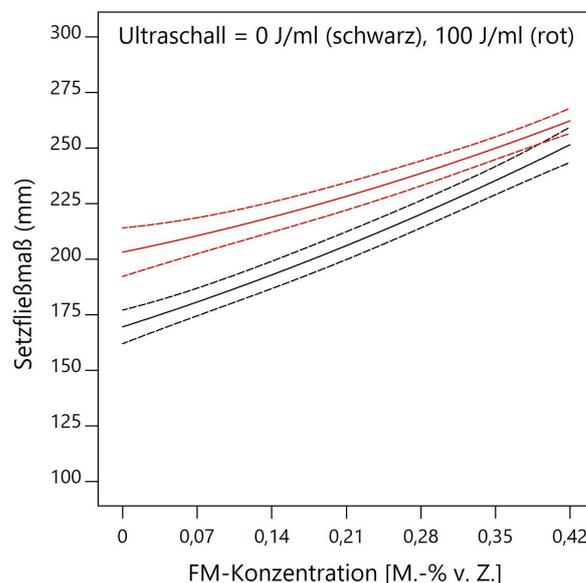


Abbildung 6.2.: Setzfließmaß einer Zementsuspension mit w/z-Wert = 0,45 in Abhängigkeit der Fließmittelkonzentration (schwarz = 0 J/ml, rot = 100 J/ml, gestrichelte Linien geben Konfidenzbereich wieder (95%))

In Abbildung 6.2 ist das Setzfließmaß einer Zementsuspension in Abhängigkeit der Fließmittelkonzentration bei einem w/z-Wert von 0,45 dargestellt. Die schwarzen Linie ist dabei die Referenzkurve ohne Ultraschall, rot die Kurve mit 100 J/ml Ultraschall-Energieeintrag. Es zeigt

sich, dass das Setzfließmaß mit Ultraschall erhöht wird. Mit steigender Fließmittelkonzentration steigt auch das Setzfließmaß. Jedoch nimmt der positive Einfluss von Ultraschall mit zunehmenden Fließmittelgehalt ab. Bei der Höchstdosierung ist der Einfluss von Ultraschall nur noch marginal. Diese Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen von *Peters* in [1] und zeigen, dass es sich hierbei um ein wiederkehrendes Muster handelt, da in [1] ein anderes Fließmittel (ebenfalls PCE) verwendet wurde.

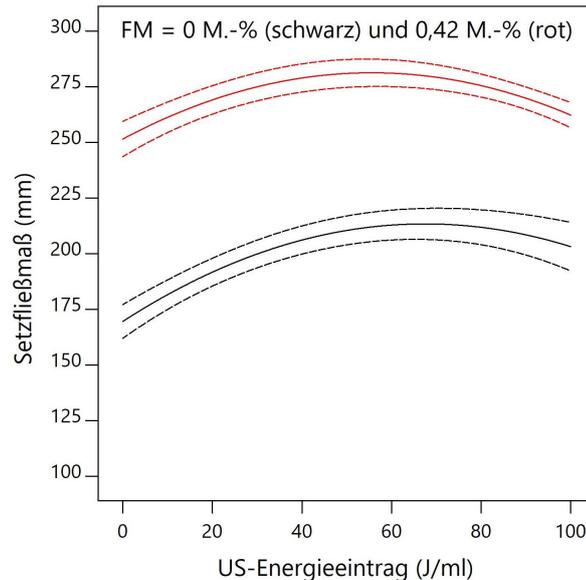


Abbildung 6.3.: Setzfließmaß einer Zementsuspension mit w/z -Wert = 0,45 in Abhängigkeit des Energieeintrages (schwarz = 0 M.-% FM, rot = 0,42 M.-% FM, gestrichelte Linien geben Konfidenzbereich wieder (95%))

In Abbildung 6.3 ist darauf aufbauend der Einfluss des Ultraschall-Energieeintrages für die fließmittelfreie und die fließmittelhaltige Suspension (0 M.-% FM = schwarze Linie bzw. 0,42 M.-% FM = rote Linie) dargestellt. Dabei zeigt sich deutlich ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen dem Setzfließmaß und dem Energieeintrag.

Wie in Abbildung 6.3 dargestellt, steigt das Setzfließmaß anfangs unabhängig davon, ob Fließmittel dosiert wurde oder nicht, bis zu einem bestimmten Energieeintrag an. Dieser liegt bei der fließmittelfreien Variante (schwarz) zwischen 65 - 70 J/ml und bei der fließmittelhaltigen Variante (0,42 M.-% v. Z.) bei circa 55 J/ml Energieeintrag. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die ultraschallbedingte Erhöhung der Fließfähigkeit stark vom gewählten Energieeintrag abhängig ist. Steigt der Energieeintrag über ein kritisches Maß (im Folgenden E_{krit}) nimmt die Fließfähigkeit wieder ab. In den vorliegenden Untersuchungsergebnissen wird jedoch auch nach Überschreitung von E_{krit} gegenüber der unbeschallten Variante ein höheres Setzfließmaß erreicht (unbeschallt rund 250 mm, Ultraschall 100 Ws/ml = 257 mm).

Das Auftreten von E_{krit} ist in den hier dargestellten Untersuchungsergebnissen abhängig von

6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen

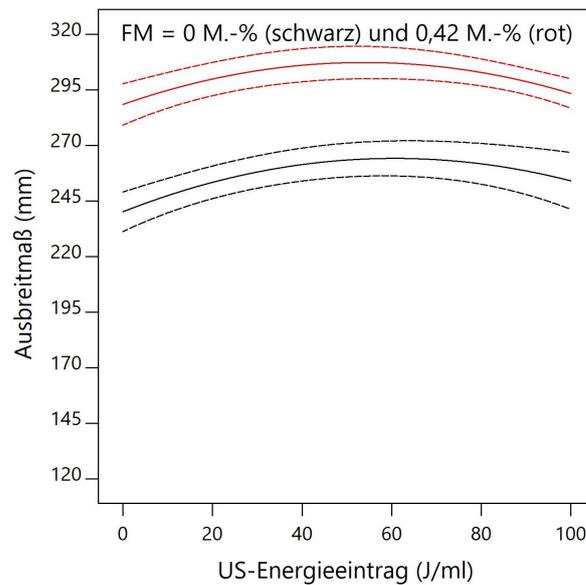


Abbildung 6.4.: Ausbreitmaß einer Zementsuspension mit w/z-Wert = 0,45 in Abhängigkeit des Energieeintrages (schwarz = 0 M.-% FM, rot = 0,42 M.-% FM, gestrichelte Linien geben Konfidenzbereich wieder (95%))

der Konzentration des Fließmittels. In Abbildung 6.4 ist für den gleichen Untersuchungssatz das Ausbreitmaß nach 15 Stößen (Hägermantisch) dargestellt. Hierbei zeigt sich ebenso deutlich wie beim Setzfließmaß die Ausbildung eines kritischen Energieeintrags, ab welchem das Ausbreitmaß wieder reduziert wird. Dieser liegt für die fließmittelfreie Variante bei ca. 60 - 65 J/ml Energieeintrag und in der fließmittelhaltigen Suspension bei ca. 55 J/ml. Somit deuten diese Ergebnisse auf ein ähnliches Verhalten von Setzfließ- und Ausbreitmaß unter Ultraschalleinfluss hin.

Der Einfluss von Ultraschall auf das Ausbreitmaß ist in den vorliegenden Untersuchungsergebnissen (CEM I 42,5 R, w/z-Wert = 0,45) geringfügig kleiner als auf das Setzfließmaß. Für das Setzfließmaß wird in der fließmittelfreien Suspension eine Steigerung um 45 mm von 170 mm (ohne Ultraschall) auf 215 mm (E_{krit}) und in der fließmittelhaltigen Variante (0,42 M.-% v.Z.) eine Steigerung um 30 mm von 250 mm (ohne Ultraschall) auf 280 mm (E_{krit}) erreicht. Während das Ausbreitmaß in der fließmittelfreien Suspension eine Steigerung von 25 mm erreicht (von 240 mm auf 265 mm bei E_{krit}) und in der fließmittelhaltigen Variante von 290 mm auf 310 mm um 20 mm bei E_{krit} gesteigert wird.

Neben dem Setzfließ- und Ausbreitmaß, wurde zusätzlich der Erstarrungsbeginn der Suspension untersucht. In zahlreichen Untersuchungen der Temperaturentwicklung beschallter und unbeschallter Zementleime wurde festgestellt, dass infolge einer Ultraschallbehandlung der Verlauf der Temperaturentwicklung verkürzt wird. Eine wesentliche Veränderung des Verlaufes tritt nicht ein. In Abbildung 6.5 ist exemplarisch die Temperaturentwicklung von 3 Zementleimproben dargestellt. Der Erstarrungsbeginn markiert einen Punkt am Ende der dormanten Periode und leitet den Beginn der Haupthydratationsphase ein. Dieser Punkt ist in den Untersuchungen

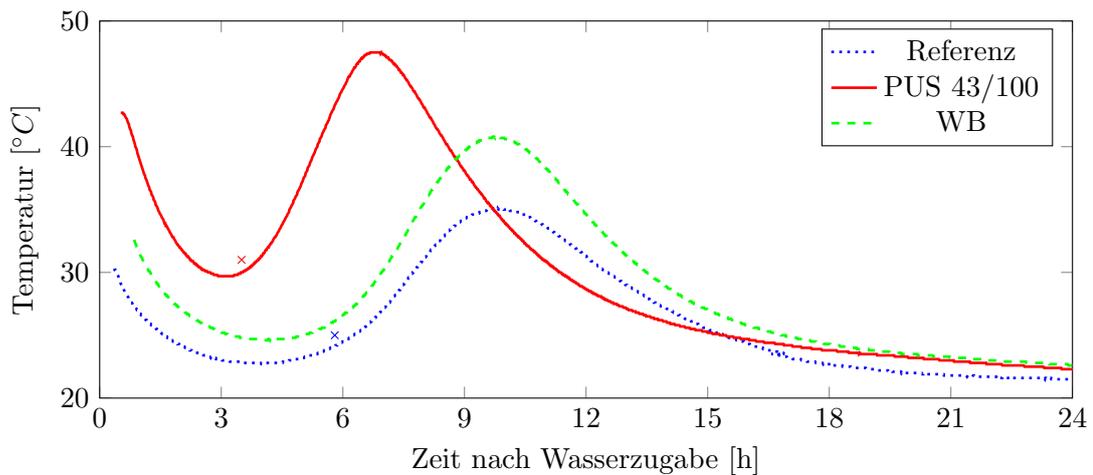


Abbildung 6.5.: Temperaturentwicklung beschallter und unbeschallter Zementleime. w/z -Wert des Zementleims = 0,47. WB entspricht einer Zementleimprobe, die analog einer Ultraschallbehandlung manuell (im Wasserbad) aufgewärmt wurde.

zur Temperaturentwicklung parallel verschoben. Der Erstarrungsbeginn der beschallten Probe (PUS 43/100) tritt deutlich früher auf als in der Referenz- bzw. wärmebehandelten Probe (siehe Markierung bei bei 3,5 und 5,8 Stunden). Für die folgenden Untersuchungen wurde daher der Erstarrungsbeginn als direkte Messmethode gewählt, um die Beschleunigung durch Ultraschall zu quantifizieren.

In Abbildung 6.6 ist der Erstarrungsbeginn (EB) für die Versuchsserie mit CEM I 42,5 R bei

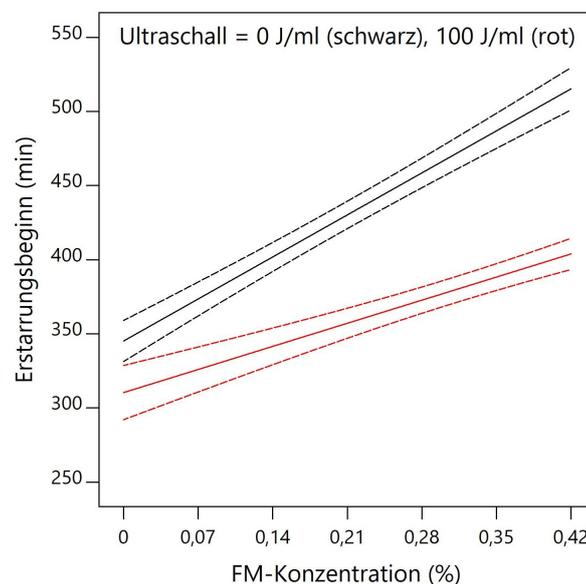


Abbildung 6.6.: Erstarrungsbeginn einer Zementsuspension mit w/z -Wert = 0,45 in Abhängigkeit der Fließmittelkonzentration (schwarz = 0 Ws/ml, rot = 100 Ws/ml, gestrichelte Linien geben Konfidenzbereich wieder (95%))

einem w/z -Wert von 0,45 dargestellt. Als Variablen wurde der Energieeintrag zwischen 0 bis 100

6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen

J/ml und die Fließmittelkonzentration (PCE) zwischen 0 bis 0,42 M.-% variiert. Hierbei ist der allgemeine Trend, dass die Hydratation mit steigender Fließmittelkonzentration verzögert wird, anhand verlängerter Erstarrungszeiten zu erkennen (schwarze Linie, ohne Ultraschall). Dabei verzögert sich der EB von 345 Minuten auf circa 515 Minuten durch 0,42 M.-% PCE, was einer Verzögerung von fast 3 Stunden entspricht. Der Verlauf ist dabei linear.

Der Verlauf des Erstarrungsbeginns in Abhängigkeit der Fließmittelkonzentration bei Ultraschallbehandlung (rote Linie, 100 J/ml) ist ähnlich, verläuft jedoch deutlich flacher. Die Ultraschallanwendung in fließmittelfreier Zementsuspension führt zu einer Verkürzung des Erstarrungsbeginns um ca. 35 Minuten auf 310 Minuten und steigt mit zunehmender FM-Konzentration auf ca. 400 Minuten bei Höchstdosierung des Fließmittels an. Der Verlauf ist ebenfalls linear.

Die Ergebnisse können zwei mögliche Ursachen haben: Entweder führt die Anwendung von Ultraschall zu einer teilweisen Kompensation der Verzögerungswirkung von PCE-basierten Fließmitteln oder der Einsatz von Fließmitteln begünstigt die Beschleunigungswirkung von Ultraschall.

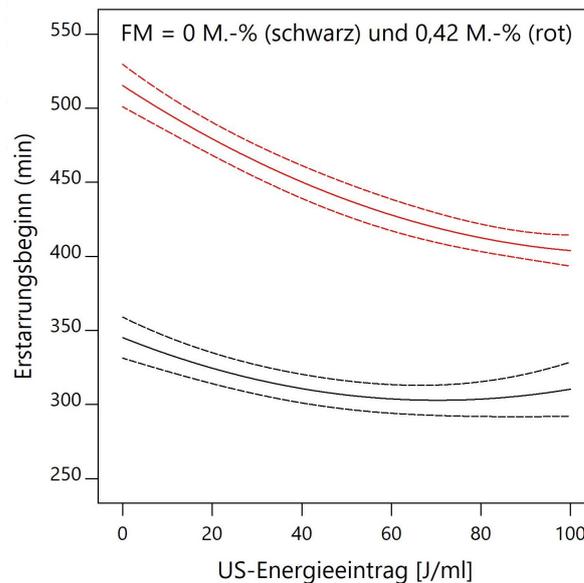


Abbildung 6.7.: Erstarrungsbeginn einer Zementsuspension mit w/z-Wert = 0,45 in Abhängigkeit des Energieeintrages (schwarz = 0 M.-% FM, rot = 0,42 M.-% FM, gestrichelte Linien geben Konfidenzbereich wieder (95%))

In Abbildung 6.7 ist der Erstarrungsbeginn in Abhängigkeit des Energieeintrags für die beiden Varianten ohne und mit 0,42 M.-% Fließmittel dargestellt. An der fließmittelfreien Suspension (schwarze Linie) erkennt man, wie bereits für Setzfließ- und Ausbreitmaß beobachtet, einen kritischen Energieeintrag, bei dessen Überschreitung kein weiterer positiver Einfluss (hier: Verkürzung des Erstarrungsbeginns) erfolgt. Dieser liegt zwischen 65 - 75 J/ml Ultraschall-Energieeintrag und bedeutet, dass eine Beschallung über diesen Punkt hinaus keine weitere Verkürzung des Erstarrungsbeginns hervorruft. Es wird eine Verkürzung des Erstarrungsbeginns von ca. 45 Minuten bei 70 J/ml erreicht (345 Minuten ohne Ultraschall, ca. 300 Minuten bei 70

J/ml). Der Bereich des kritischen Energieeintrags, an dem keine weitere Verkürzung des Erstarrungsbeginns erreicht werden kann, korreliert mit dem des Setzfließmaßes, bei dem ein kritischer Energieeintrag von 60 - 65 J/ml beobachtet wurde (vgl. Abb. 6.3).

Die Variante mit Fließmittel (rote Linie, Abb. 6.7), weist einen steileren Abfall verglichen mit der fließmittelfreien Variante auf. Hierbei ist kein Bereich zu erkennen, an dem zusätzlicher Energieeintrag keine weitere Verkürzung des Erstarrungsbeginns hervorruft (im Bereich bis 100 J/ml). Die Kurve fällt dabei wesentlich steiler als in der FM-freien Suspension. Das deutet darauf hin, dass der notwendige Energieeintrag zur Reduktion des Erstarrungsbeginns um einen festen Betrag, deutlich geringer ist. Für den vorliegenden Datensatz heißt das, dass in der fließmittelfreien Suspension ein Energieeintrag von ca. 70 J/ml notwendig ist, um den EB um 35 Minuten zu verkürzen. In der FM-haltigen Variante ist für die Verkürzung des Erstarrungsbeginns um diesen Betrag nur ein Energieeintrag von ca. 25 J/ml notwendig.

Der Erstarrungsbeginn wird in der fließmittelhaltigen Suspension von 515 Minuten (ohne Ultraschall) auf ca. 405 Minuten bei 100 J/ml Energieeintrag reduziert. Das entspricht einer Reduktion von 110 Minuten bzw. circa 2 Stunden im Vergleich zur fließmittelfreien Variante mit einer maximalen Verkürzung von 45 Minuten bei E_{krit} .

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zum Einfluss von Fließmittel auf das Setzfließ- und Ausbreitmaß sowie den Erstarrungsbeginn von Zementsuspensionen (CEM I 42,5 R, w/z = 0,45) haben gezeigt, dass mit der Anwendung von Ultraschall die Fließfähigkeit von Zementsuspensionen erhöht werden kann. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Verbesserung der Fließeigenschaften vom gewählten Ultraschall-Energieeintrag und der Fließmittelkonzentration. Mit steigender Fließmittelkonzentration nimmt der positive Einfluss von Ultraschall auf das Fließverhalten ab. Das bestätigt die Untersuchungsergebnisse in [1], dass ab einer gewissen Fließmittelkonzentration keine Verbesserung mehr bzw. eine Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften durch Ultraschall auftritt.

In den vorliegenden Untersuchungsergebnissen zeigte sich darüber hinaus, dass die Ursache der Reduktion des Setzfließ- und Ausbreitmaßes ein zu hoher Energieeintrag ist. Dieser Wendepunkt wurde als kritische Energie definiert (E_{krit}), bei dem Setzfließ- und Ausbreitmaß wieder abnehmen und dabei nahezu das Ausgangsniveau erreichen. Dabei reduziert sich die kritische Energie leicht mit steigender Fließmittelkonzentration. Bei höchster Fließmittelkonzentration (hier 0,42 M.-% v. Z.) ist E_{krit} in der fließmittelhaltigen Suspension ca. 5 - 10 J/ml (entspricht 10 - 15 %) niedriger gegenüber der fließmittelfreien Suspension.

Die Betrachtung des zugehörigen Erstarrungsbeginns zeigt, dass in fließmittelfreien Suspensionen ebenfalls ein Plateau auftritt, wenn auch weniger deutlich ausgeprägt. Dieses liegt im gleichen Bereich, der für das Setzfließ- und Ausbreitmaß beobachtet wurde. Eine Ultraschallbehandlung über diesen Punkt hinaus führt zu keiner weiteren Verkürzung des Erstarrungsbeginns. Im Gegensatz dazu kommt es bei Betrachtung des Erstarrungsbeginns in der fließmittelhaltigen Zementsuspension zu keiner Ausbildung eines Plateaus bzw. E_{krit} im untersuchten Energiebereich. Hier

6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen

ist zu beobachten, dass eine Ultraschallbehandlung den Erstarrungsbeginn deutlich reduziert (bis zu 110 Minuten). Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Anwendung von Ultraschall in fließmittelhaltigen Suspensionen eine deutlich höhere Wirkung erzielt, als in fließmittelfreien Suspensionen und geeignet ist, die fließmittelbedingte Verzögerung teilweise zu kompensieren.

6.2.2. Einfluss des w/z-Wertes auf die Eigenschaften beschallter Zementsuspensionen

Vorbemerkungen

Aufbauend auf den Untersuchungen zum Einfluss der Fließmittelkonzentration, wurde der Einfluss von Ultraschall unter Variation des w/z-Wertes bei fließmittelhaltigen Zementsuspensionen systematisch betrachtet. In den bereits durchgeführten Voruntersuchungen in [1, 114, 134] wurde eine reduzierte Verflüssigungswirkung von Ultraschall bei sinkendem w/z-Wert beobachtet. Dies wurde auf eine weniger ausgeprägte Wirkung des Ultraschalls bei hohen Feststoffkonzentrationen zurückgeführt. Höhere w/z-Werte bzw. geringere Feststoffkonzentrationen, führten demnach zu einer stärkeren Verflüssigung, da mehr Wasser für den Transport der Ultraschallwellen und die Bildung der Kavitation zur Verfügung steht.

Ziel der systematischen Untersuchung des Einflusses von w/z-Wert und Ultraschallenergieeintrag von fließmittelhaltigen Suspensionen ist es, die Wirkung von Ultraschall bei sinkenden w/z-Werten zu betrachten. Da bereits für die Fließmittelmenge ein kritischer Energieeintrag beobachtet wurde, wird bei sinkendem w/z-Wert ebenfalls die Ausbildung eines kritischen w/z-Wertes vermutet. Zusätzlich soll geprüft werden, ob die Wirkung des Ultraschall bei hohen Feststoffkonzentrationen (niedrigere w/z-Werte) abnimmt.

Versuchsplan

Auf Grundlage der bereits durchgeführten Untersuchungen mit Hilfe eines statistischen Versuchsplans, soll dieses Schema auch für die systematische Betrachtung des Einflusses des w/z-Wertes und des Ultraschallenergieeintrags auf die Verarbeitbarkeit (Setzfließ- und Ausbreitmaß) und das Erstarrungsverhalten von fließmittelhaltigen Zementsuspensionen untersucht werden. Hierbei wurden der gleiche Zement und das gleiche Fließmittel eingesetzt, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

Dabei wurden als Variablen der w/z-Wert zwischen 0,50 bis 0,30 und der Ultraschallenergieeintrag zwischen 0 bis 120 J/ml variiert. Um eine fließfähige Suspension über den gewählten w/z-Bereich sicherzustellen, wurde versucht, das Fließmittel so zu dosieren, dass das Ausbreitmaß über den gesamten w/z-Bereich gleich bleibt. Dies führte jedoch gerade im niedrigen w/z-Bereich zu sehr hohen Fließmittelkonzentration (> 4 M.-%), was nicht im Einklang mit einer praxisnahen Betrachtung des Einflusses von Ultraschall stand. Daher wurde die Konzentration des Fließmittels an den w/z-Wert angepasst und von 0,25% bei $w/z = 0,50$ auf 1,2% bei $w/z = 0,30$ linear gesteigert. Somit konnte sichergestellt werden, dass im unteren w/z-Bereich verarbeitbare Suspensionen vorliegen und im oberen w/z-Bereich keine Entmischungen auf Grund

zu hoher Fließmitteldosierungen auftraten. Dies hat jedoch den Nachteil, dass sich mit steigender Fließmittelkonzentration bei sinkendem w/z -Wert auch die Verzögerungswirkung durch das PCE-Fließmittel stärker auf den Erstarrungsbeginn auswirkt. Alle Ergebnisse und die einzelnen Faktorstufen des Versuchsplans sind in Tabelle A.2 im Anhang der Arbeit dargestellt.

Ergebnisse

In Abbildung 6.8 ist der Verlauf des Ausbreitmaßes bei verschiedenen w/z -Werten in Abhängigkeit des Ultraschall-Energieeintrags (J/ml) dargestellt. Hierbei zeigt sich für die Suspension ohne Ultraschall ein mit sinkendem w/z -Wert sinkendes Ausbreitmaß. Trotz der mit sinkendem w/z -Wertes kontinuierlich steigenden Fließmittelkonzentration, reduziert sich das Ausbreitmaß bis zu einem w/z -Wert von 0,30 deutlich. Wird die Suspension beschallt, zeigt sich das von *Peters* in [1] beschriebene Verhalten einer Reduktion der verflüssigenden Wirkung durch Ultraschall mit sinkendem w/z -Wert. Dabei ist der Punkt, an dem durch Ultraschall keine Verflüssigung

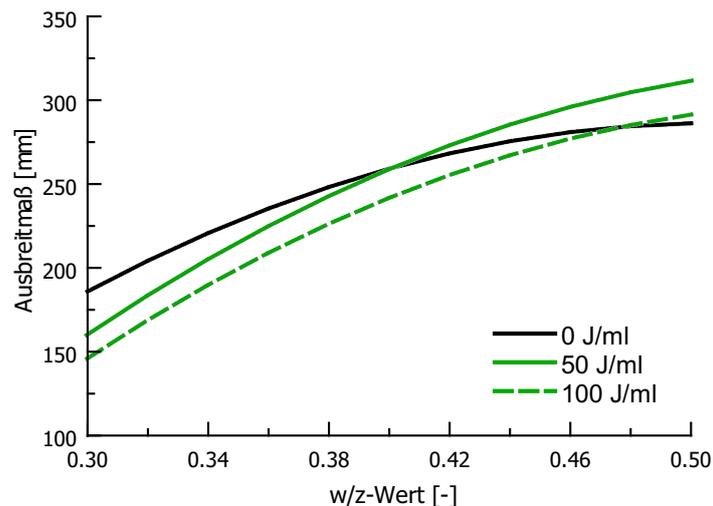


Abbildung 6.8.: Ausbreitmaß von fließmittelhaltiger Zementsuspension in Abhängigkeit des w/z -Werts. Die Fließmittelkonzentration wurde von 0,25% bei w/z -Wert = 0,50 - 1,2% bei w/z -Wert = 0,30 linear gesteigert.

mehr hervorgerufen wird, von gewählten Ultraschallenergieeintrag abhängig. Das Ausbreitmaß der unbeschallten Suspension beträgt 285 mm bei einem w/z -Wert von 0,50 und wird durch eine Beschallung mit 50 J/ml auf 310 mm gesteigert. Eine Beschallung mit 100 J/ml führt bei diesem w/z -Wert nur zu einer marginalen Steigerung innerhalb der Standardabweichung (290 ± 5 mm). Das Ausbreitmaß sinkt in den beschallten Suspensionen geringfügig stärker bis zu einem w/z -Wert von 0,30 und erreicht bei einem Energieeintrag von 50 J/ml einen Wert von 160 mm und 145 mm bei einem Energieeintrag von 100 J/ml. Die unbeschallte Suspension weist bei einem w/z -Wert von 0,30 für den vorliegenden Datensatz ein Ausbreitmaß von 185 mm auf.

6. Einfluss von Ultraschall auf unterschiedlich zusammengesetzte Zementsuspensionen

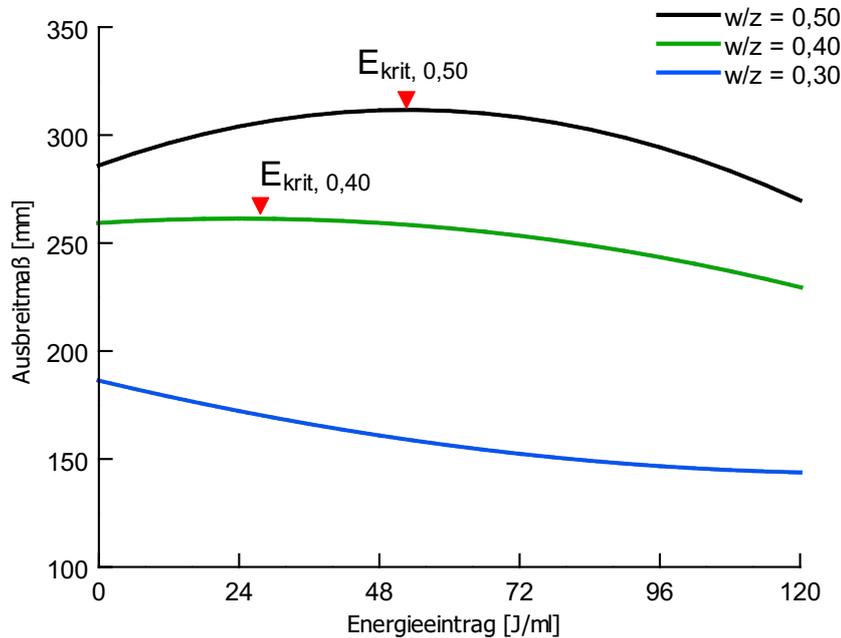


Abbildung 6.9.: Ausbreitmaß der Zementsuspension in Abhängigkeit des w/z-Wertes. Die Fließmittelkonzentration stieg dabei linear mit sinkendem w/z-Wert von 0,25 M.-% v. Z. auf 1,2 M.-% v.Z.)

In Abbildung 6.9 ist darauf aufbauend das Ausbreitmaß der Zementsuspensionen mit steigendem Ultraschallenergieeintrag für den w/z-Wert 0,50 (schwarz), 0,40 (grün) und 0,30 (blau) dargestellt. Dabei sind deutliche Unterschiede zwischen dem hohen und niedrigeren w/z-Werten zu erkennen. Das Ausbreitmaß bei einem w/z-Wert von 0,50, erhöht sich mit steigendem Energieeintrag bis zum Erreichen des kritischen Energieeintrags von circa 55 J/ml auf 310 mm und fällt danach ab. Bei einem Energieeintrag von > 100 J/ml sinkt das Ausbreitmaß auf 270 mm und somit unter das Niveau der unbeschallten Suspension. Das bestätigt die Vermutung aus den Untersuchungen zum Einfluss der Fließmittelkonzentration im Kapitel 6.2.1, dass ein zu hoher Energieeintrag ursächlich für eine reduzierte Fließfähigkeit ist. Der Verlauf des Ausbreitmaßes für einen w/z-Wert von 0,40 zeigt, dass ein Energieeintrag bis circa 30 J/ml zumindest keinen negativen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit hat. Der Graph zeigt einen leichten Anstieg der Kurve bis circa 25 J/ml. Dieser liegt jedoch innerhalb der Standardabweichung (± 5 mm). Ab circa 30 J/ml sinkt das Ausbreitmaß stetig mit steigendem Energieeintrag von 260 mm (unbeschallt) auf 230 mm (120 J/ml Energieeintrag). Im Vergleich zur Suspension mit w/z-Wert 0,50 reduziert sich der kritische Energieeintrag von 55 J/ml bei w/z = 0,50 auf circa 25 J/ml bei einem w/z-Wert von 0,40.

Ein vollkommen gegensätzliches Bild zeigt sich bei einem w/z-Wert von 0,30, der die untere Grenze des Versuchsplans darstellt. Hierbei kommt es unabhängig von der Höhe des Energieeintrags zu einer Reduktion der Fließfähigkeit. Die Ausbildung eines kritischen Energieeintrags ist nicht zu beobachten, vielmehr sinkt das Ausbreitmaß fast linear mit steigendem Energieeintrag

von 185 mm (kein Ultraschall) und erreicht bei 100 - 120 J/ml ein Plateau (145 mm).

Die Auswertung des Datensatzes zum Ausbreitmaß zeigt deutlich eine Interaktion von Ultraschall und dem w/z-Wert der Suspension. Je geringer der Wasseranteil bzw. je höher die Feststoffkonzentration der Suspension desto weniger Energie ist zum Erreichen des kritischen Energieeintrags (bezogen auf das Ausbreitmaß) notwendig. Das Plateau, an dem die verflüssigende Wirkung nachlässt, bildet sich ab einen w/z-Wert $< 0,37$ nicht mehr aus und es kommt unmittelbar zu einer Verringerung des Ausbreitmaßes.

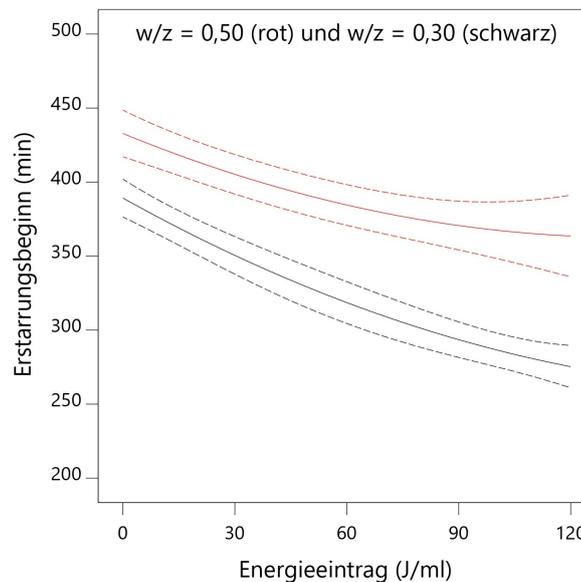


Abbildung 6.10.: Erstarrungsbeginn der Zementsuspension in Abhängigkeit des Energieeintrags für den w/z-Wert 0,50 (0,25 M.-% FM, rote Linie) und 0,30 (1,2 M.-% FM, schwarze Linie)

In Abbildung 6.10 ist der Erstarrungsbeginn der fließmittelhaltigen Zementsuspension in Abhängigkeit des Ultraschallenergieeintrags für den w/z-Wert 0,50 (rot) und 0,30 (schwarz) dargestellt. Dabei verkürzt sich der Erstarrungsbeginn bei einem w/z-Wert von 0,50 von 435 Minuten (ohne Ultraschall) auf 365 Minuten (100 J/ml). Ab ca. 80 - 90 J/ml fällt die Kurve weniger stark und scheint ab ca. 120 J/ml ein Plateau zu erreichen. Im Gegensatz dazu wird der Erstarrungsbeginn bei einem niedrigen w/z-Wert von 0,3 mit steigendem Energieeintrag stärker reduziert. Ohne Ultraschallanwendung (0 J/ml) liegt der Erstarrungsbeginn bei ca. 385 Minuten, was gegenüber der Suspension mit w/z-Wert 0,5 nur leicht reduziert ist und der deutlich höheren Fließmitteldosierung (1,2 M.-%) zugeschrieben werden kann. Mit steigendem Energieeintrag reduziert sich der Erstarrungsbeginn um circa 100 Minuten auf 285 Minuten bei einem Energieeintrag von 100 J/ml ohne ein Plateau zu erreichen. Hierbei zeigt sich deutlich, dass bei niedrigen w/z-Werten eine deutlich stärkere Verkürzung des Erstarrungsbeginns erreicht werden kann.

Zusammenfassung

Wie bereits bei der systematischen Betrachtung der Fließmittelkonzentration gezeigt wurde (siehe Kapitel 6.2.1), konnte auch für den Einfluss des w/z -Wertes auf das Ausbreitmaß eine Abhängigkeit vom Energieeintrag nachgewiesen werden. Dabei zeigt sich, dass die Anwendung von Ultraschall nicht ausschließlich zu einer Verbesserung des Ausbreitmaßes führt, sondern vielmehr vom spezifischen Energieeintrag abhängig ist. Bei hohen w/z -Werten ist das Potential zur Verflüssigung am größten und sinkt bei niedrigeren w/z -Werten. So liegt der kritische Energieeintrag bei einer fließmittelhaltigen Suspension mit einem w/z -Wert von 0,4 bei circa 30 J/ml. Bei weiterer Reduktion des w/z -Wertes tritt keine Verflüssigung durch Ultraschall mehr auf und das Ausbreitmaß nimmt mit steigendem Energieeintrag sukzessive ab.

Dagegen zeigt die Betrachtung des Erstarrungsbeginns eine zunehmende Wirkung von Ultraschall auf die Verkürzung des EB mit sinkendem w/z -Wert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann Ultraschall allgemein in einen verflüssigenden (dispergierenden) und beschleunigenden Effekt unterteilt werden. In den Versuchen zeigte sich, dass bei niedrigen w/z -Werten (und hohen Fließmittelkonzentrationen) der beschleunigende Effekt von Ultraschall überwiegt und der dispergierende Effekt keine Relevanz hat. Umgekehrt hat bei höheren w/z -Werten der dispergierende Effekt deutlicheren Einfluss gegenüber der Beschleunigung, da der Erstarrungsbeginn hier weniger stark verkürzt wird.

6.3. Diskussion

Die Untersuchungen in diesem Kapitel dienen zur Bewertung des Einflusses von Ultraschall auf das Fließ- und Erstarrungsverhalten von Zementsuspensionen bei variierender Zusammensetzung der Zementsuspension. Mit dem Ziel der effizienten Betonherstellung, müssen die Ultraschallparameter so an die Zementsuspension angepasst werden, dass die Herstellung von Beton in möglichst kurzer Zeit bei maximaler Ausnutzung der eingebrachten Ultraschallenergie erfolgen kann.

Dazu wurde einerseits der Einfluss der Fließmittelkonzentration sowie des w/z -Wertes bei variierenden Ultraschall-Energieeintrag in statistischen Versuchsplänen betrachtet. Sowohl die Betrachtung des Einflusses der Fließmittelkonzentration als auch des w/z -Wertes zeigte, dass es in Abhängigkeit des Energieeintrags zur Ausbildung eines Grenzwertes kommt, an der das weitere Einbringen von Ultraschallenergie keine weitere Steigerung bzw. eine Reduktion des Ausbreitmaßes hervorruft und am dem der Erstarrungsbeginn nicht weiter verkürzt wird. Dieser Grenzwert wurde als kritischer Energie E_{krit} definiert. E_{krit} variiert in Abhängigkeit der Fließmittelkonzentration und des w/z -Wertes. Bei niedrigen w/z -Werten ($< 0,35$), bildet sich kein kritischer Energieeintrag mehr aus. Das Ausbreitmaß wird ausschließlich reduziert. Eine deutliche Verkürzung der Zeit bis zum Erstarrungsbeginn ist jedoch auch noch bei niedrigen w/z -Werten nachweisbar.

Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Effekte von Ultraschall Verflüssigung und Beschleunigung unabhängig voneinander betrachtet werden können/müssen. Der verflüssigende

Effekt ist bei geringen Feststoffkonzentrationen also höheren w/z -Werten stärker ausgeprägt und sinkt mit sinkendem w/z -Wert und steigendem Fließmittelgehalt. Mit abnehmenden dispergierenden Effekt nimmt der beschleunigende Effekt zu. Es zeigt sich, dass der Einfluss von Ultraschall auf den Erstarrungsbeginn bei niedrigen w/z -Werten und hohen Fließmittelkonzentrationen am stärksten ist.

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

Bisherige Untersuchungen waren im wesentlichen auf Zementsuspensionen oder Zementmörtel beschränkt und können deshalb nur eingeschränkt für Aussagen zur Wirkung von Ultraschall auf Frisch- und Festbetoneigenschaften herangezogen werden.

Im Rahmen des DFG-Transferprojektes LU 1652/11-1 wurde das Konzept des zweistufigen Mischens mit Ultraschall mit Hilfe einer Technikumsanlage (Anlagenkonzept 1) erstmalig auf den Betonmaßstab übertragen. Diese Untersuchungen waren Ausgangspunkt für die sukzessive Weiterentwicklung des Ultraschallbetonmischens (Anlagenkonzept 2 bis 3). Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen am Betonmaßstab, unterteilt in drei Abschnitte, dargestellt. Diese drei Abschnitte geben die unterschiedlichen Entwicklungsstufen der Ultraschallbetonmischtechnik im Rahmen dieser Arbeit, unterteilt in Anlagenkonzept 1 bis 3, wieder. Mit jeder Stufe wurde die Ultraschalltechnologie vom Labormaßstab zum industriellen Einsatz weiterentwickelt.

7.1. Betonuntersuchungen Anlagenkonzept 1

Anlagenkonzept 1 umfasst im wesentlichen eine stärkere Ultraschallanlage, die für die Produktion von Beton im Labormaßstab entsprechend ausgestattet wurde.

7.1.1. Materialien und Methoden

Um die Leistungsfähigkeit von Ultraschall im Bezug auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften zu untersuchen, kam im ersten Schritt eine Betonrezeptur mit einem Normzement CEM I 42,5 R zum Einsatz. Zu Vergleichszwecken wurde der gleiche Beton mit einem CEM I 52,5 R hergestellt. Weiterhin wurde ein Fließmittel (Typ: Naphtalinsulfonsäurepolykondensat) sowie ein Rheinsand 0/2 und zwei Rheinkiese 2/8 und 8/16 verwendet. Der w/z- Wert des Betons lag bei 0,47.

Tabelle 7.1.: Zusammensetzung der Grundrezeptur (OPC42) für die Betonuntersuchungen. Die chemische Zusammensetzung des Zementes ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Zement <i>kg/m³</i>	w/z-Wasser <i>kg/m³</i>	Fließmittel % v. Z.	Sand 0/2 <i>kg/m³</i>	Kies 2/8 <i>kg/m³</i>	Kies 8/16 <i>kg/m³</i>
330	154	1,12 (1,25)	663	473	757

Ultraschallparameter

Die Beschallung der Zementsuspension erfolgte mit 2 Ultraschallprozessoren mit maximaler Ausgangsleistung von je 2 kW. Die Frequenz lag hierbei zwischen 19 bis 20 kHz. Die Herstellung des Betons erfolgte zweistufig, wobei im ersten Schritt eine Zementsuspension (Wasser + Zement)

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

hergestellt und beschallt wurde. Diese wurde nach Abschluss des Beschallvorgangs mit der Gesteinskörnung und dem Fließmittel im Betonmischer (Labor-Zwangsmischer, 75 Liter) vermengt. Zur Beschallung von Zementsuspensionen gab es zum Zeitpunkt der Untersuchungen keine Systemlösung, so dass auf eine Anlage aus der chemischen Prozesstechnik zurückgegriffen werden musste. Die Zementsuspension wurde hierbei über eine Mischpumpe im Kreislauf gepumpt. In der Durchflussszelle passiert die Zementsuspension die Sonotrode, wobei es zur Ultraschall-Behandlung kommt. In Abbildung 7.1 ist die Ultraschallbehandlung schematisch dargestellt und in Abbildung 7.2 ist der verwendete Laboraufbau zu sehen.

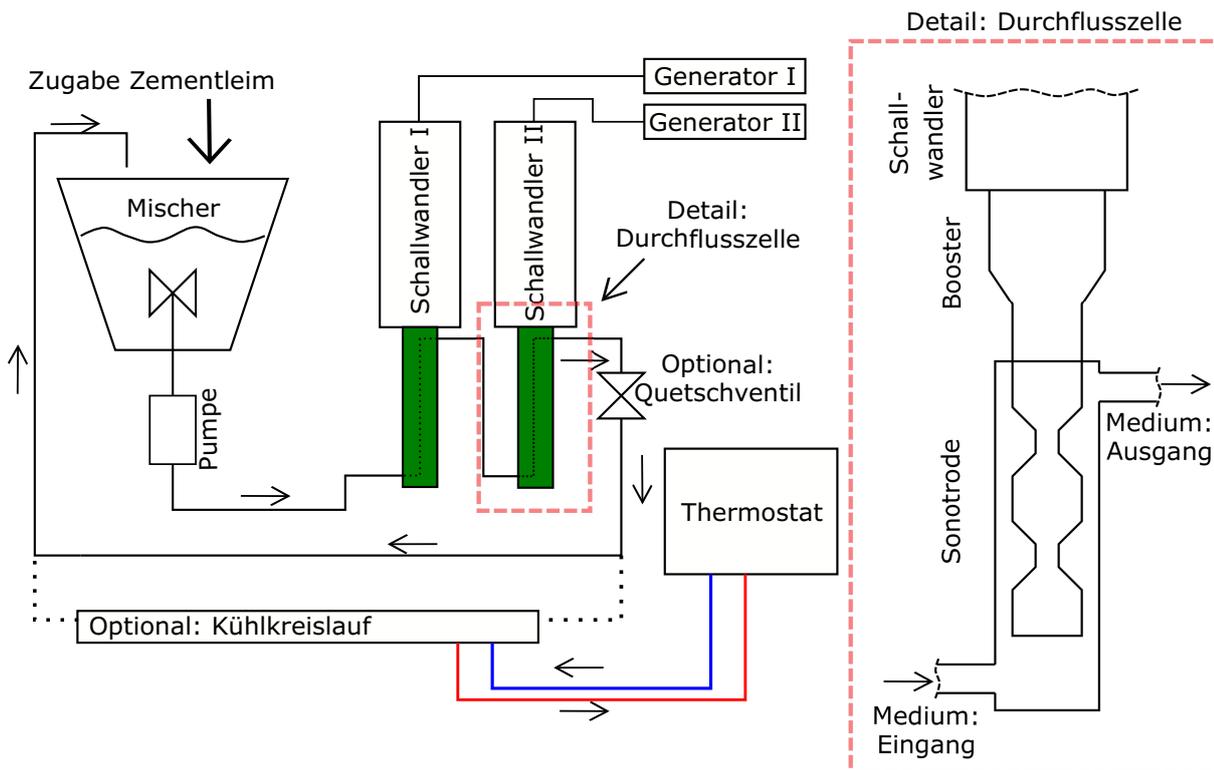


Abbildung 7.1.: Schema für die ultraschallgestützte Betonproduktion. Anlagenkonzept 1.

Durch Variation des Boosters (mechanische Veränderung der Amplitude) und der Sonotroden, konnten die Amplituden in einem engen Bereich verändert werden (19 bis 53 μm). Durch Verringerung der Amplitude wurde jedoch auch der Leistungseintrag reduziert, wodurch die Zeit, die notwendig war eine bestimmte (spezifische) Energie einzubringen, deutlich erhöht wurde. Die daraus resultierenden Mischzeiten variierten von 15 bis 40 Minuten. In Abbildung 7.3 sind die unterschiedlichen Beschallzeiten in Abhängigkeit der Amplitude dargestellt.

Wie aus der Abbildung 7.3 hervorgeht, sinkt die Leistung des Generators mit Reduktion der Amplitude. Bei 19 μm beträgt die bereitgestellte Leistung des Generators nur noch rund 35 % der Leistung bei einer Amplitude von 43 μm . Dadurch erhöht sich die Zeit zum Einbringen einer Energie von 100 J/ml Suspension von 12 Minuten auf 35 Minuten. Als Vergleichsgröße für die hier aufgeführten Versuche wird der spezifische Energieeintrag (J/ml) verwendet. Dieser Ener-



Abbildung 7.2.: Anlagenkonzept 1; Ultraschall-Suspensionsmischsystem

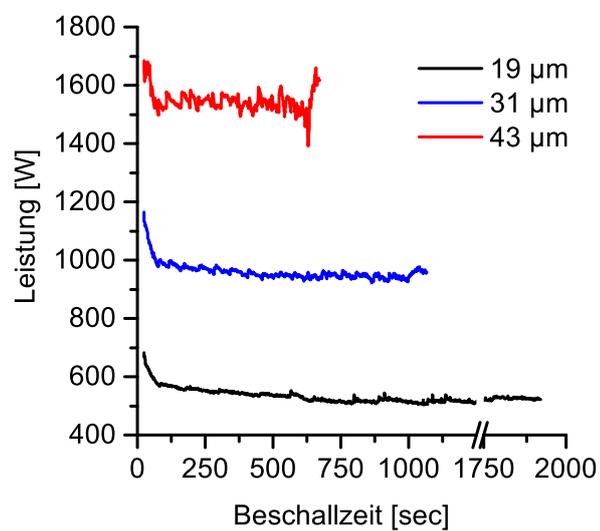


Abbildung 7.3.: Generator-Leistung in Abhängigkeit der mechanischen Amplitude

gieeintrag ist eine anlagenspezifische Größe und abhängig vom Wirkungsgrad des Generators sowie des Konverters (Schallwandler). Ein Vergleich mit anderen Ultraschallsystemen kann hierbei nicht vorgenommen werden, da sich alle Systeme im Wirkungsgrad des Generators sowie dem

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

Tabelle 7.2.: Hauptvariablen des Versuchsprogramms

Variable	Einheit	Niedrig	Mittel	Hoch
Amplitude	$[\mu m]$	19	31	43
Spez. Energieeintrag	$[J/ml]$	50	75	100
Leitungsdruck	$[bar(g)]$	0		3,5
Kühlung	$[-]$	ohne		mit

des Konverters unterscheiden. Da in diesem Kapitel ausschließlich mit einer Anlage gearbeitet wurde, wird der spezifische Energieeintrag als Vergleichsgröße für die Auswertung der Betonuntersuchungen herangezogen. Der Energieeintrag ist dabei die kumulierte Ausgangsleistung des Generators, die aufgewendet wird, um eine bestimmte (physikalische) Arbeit (die Schwingung der Sonotrode mit einer bestimmten Amplitude) zu verrichten.

Wie vorangegangene Laboruntersuchungen bereits am Mörtel gezeigt haben, steigert der Einsatz von Ultraschall die Frühfestigkeiten von Zementmörteln [1]. Die hierbei ermittelten Ultraschallparameter wurden im Rahmen der Betonversuche evaluiert. Zusätzlich zu den bereits bekannten Ultraschallparametern wie Amplitude, spezifischer Energieeintrag, kommen bei der Beschallung größerer Volumina weitere Einflussfaktoren wie Pumpgeschwindigkeit, Kühlung und Applikation eines Überdruckes hinzu.

In Tabelle 7.2 sind die in den Betonuntersuchungen angewendeten Ultraschallparameter dargestellt. Dabei wurde im wesentlichen die Amplitude sowie der spezifische Energieeintrag über 3 Stufen variiert. Eine Erhöhung des Leitungs- bzw. Rückstaudruckes wurde durch den Einbau eines pneumatischen Quetschventils realisiert (siehe Abbildung 7.1), womit der Druck in den Durchflusszellen der Ultraschallanlage erhöht wurde. Mittels Drucksensoren wurde der entsprechende Druck eingestellt und überwacht. Weiterhin wurde in einigen Versuchen, zur Kompensation des Temperaturanstieges, ein Kühlkreislauf in die Ultraschallanlage integriert. Dazu wurde die Zementsuspension nach der Beschallung durch Wärmetauscher geleitet, wobei das Kühlmedium Wasser mittels Thermostat auf verschiedene Temperaturen geregelt wurde und die Zementsuspension damit unterschiedlich stark gekühlt wurde.

Untersuchungsmethoden

Zur Bestimmung der Eigenschaften des Frischbetons wurde das Ausbreitmaß nach DIN EN 12350-5, der LP-Gehalt mittels Druckausgleichverfahren nach DIN EN 12350-7 ermittelt. Ergänzend dazu wurde die Trichterauslaufzeit in Anlehnung an die DIN EN 12350-9 ermittelt. Hierbei wurde jedoch abweichend von der Norm kein selbstverdichtender Beton geprüft sondern die Auslaufzeit der Zementsuspension mit und ohne Ultraschallanwendung. Dies war im Rahmen der Betonversuche erstmals möglich, da hierbei größere Mengen Zementsuspension hergestellt und beschallt werden konnten. Wie in Abbildung 7.3 bereits gezeigt, unterscheiden sich die Beschallzeiten zwischen den verschiedenen Amplituden erheblich. Alle Proben wurden deshalb einheitlich 50 Minuten nach dem Anmischen von Wasser und Zement gemessen (entspricht 0

Minuten nach Betonmischende), was einer im Transportbetonbereich üblichen Transportzeit des Frischbetons entspricht. Das Vorgehen war dabei folgendermaßen:

- 0 - 5 Min, Herstellung der Zementsuspension durch Vermischen von Wasser und Zement mit einem Handmörtelmischer
- 5 - 10 Min, Einfüllen der Zementsuspension in die Ultraschallmischanlage, Start der Mischpumpe
- 10 - 45 Min, Start der Ultraschallbehandlung, nach Abschluss der Ultraschallbehandlung wurde die Mischpumpe bis 45 Minuten weiter betrieben
- 45 - 50 Min, Abwiegen der Zementsuspension und herstellen des Betons

Durch dieses Prozedere hatte die Zementsuspension bei der Betonherstellung immer das gleiche Alter, unabhängig davon ob lang oder kurz beschallt wurde.

Ergänzend wurde die Verteilung der Luftporen im Frischbeton mittels AirVoid-Analyzer (AVA-3000) untersucht. Um die Frischbetonluftporenverteilung zu messen, wurde aus einem verdichteten Frischbetonwürfel mit 10 cm Kantenlänge mittels Entnahmevorrichtung eine Teilprobe mit einem Größtkorn von 6 mm entnommen. Die Probe wurde anschließend in den Messzylinder gegeben und mittels Magnetrührer 30 Sekunden gerührt, wobei sich in dem Messzylinder eine hydrophile Flüssigkeit („Release Liquid“) befindet, welche die Luftporen aus der Probe entweichen lässt. In Abhängigkeit der Größe der Luftporen, steigen diese unterschiedlich schnell auf. Eine Wägeeinrichtung registriert das durch die Luftporen verdrängte Wasservolumen und deren Geschwindigkeit. Über einen systeminteren Algorithmus (in Anlehnung an ASTM C 457) wird auf die Größe und Menge der Poren geschlossen.

Um die Druckfestigkeitsentwicklung des Festbetons zu untersuchen, wurde die Druckfestigkeit nach DIN EN 12390-3 am Betonwürfel mit einer Kantenlänge von 10 cm ermittelt. Die Lagerung der Proben erfolgte in Stahlformen für 24 Stunden. Bei Druckprüfungen vor 24 Stunden, wurde direkt nach dem Entschalen, Wiegen und Messen geprüft. Nach 24 Stunden wurden die Würfel entformt und unter Wasser bis zum 7. Tag gelagert. Nach dem 7. Tag lagerten die Proben im Normklima (20 °C / 65 %-r.LF) bis zum Erreichen des jeweiligen Prüftermins. Die Methodik der Dauerhaftigkeitsuntersuchungen wird in dem jeweiligen Abschnitt erläutert.

7.1.2. Frischbetoneigenschaften

In Abbildung 7.4 ist das Ausbreitmaß zu verschiedenen Zeitpunkten für den Referenzbeton sowie der beschallten Betone mit 100 J/ml Energieeintrag dargestellt. Die Zugabe des Fließmittels erfolgte im Betonmischer. Die Anwendung von Ultraschall führt in den dargestellten Untersuchungen mit hohem Energieeintrag ausschließlich zu einer geringfügigen Reduktion des Ausbreitmaßes, was sich mit den Beobachtungen am Zementleim (Kapitel 6) deckt. Das Rücksteifen des Betons in den ersten 30 Minuten nach Mischende ist hierbei nicht (43 μm Amplitude) oder nur geringfügig (19 und 31 μm Amplitude) beeinflusst.

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

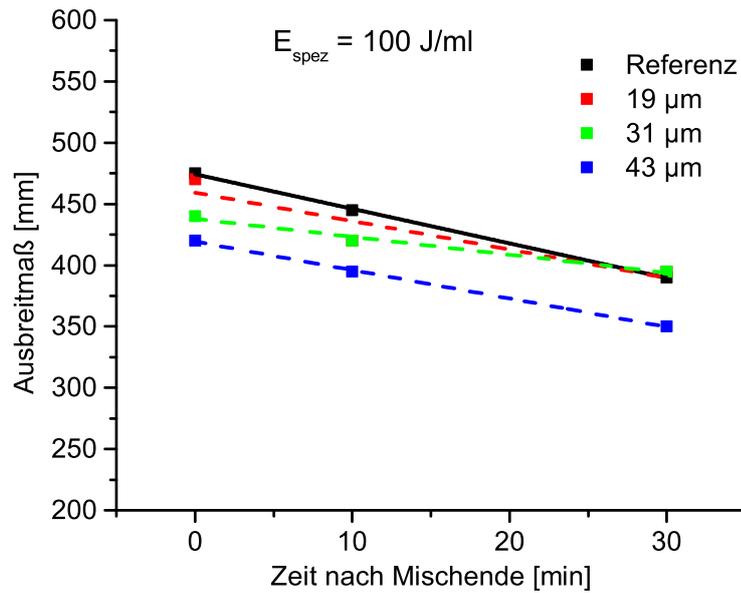


Abbildung 7.4.: Ausbreitmaß der Grundrezeptur (OPC42) unter Variation der Ultraschallamplitude. Der Energieeintrag betrug 100 J/ml (außer Referenz). Mittelwert aus drei Messungen.

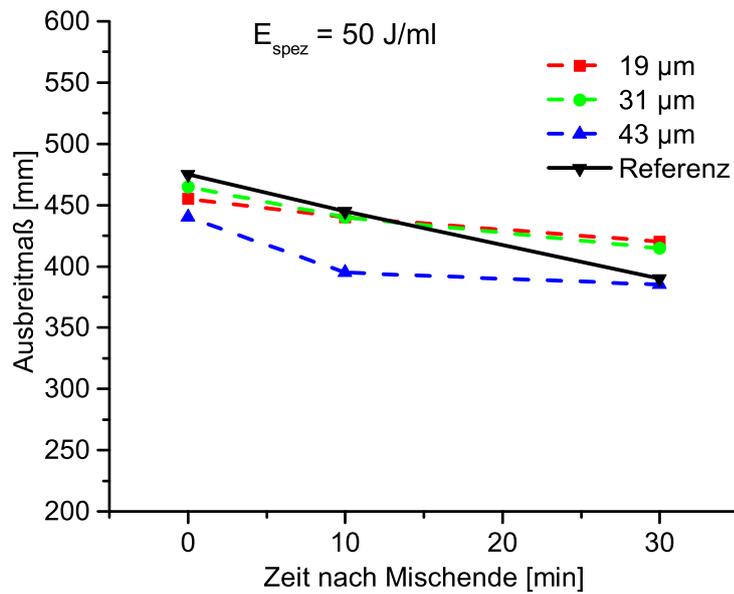


Abbildung 7.5.: Ausbreitmaß der Grundrezeptur (OPC42) unter Variation der Ultraschallamplitude. Der Energieeintrag betrug 50 J/ml (außer Referenz). Mittelwert aus drei Messungen.

In Abbildung 7.5 ist das Ausbreitmaß des gleichen Betons bei einem geringeren Energieeintrag von 50 J/ml dargestellt. Hierbei zeigen sich nur leichte Änderungen gegenüber der Variante mit einem Energieeintrag von 100 J/ml. Die anfängliche Reduktion des Ausbreitmaßes (Zeitpunkt 0 Minuten) ist gegenüber den hohen Energieeinträgen geringer ausgeprägt. Darüber hinaus ist

das Rücksteifen der beschallten Betone mit 19 und 31 μm gegenüber der Referenz sowie der Ultraschallvariante mit 43 μm reduziert. Dies führt zu einem um 30 bis 35 mm leicht vergrößerten Ausbreitmaß nach 30 Minuten bei 19 und 31 μm Amplitude.

Wurde während der Beschallung ein Überdruck oder eine Kühlung verwendet, konnte eine leichte Verbesserung des Betonausbreitmaßes beobachtet werden. Für die gekühlte Variante wurde das Ausbreitmaß nach Mischende von 480 mm (Referenz) auf 520 mm (43 μm & 100 J/ml) gesteigert und für die Variante mit Überdruck (53 μm & 100 J/ml, 3,5 bar) konnte das Ausbreitmaß um 100 mm auf 580 mm gesteigert werden. Letzteres ermöglichte eine Reduktion des Fließmittels um 30%, wobei etwa das Ausbreitmaß des Referenzbetons erreicht wurde (460 mm).

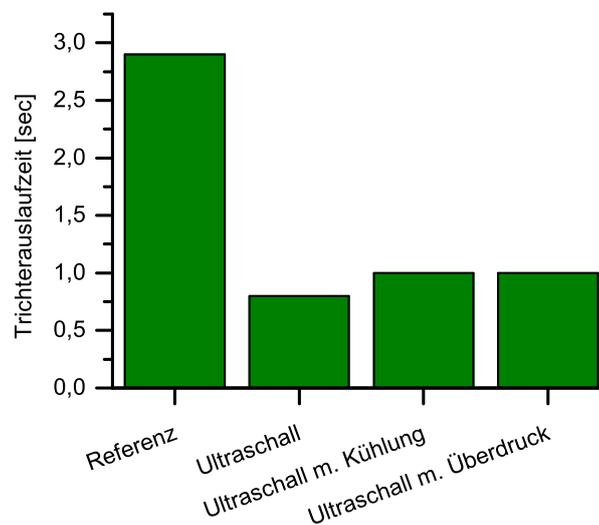


Abbildung 7.6.: Trichterauslaufzeit der Zementsuspensionen unmittelbar nach Beschallung in der Ultraschallanlage. Die Amplitude betrug in den Ultraschallversuchen 43 μm und der Energieeintrag 100 J/ml. Suspensionen mit Ultraschall je drei Messungen, Referenz zwei Messungen.

Im nächsten Schritt wurde geprüft, ob durch die Beschallung der Zementsuspension die Trichterauslaufzeit der Suspension beeinflusst wird.

In Abbildung 7.6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Infolge einer Beschallung der Zementsuspension kommt es zu einer deutlichen Verkürzung der Trichterauslaufzeit. Diese Ergebnisse korrelieren mit einer verringerten Viskosität.

Durch die Ultraschallbehandlung der Zementsuspension wurde die Betontemperatur von 21 bis 24 °C ohne Ultraschall auf circa 26 bis 28 °C mit Ultraschallbehandlung der Zementsuspension erhöht. Die Zementsuspension wird dabei von circa 25 °C nach dem Vormischen auf circa 45 °C nach Ultraschallbehandlung erwärmt. Das ist eine deutliche Erhöhung der Temperatur der Zementsuspension und liegt im Bereich der Wärmebehandlungstemperaturen in Betonfertigteilwerken von 30 bis 60 °C. Durch die spätere Vermengung mit der nicht erwärmten Gesteinskörnung, werden die Betontemperaturen nicht wesentlich erhöht.

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

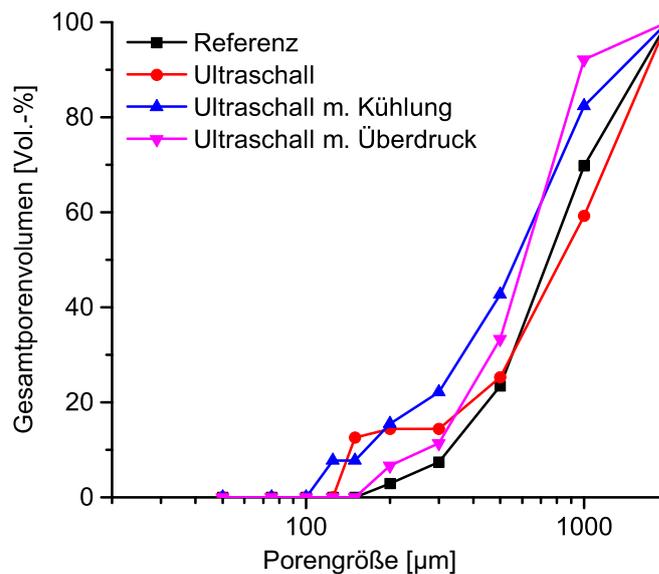


Abbildung 7.7.: Verteilung der Frischbetonluftporen der Grundrezeptur (OPC42) ermittelt mittels AirVoid Analyzer. Alle beschallten Betone weisen einen Energieeintrag von 100 J/ml auf.

Neben den Verarbeitungseigenschaften haben der Luftgehalt und die Luftporenverteilung im Frischbeton einen wesentlichen Einfluss auf die Festbetoneigenschaften. Hierbei zeigt sich, dass sich der Frischluftporengehalt durch die Anwendung von Ultraschall nicht oder nur sehr geringfügig ändert. Der Luftporengehalt lag zwischen 1,9 bis 2,1 Vol.-% für die Referenzbetone und 1,9 bis 2,3 Vol.-% für die Betone mit Ultraschall (alle Varianten). Die ermittelten Werte liegen damit innerhalb der Messtoleranz und zeigen, dass der Einfluss auf den Frischbeton nicht signifikant ist.

Um eventuelle Unterschiede in der Luftporenverteilung der Frischbetone analysieren zu können, wurde mittels Air Void Analyser die Luftporenverteilung unterschiedlich gemischter Betone gemessen. In Abbildung 7.7 ist die Frischluftporenverteilung für eine unbeschallte Referenz sowie für drei unterschiedliche Beschallvarianten dargestellt. Bei der Betrachtung der ermittelten Ergebnisse fällt auf, dass der Gesamtporengehalt mit 0,9 (Referenz) bis 1,3 Vol.-% (Ultraschall) geringer ist, als mittels Druckausgleichverfahren, wobei die Relation jedoch ähnlich ist.

Die unbeschallte Betonprobe (Referenz) zeigt einen stetigen Verlauf und weist ab einer Porengröße von $< 150 \mu m$ keine Poren mehr auf. Die beschallte Probe (Ultraschall) zeigt gegenüber der Referenz ein geringfügig höheren Porengehalt im Bereich 1000 - 2000 μm sowie nur einen geringen Porengehalt im Bereich 125 - 500 μm . Jedoch ist der Bereich mit Poren $< 125 \mu m$ deutlich erhöht. Dies zeigt sich auch für die 2 weiteren Ultraschall-Varianten. Die Variante mit Kühlung sowie die Variante mit Überdruck weisen im größeren Porenbereich ($> 200 \mu m$) niedrigere Volumina auf, jedoch im Bereich $< 125 \mu m$ deutlich erhöhte Porenvolumen. Auf Grund der relativ komplizierten Probennahme¹, sind verfahrensbedingte Ungenauigkeiten zwischen den

¹Entnahme mittels Aufsatz für Bohrmaschine. Der Entnahmekorb, zur Extraktion des Betons mit GK $< 6 \text{ mm}$, wird in den verdichteten Beton zur Entnahme der Probe eingeführt

Betonen allerdings nicht auszuschließen.

7.1.3. Druckfestigkeitsentwicklung

In Abbildung 7.8 sind die Frühdruckfestigkeiten der Grundrezeptur (OPC42) in Abhängigkeit der Ultraschallamplitude (19, 31 und 43 μm) enthalten. Zusätzlich ist mit der gestrichelten Linie die Entschalfestigkeit, also die Mindestdruckfestigkeit zum Entformen von Betonbauteilen in einem Fertigteilprozess, dargestellt.

Wie in der Abbildung dargestellt, steigt die Frühdruckfestigkeit nach 8 - 14 Stunden Hydratation aufgrund der Beschallung signifikant (t-Test, 95% Konfidenzniveau) an. Nach circa 14 Stunden erreichen alle beschallten Varianten Druckfestigkeiten von 13 bis 14 N/mm^2 . Der unbeschallte Referenzbeton weist zu diesem Zeitpunkt eine Druckfestigkeit von circa 5 N/mm^2 auf.

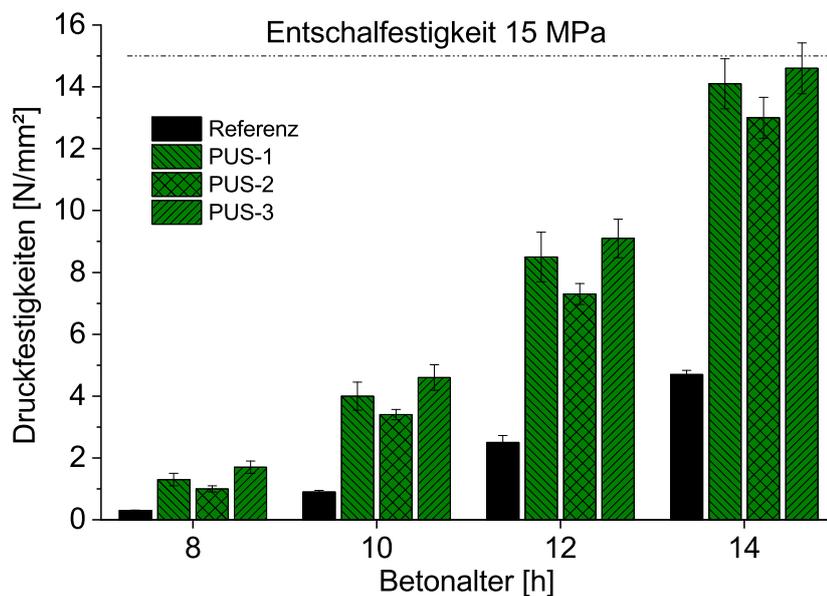


Abbildung 7.8.: Druckfestigkeitsentwicklung der ersten 14 Stunden der Grundrezeptur (OPC42, $w/z = 0,47$) in Abhängigkeit der Ultraschallamplitude. Jede Druckfestigkeit setzt sich aus 9 Einzelmessungen zusammen.

Damit führt die Ultraschallbehandlung zu einer vergleichsweise starken Beschleunigung der Betonerhärtung. Es zeigt sich weiterhin, ebenso wie bei der Temperaturentwicklung, dass der Einfluss der Amplitude eine untergeordnete Rolle spielt. Jedoch unterscheiden sich die Beschallzeiten in Abhängigkeit der Amplitude erheblich. Während eine 43 μm - Amplitude, wegen der höheren Intensität, zu einer kurzen Beschallzeit führt, benötigen Versuche mit kleiner Amplitude (19 μm) sehr lange Beschallzeiten, um die gleiche Energie in das Medium einzutragen.

In Abbildung 7.9 sind die Druckfestigkeiten bis zum 28. Tag dargestellt. Hierbei zeigt sich das nach 24 Stunden Hydratation noch höhere Druckfestigkeiten der beschallten Betone vorliegen. Nach 48 Stunden liegen keine Unterschiede zwischen den getesteten Varianten mehr vor. Nach 7 und 28 Tagen zeigt sich dann eine leichte Reduktion der 28 Tage Druckfestigkeit gegenüber der unbeschallten Referenz. Unterschiede zwischen den einzelnen Ultraschallvarianten sind hierbei nicht signifikant. Die Reduktion der 28-Tage Druckfestigkeit kann möglicherweise auf den leicht erhöhten Luftgehalt zurückgeführt werden.

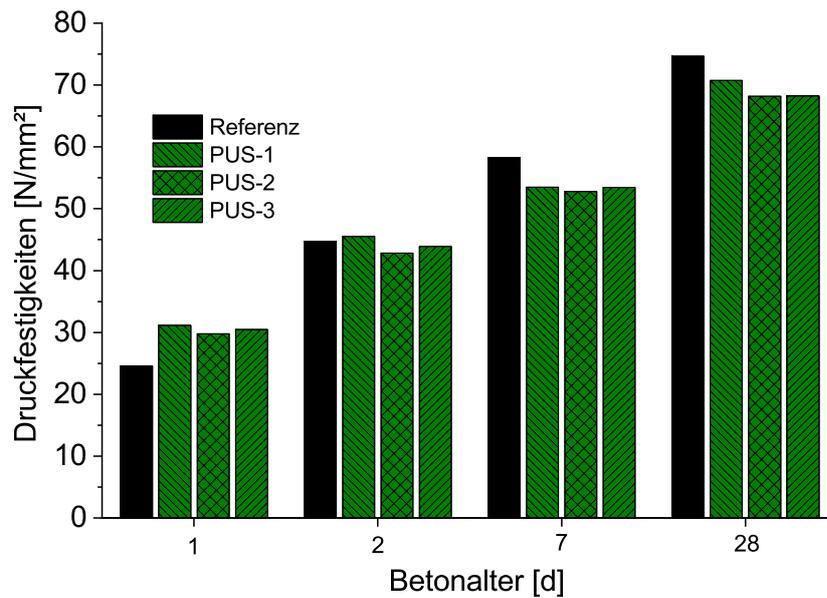


Abbildung 7.9.: Druckfestigkeitsentwicklung bis zum 28. Tag der Grundrezeptur (OPC42, $w/z = 0,47$) in Abhängigkeit der Ultraschallamplitude. Jede Druckfestigkeit setzt sich aus 9 Einzelmessungen zusammen.

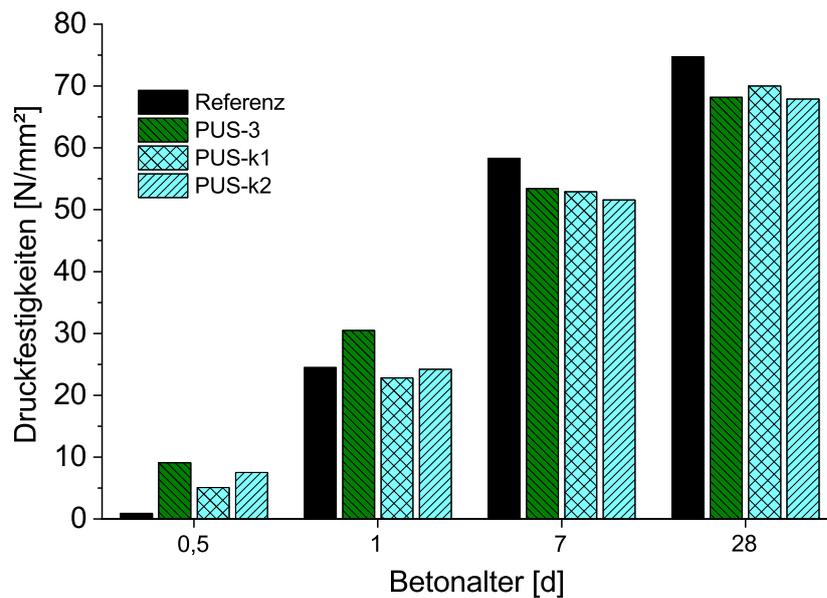


Abbildung 7.10.: Druckfestigkeitsentwicklung bis zum 28. Tag der Grundrezeptur (OPC42, $w/z = 0,47$) bei Applikation einer Kühlung (Mittelwert aus zwei Messungen).

Da die Ultraschallbehandlung mit einer deutlichen Temperatursteigerung einhergeht, wurden Betone mit gekühlten Suspensionen hergestellt. Dazu wurde die Suspension während der Beschallung durch einen Wärmetauscher gepumpt, der mit Wasser als Kühlmedium betrieben wurde. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsentwicklung mit gekühlter Suspension sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Die Betone mit Kühlung ($43\mu\text{m}$ Amplitude und 100 J/ml Energieeintrag)

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

fürten, wie bereits erwähnt, zu einer Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften. Die Frühdruckfestigkeit war bei Beschallung mit Kühlung geringer als bei Beschallung ohne Kühlung. Die Suspensionstemperatur erreichte dabei circa 28 bis 30 °C (sonst 45 °C). Die Druckfestigkeit stieg nach 12 Stunden von 2,5 N/mm^2 (Referenz) auf 5,1 N/mm^2 bei Ultraschallapplikation mit Kühlung (PUS-k1), während die Variante ohne Kühlung 9,1 N/mm^2 erreichte (PUS-3). In einem weiteren Versuch wurde geprüft ob die Reduktion der Druckfestigkeiten durch Kühlung durch die Steigerung des Energieeintrages (und somit einer Verlängerung der Beschallzeit) erhöht werden kann. Deshalb wurde im nächsten Versuch ein Energieeintrag von 250 J/ml gewählt (PUS-k2). Somit hat sich der Energieeintrag mehr als verdoppelt gegenüber der Variante ohne Kühlung (PUS-3). Hierbei zeigte sich eine Steigerung der 12-Stunden Druckfestigkeit auf 7,5 N/mm^2 . Trotz des sehr hohen Energieeintrags, wurde das Niveau der ungekühlten Ultraschallvariante nicht erreicht. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 6. Hier wurde bei einer Steigerung des Energieeintrages über die kritische Energie hinaus keine weitere Reduktion des Erstarrungsbeginn mehr ermittelt.

Ein ähnliches Bild zeigte sich bei der Applikation eines Überdrucks, wie in Tabelle 7.3 dargestellt. Auf Empfehlung des Herstellers der Ultraschalltechnik wurde der Druck in der Beschallzelle mithilfe eines Quetschventils (testweise) manuell erhöht. Die Kombination einer 53 μm Amplitude mit einem Überdruck von 3,5 bar führte zu hohen Leistungseinträgen. Dabei konnte nur eine geringe Steigerung der Druckfestigkeiten erreicht werden.

Tabelle 7.3.: Druckfestigkeit nach 8, 12 und 24 Stunden sowie 28 Tagen beschallter Beton mit und ohne Überdruck in der Beschallzelle. Die Amplitude betrug 53 μm und der Energieeintrag 100 J/ml. Zum Vergleich zusätzlich die Variante PUS-3 ohne Überdruck mit 43 μm Amplitude und 100 J/ml Energieeintrag.

Variante	Ausbreitmaß	8 h	12 h	24 h	28 Tage
53/100 Drucklos	43,5 cm	1,2	6,0	24,6	70,7
53/100 - 3,5 bar	46 cm	1,1	4,9	21,4	67,2
PUS-3	42 cm	1,7	9,1	30,5	68,2

Wie bereits bei den Frischbetoneigenschaften beschrieben, führte die Erhöhung des Druckes in der Beschallzelle zur Steigerung des Ausbreitmaßes. Dies erlaubte eine Reduktion des Fließmittels um 30%. Die Frühdruckfestigkeit wurde jedoch nicht signifikant gesteigert, verglichen mit der drucklosen Variante PUS-3 oder der drucklosen Variante mit 53 μm Amplitude. Wie bereits in den technischen Grundlagen beschrieben, ist die Leistung des Generators proportional zur Energie die aufgebracht wird um eine bestimmte Amplitude (= Arbeit) zu verrichten. Wird nun der Druck in der Beschallzelle erhöht, erhöht sich nur der Leistungsbedarf des Generators um die gleiche Arbeit zu verrichten (53 μm Amplitude) nicht jedoch die „Wirkung“ des Ultraschalls. Ein weiterer positiver Einfluss, zusätzlich zur Beschallung, ist daher nicht zu erwarten. Der positive Einfluss auf das Ausbreitmaß, kann unter Umständen auf eine reduzierte Wirkung des Ultraschalls unter Druck zurückzuführen sein, da bei geringerem (wirksamen) Energieeintrag das Ausbreitmaß in der Regel höher ist.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen eine deutliche Beschleunigung der Druckfestigkeitsentwicklung für beschallte Betone. Im Folgenden wurde geprüft ob die Ultraschallanwendung Änderungen der Betonzusammensetzung (Zementart) und der Produktionsbedingungen (Wärmebehandlung) ermöglicht. Dies kann sich positiv auf die Kosten und/oder die Ökobilanz der produzierten Betone auswirken.

Im ersten Versuch wurde die Substitution der bisher betrachteten Betonrezeptur mit einem Portlandzement CEM I 52,5 R durch einen Beton gleicher Zusammensetzung mit CEM I 42,5 R geprüft. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsentwicklung bis 14 Stunden sind in Abbildung 7.11 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der ursprüngliche Zement durch Ultraschallbehandlung durch einen Zement geringerer Festigkeitsklasse leistungsneutral substituiert werden kann. Hierbei sind jedoch die Auswirkungen auf die 28-Tage Druckfestigkeit zu berücksichtigen.

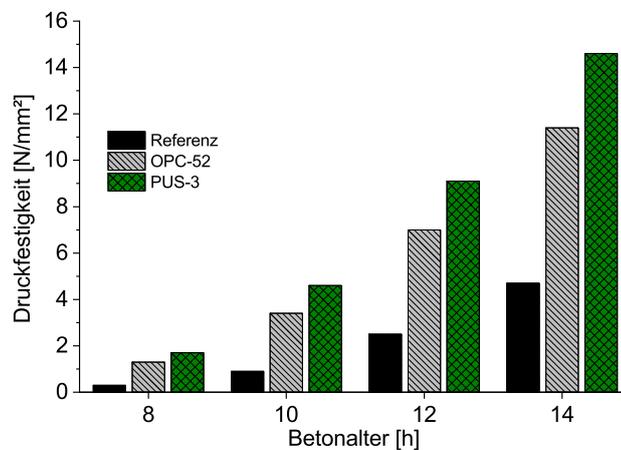


Abbildung 7.11.: Druckfestigkeitsentwicklung eines beschallten/unbeschallten Betons mit CEM I 42,5 R gegenüber einem Beton gleicher Zusammensetzung mit einem CEM I 52,5 R. OPC-52 zwei Wiederholungs-messungen.

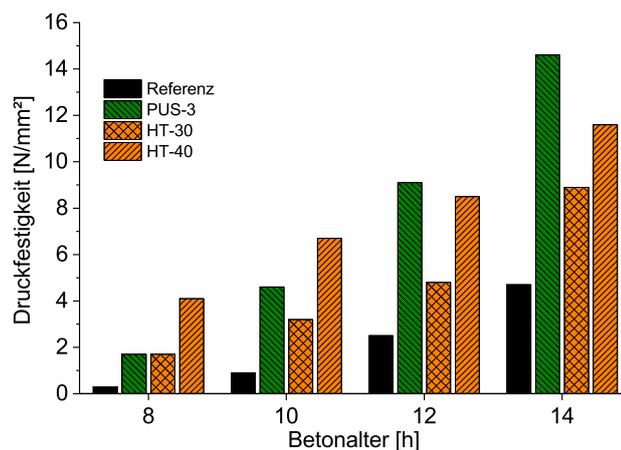


Abbildung 7.12.: Druckfestigkeitsentwicklung eines beschallten/unbeschallten Beton mit CEM I 42,5 R gegenüber einem Beton gleicher Zusammensetzung mit einem CEM I 52,5 R.

In einem weiteren Versuch wurde die energieintensive Wärmebehandlung im Vergleich zur Ul-

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

traschallbehandlung betrachtet. Hierbei wurden Betone gleicher Zusammensetzung für 4 Stunden bei 30 (HT-30) und bei 40 °C (HT-40) nach einer Vorlagerungszeit von 60 Minuten wärmebehandelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Hierbei zeigt sich besonders zu den sehr frühen Prüfzeiten eine deutliche Steigerung der Druckfestigkeiten. Die bei 40 °C wärmebehandelte Probe (HT-40) erreicht nach 8 Stunden 4,1 N/mm^2 im Gegensatz zur beschallten Probe mit 1,7 N/mm^2 . Die beschallte Probe (PUS-3) liegt mit der Festigkeit nach 8 Stunden im Bereich der bei 30 °C wärmebehandelten Probe. Nach 12 Stunden erreicht die beschallte Probe die gleichen Druckfestigkeiten wie der Beton mit 40 °C Wärmebehandlung (PUS-3 mit 9,1 zu 8,5 N/mm^2 bei HT-40). Nach 14 Stunden liegen die Druckfestigkeiten des Betons PUS-3 deutlich über dem des Betons mit Wärmebehandlung.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wärmebehandlung eine effektive Maßnahme zur Steigerung der Druckfestigkeiten darstellt, vor allem zu sehr frühen Prüfzeiten (< 12 Stunden). Die gesteigerte Festigkeitsentwicklung der beschallten Betone resultiert jedoch in höheren 14 Stunden Druckfestigkeiten und einem früheren Erreichen der 15 N/mm^2 Entschalfestigkeit für die gewählte Rezeptur.

7.1.4. Dauerhaftigkeitsuntersuchungen

Im Weiteren werden die verschiedenen Dauerhaftigkeitsuntersuchungen betrachtet. Die Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit dienen der Identifikation von Unterschieden zwischen konventionell hergestellten, suspensionsgemischten und beschallten Betonen (ausgenommen Sulfatlagerung, diese wurde am Mörtel durchgeführt).

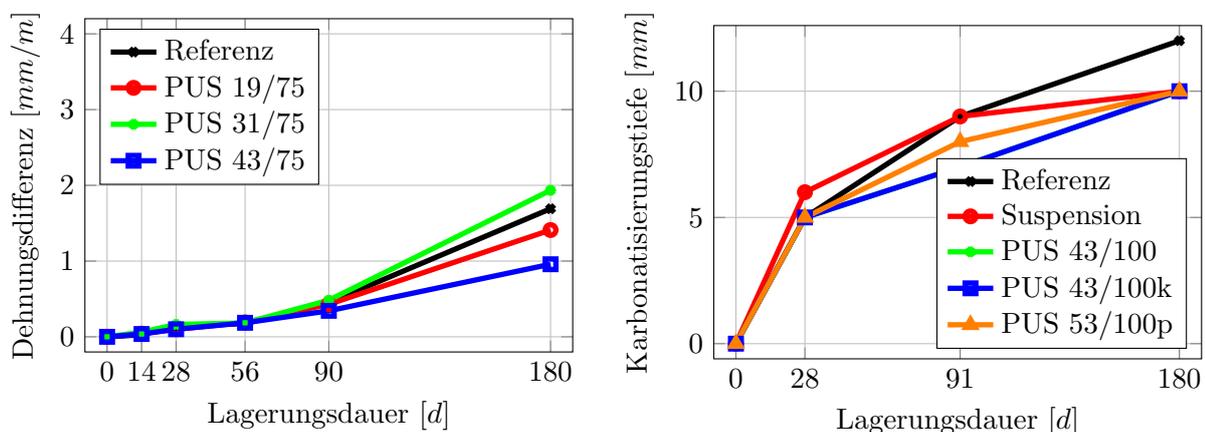


Abbildung 7.13.: LINKS: Dehnungsdifferenzen Sulfatlagerung nach SVA- Verfahren für unterschiedlich beschallte und unbeschallte Mörtel (3 Einzelmessungen); RECHTS: Karbonatisierungstiefe nach 3%iger CO_2 -Lagerung (3 Einzelmessungen).

Sulfatwiderstand

In Abbildung 7.13 sind die Ergebnisse der Dauerhaftigkeitsuntersuchungen hinsichtlich Sulfatwiderstand und Karbonatisierung dargestellt. Für die Untersuchung des Widerstandes gegenüber

einem Sulfatangriff (siehe 7.13 links), wurde das SVA- Verfahren mit einer Sulfatkonzentration von 4,4% Na_2SO_4 über einen Zeitraum von 90 Tagen angewendet. In der Referenzlagerung wurden die Proben in einer $Ca(OH)_2$ - Lösung gelagert. Die Ergebnisse werden als Dehnungsdifferenz zwischen den sulfatgelagerten und den $Ca(OH)_2$ -gelagerten Proben angegeben. Im Gegensatz zu den anderen Dauerhaftigkeitsuntersuchungen, wurden die Proben hier verfahrensbedingt als Mörtel und nicht in der üblichen Betonzusammensetzung geprüft. Es zeigte sich für alle Proben nach 90 Tagen eine Dehnungsdifferenz unter dem Grenzwert von 0,5 mm/m. Die mit hoher Amplitude beschallte Probe (43/75) wies, gegenüber den anderen Proben, eine geringfügig kleinere Dehnungsdifferenz auf. Da sich nach 90 Tagen keine deutlichen Unterschiede zeigten, wurden die Proben bis zum 180. Tag weiter nach Vorschrift gelagert. Nach 180 Tagen kam es zu einem deutlichen Anstieg der Dehnungen aller Proben. Eine Abgrenzung hinsichtlich der Herstellungsart kann hierbei jedoch nicht mehr vorgenommen werden.

Karbonatisierungswiderstand

In Abbildung 7.13 rechts sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Karbonatisierungswiderstand dargestellt. Das Prüfverfahren wurde in Anlehnung an den Normentwurf ONR CEN/TS 12390-12 („Beschleunigtes Karbonatisierungsverfahren“) durchgeführt. Wie in der Abbildung 7.13 rechts zu erkennen ist, sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beschallten und unbeschallten Betonen zu erkennen. Ein Einfluss einer PUS-Behandlung auf das Karbonatisierungsverhalten kann damit für die hier betrachteten Betone ausgeschlossen werden.

Chlorideindringwiderstand

In Tabelle 7.4 sind die Ergebnisse der Messung des Chlorideindringwiderstandes, ermittelt nach dem BAW- Merkblatt „Chlorideindringwiderstand von Beton“, dargestellt. Es zeigen sich für die

Tabelle 7.4.: Chloridmigrationskoeffizient für beschallte und unbeschallte Betone (3 Einzelmessungen.)

Referenz	Suspension	PUS 43/100	PUS 43/100k	PUS 53/100p
$[m^2/s]$	$[m^2/s]$	$[m^2/s]$	$[m^2/s]$	$[m^2/s]$
$8,3 * 10^{-12}$	$8,0 * 10^{-12}$	-	$8,5 * 10^{-12}$	$8,7 * 10^{-12}$

beschallten Betone keine deutlichen Abweichungen von der Referenz. Die in der beschriebenen Weise hergestellten beschallten Betone weisen also gegenüber den konventionell gemischten Betonen keine Veränderung im Chlorideindringwiderstand auf.

Frost/Tauwiderstand

In Abbildung 7.14 sind die Ergebnisse des Frostwiderstandes nach dem CIF- Test dargestellt. Hierbei kam es nur zu geringen Abwitterungen (nicht dargestellt) um $200 g/m^2$ für die getesteten

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

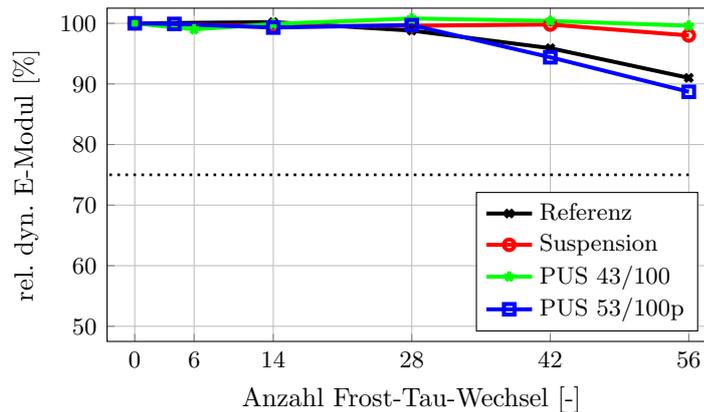


Abbildung 7.14.: Frostwiderstandsprüfung der Betone (ohne LP-Bildner) nach dem CIF- Verfahren.

Varianten. Das maßgebliche Kriterium für den CIF Test ist der Abfall des relativen dynamischen E- Moduls, welcher auf die innere Gefügeschädigung schließen lässt. Wie der Abbildung 7.14 dargestellt, weisen alle Betone nach 56 Frost-Tau-Wechseln relative dynamische E-Moduln zwischen 90 bis 100 % auf. Das Abnahmekriterium (nach 28 Frost- Tau- Wechseln ein relativer dynamischer E- Modul von größer 75 %) ist für alle Varianten erfüllt.

Alkali-Kieselsäure-Reaktion

In Abbildung 7.15 sind die Untersuchungsergebnisse der Klimawechsellagerung der unterschiedlich hergestellten Betone dargestellt. Die FIB- Klimawechsellagerung dient als beschleunigte AKR-Prüfung. Die Prüfung im Rahmen des Projektes umfasste dabei 12 Zyklen, wobei ein Zyklus aus je 4 Tagen Trocknung (60°C, < 10 % rel. Feuchte), 14 Tagen Nebel (45°C, 100 % rel. Feuchte) und 3 Tagen Frost- Tau- Wechsel (-20°C bis 20°C) besteht. Die Prüfung erfolgte dabei ohne externe Alkalizufuhr. Für die Untersuchungen wurden 3 verschiedene Bindemittel/Gesteinskörnungs-Kombinationen hergestellt:

1. Reaktive Gesteinskörnung (Grauwacke) und Zement mit niedrigem Na-Äquivalent (CEM I 42,5 R SR3/ NA); **NA-rGK**
2. Nicht-reaktive Gesteinskörnung (Granit) mit Zement mit hohem Na-Äquivalent (CEM I 42,5 R); **nGrK**
3. Reaktive Gesteinskörnung (Grauwacke) mit Zement mit hohem Na-Äquivalent (CEM I 42,5 R); **rGK**

Somit sollte sichergestellt werden, dass sowohl günstige als auch weniger günstige Bedingungen für eine AKR vorliegen. Zusätzlich wurde, um eine Schädigung durch Frost-/ Tauwechsel zu vermeiden, ein LP-Bildner eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass Betone mit beschallter Zementsuspension als LP-Betone hergestellt werden können. Der Luftgehalt der Betone lag dabei zwischen 4,5 und 6,5 Vol.-%.

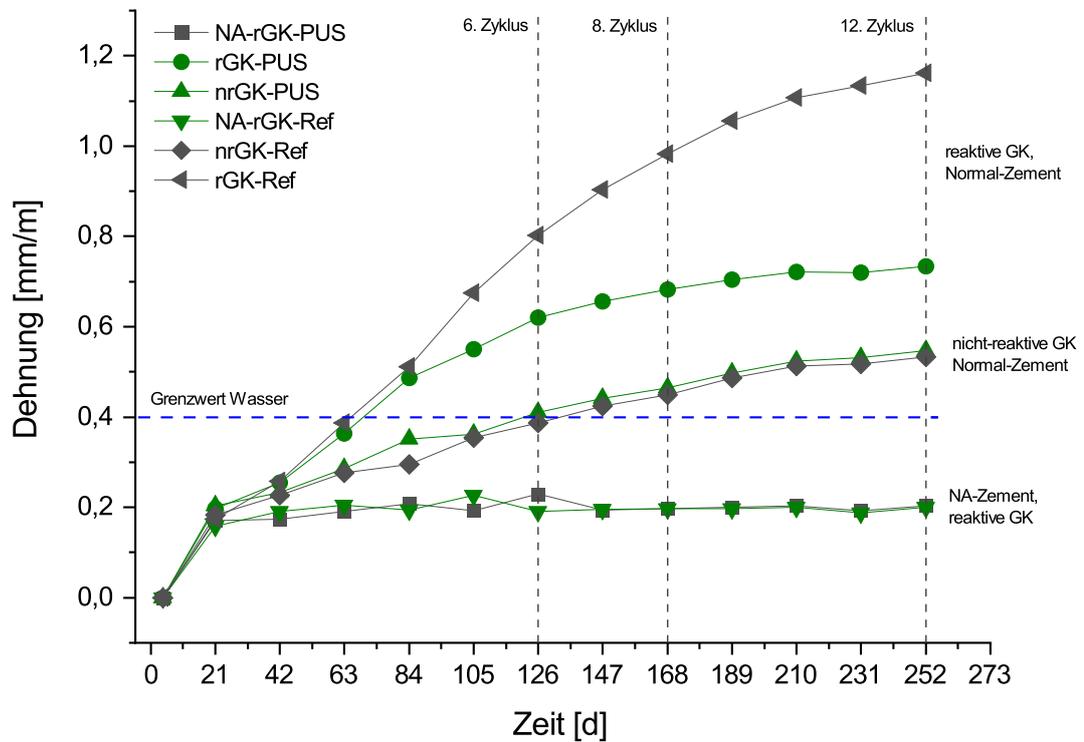


Abbildung 7.15.: Längenänderung der Betone infolge der FIB-Klimawechsellagerung

Wie der Abbildung 7.15 entnommen werden kann, bilden sich 3 Trends aus. Der Beton mit NA-Zement und reaktiver Gesteinskörnung wies die geringsten Dehnungen im betrachteten Zeitraum auf. Zwischen Referenzbetonen (graue Linie) und Ultraschallbetonen (grüne Linie) traten keine nennenswerten Unterschiede auf. Die zweite Variante mit nicht-reaktiver Gesteinskörnung und Zement mit hohem NA-Äquivalenz, zeigte im Gegensatz dazu deutliche höhere Dehnungen im Untersuchungszeitraum. Jedoch treten auch hier keine Unterschiede zwischen Referenz- und Ultraschallbeton auf. In der dritten Serie kam es ab dem 4. Zyklus (84. Tag) zur Ausbildung einer stärkeren Dehnung im Referenzbeton. Diese Unterschiede bilden sich im weiteren Prüfverlauf deutlich aus. Nach 12 Zyklen weist der unbeschaltete Beton eine Dehnung von 1,16 mm/m auf, während die beschaltete Variante lediglich eine Dehnung von 0,73 mm/m aufweist. Zur weiteren Betrachtung dieser großen Unterschiede, wurden Dünnschliffe angefertigt und mittels Lichtmikroskop ausgewertet. In Abbildung 7.16 ist der Dünnschliff mit (links) rot markierten Stellen mit AKR-Gel und (rechts) mit Nachzeichnung vorhandener Risse. Wobei bei einigen Rissen nicht ausgeschlossen werden kann, dass diese durch Sägen und Schleifen entstanden sind.

Im Gefüge zeigen sich gerissene Grauwacke-Körner mit AKR-Merkmalen (siehe Bilder in Abbildung 7.17, jedoch sind nicht alle Risse in den Grauwackekörnern eindeutig AKR-bedingt. Es zeigen sich vergleichsweise geringe Gelmengen in den einzelnen Poren. Außer dem AKR-Gel sind

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton



Abbildung 7.16.: Dünnschliffaufnahme des beschallten Betons (rGK-PUS) unter Lichtmikroskop. Links mit roten Kreisen gekennzeichnetes AKR-Gel und schwarze Ziffern für Detailbilder und rechts mit Kennzeichnung der Risse

keine anderen Phasenneubildungen zu erkennen.

In Abbildung 7.18 und im Detail in Abbildung 7.19 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen des unbeschallten Betons der Serie rGK-Ref dargestellt. Es zeigt sich besonders in Abbildung 7.18 eine verstärkte AKR-Bildung (rote Kreise). Hierbei sind im Oberflächenbereich (0-1 cm) zahlreiche Risse, die z. T. deutlich oberflächenparallel verlaufen, zu erkennen. Dies kann unter Umständen auf eine Schädigung durch Frost zurückzuführen sein. Einige Risse sind darüber hinaus mit Ettringit gefüllt. Ab circa 1 cm Tiefe liegen gerissene Grauwacke-Körner mit AKR-Merkmalen vor, wobei nur ein Teil der Risse in den Grauwacke-Körnern eindeutig einer AKR zugeordnet werden kann. Im Vergleich zum Ultraschallbeton ist jedoch deutlich mehr AKR-Gel zu erkennen. Dies wurde unter Umständen durch eine höhere Wasseraufnahme durch die oberflächliche Schädigung des Betons verursacht. Neben dem AKR-Gel und geringen Mengen an Ettringit sind keine anderen Phasenneubildungen zu erkennen.

Aufgrund der Untersuchungen kann somit festgehalten werden, dass die Beschallung von Betonen nicht zu einer verstärkten AKR führt. Darüber hinaus kann aus den Ergebnissen mit unterschiedlichen Gesteinskörnungen gefolgert werden, dass die Langzeitstabilität von Betonen, die mit Ultraschallbehandlung hergestellt wurden, unter wechselnden klimatischen Bedingungen

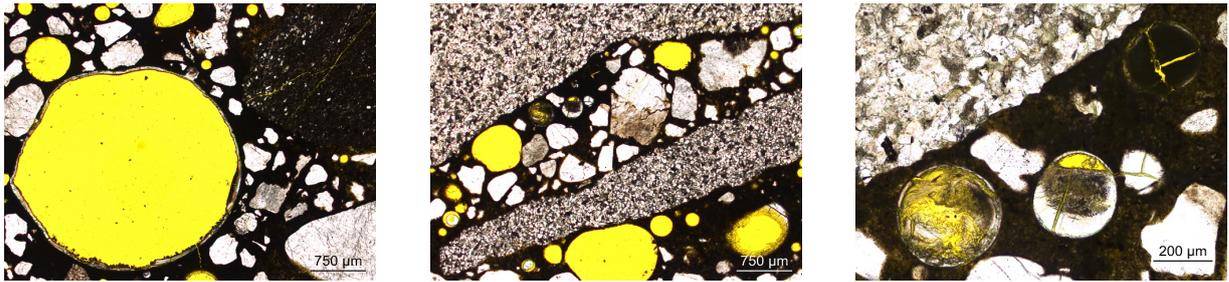


Abbildung 7.17.: LINKS: Pore mit AKR-Gel im Randbereich neben einem gerissenen Grauwackekorn MITTE: Poren mit AKR-Gel neben Grauwackekörnern RECHTS: Details aus Bild Mitte

gegeben ist.

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

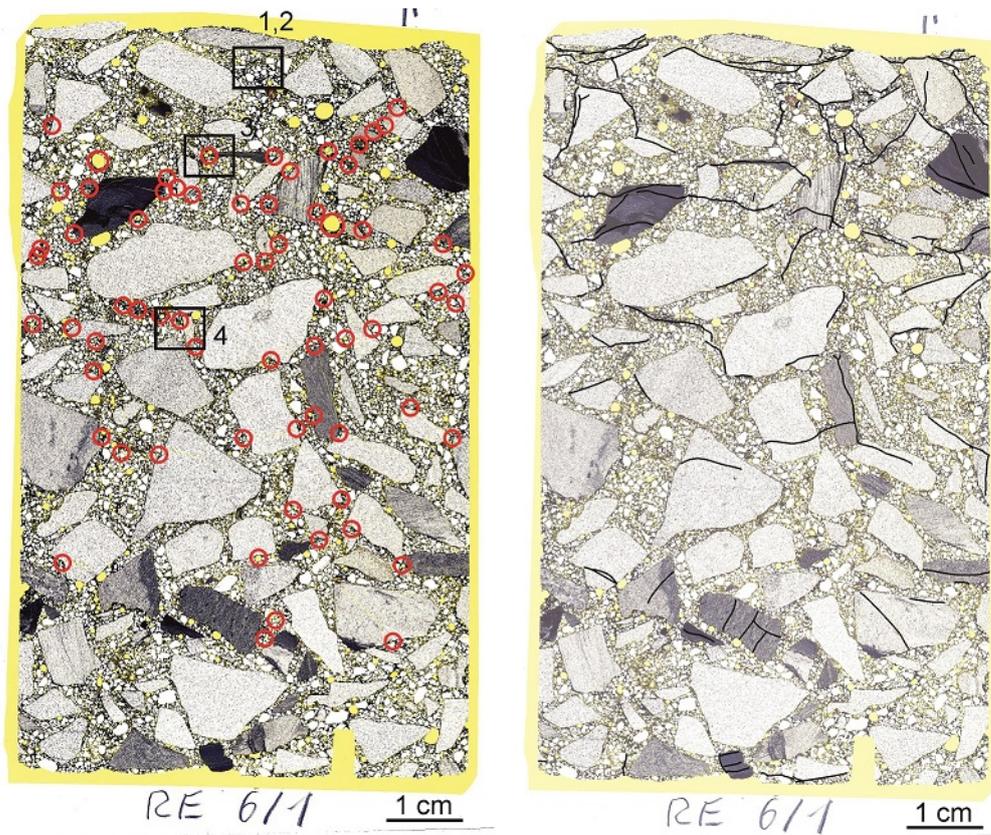


Abbildung 7.18.: Dünnschliffaufnahme des unbeschaltten Betons (rGK-Ref) unter Lichtmikroskop. Links mit roten Kreisen gekennzeichnetes AKR-Gel und schwarze Ziffern für Detailbilder und rechts mit Kennzeichnung der Risse

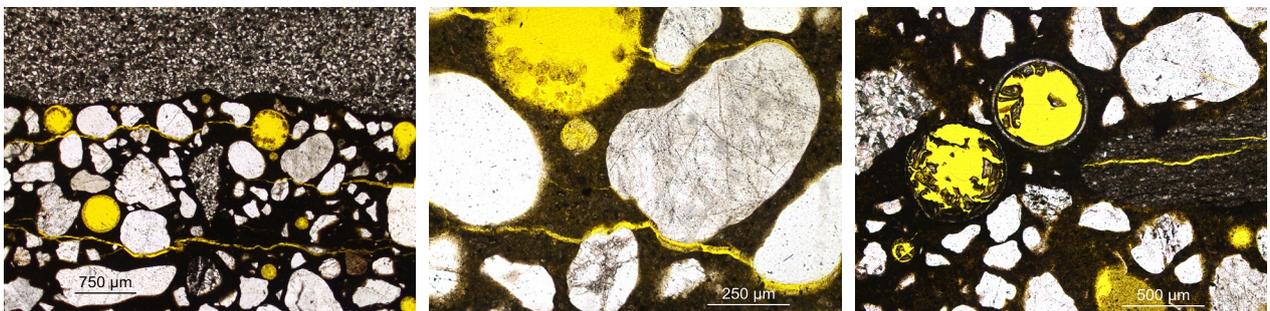


Abbildung 7.19.: LINKS: Oberflächenparallele Risse, z.T. mit Ettringit gefüllt MITTE: Detail aus Bild links RECHTS: Poren mit AKR-Gel neben gerissenem Grauwackekorn

7.1.5. Kompositzemente

Der Anteil an Kompositzementen im Betonbau nimmt seit Jahren kontinuierlich zu. 2018 betrug der Anteil an Portlandzement in Deutschland noch 27 % vom Gesamtzementverbrauch². Um den Einfluss von Ultraschall auf Betone mit Kompositzementen zu evaluieren, wurde die Betonrezeptur OPC-047 mit folgenden 4 Kompositzementen hergestellt:

1. CEM II/A-LL 42,5 N (PLL)
2. CEM II/A-S 52,5 R (PHZ)
3. CEM II/B-M (V-LL) 42,5 N (PKZ)
4. CEM III/A 42,5 N - LH/SR/NA (HOZ)

Die chemische Zusammensetzung der Zemente ist in Tabelle A.3 im Anhang dargestellt. Die Herstellung der Betone erfolgte dabei analog der bisherigen Untersuchungen der Stufe 1. Bei der Auswahl der Kompositzemente wurde darauf geachtet ein möglichst breites Feld häufig angewendeter Zemente abzudecken.

Tabelle 7.5.: Druckfestigkeiten der Betone mit verschiedenen Kompositzementen mit und ohne Beschallung [N/mm^2]

Betonalter	PLL		PHZ		PKZ		HOZ	
	REF	PUS	REF	PUS	REF	PUS	REF	PUS
8 h	0,4	1,1	1,5	4,7	0,6	1,7	0,0	0,7
10 h	0,8	1,4	4,0	9,9	1,5	4,0	0,4	1,2
12 h	2,5	4,1	7,5	14,3	3,9	7,9	1,1	1,9
24 h	14,6	15,3	30,4	30,4	21,0	21,6	5,5	7,7
2 d	28,2	26,5	44,6	42,6	34,5	31,4	14,8	15,3
28 d	60,9	55,7	77,1	67,2	65,3	57,8	56,5	52,4

Die absoluten Druckfestigkeiten der Betone mit Kompositzementen mit und ohne Ultraschall sind in Tabelle 7.5 dargestellt. In Abbildung 7.20 sind aufbauend darauf die RELATIVEN Druckfestigkeiten der beschallten Betone mit Portlandkalksteinzement dargestellt. Die Referenzlinie entspricht dabei dem unbeschallten Beton. Hierbei zeigt sich, dass die relative Druckfestigkeit (Verhältnis Druckfestigkeit von unbeschallten zu beschallten Beton) nur in den ersten 24 Stunden erhöht ist. Nach 8 Stunden ist die relative Druckfestigkeit mit 270 %, also die Beschleunigung durch Ultraschall, am größten.

Der Beton mit Portlandhüttenzement CEM II/A-S 52,5 R erreicht durch den höheren Aufnahlgangrad ($5800 \text{ cm}^2/g$ nach dem Blaine-Verfahren) auch höhere Frühfestigkeiten (nach 12 Stunden $7,5 \text{ N/mm}^2$). Der Einsatz von Ultraschall führt hier zu einer deutlichen Beschleunigung der Frühfestigkeiten (nach 12 Stunden $14,3 \text{ N/mm}^2$, vgl. Tabelle 7.5). In Abbildung 7.21 sind die dazugehörigen relativen Druckfestigkeiten dargestellt. Hierbei zeigt sich ein Verlauf analog zum

²Quelle: VDZ, Stand 2019

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

Beton mit Portlandkalksteinzement. Die größten relativen Druckfestigkeiten wurden in der ersten 12 Stunden der Betonerhärtung ermittelt und erreichen nach 8 Stunden mit über 300 % mehr als die 3-fache Druckfestigkeit im Vergleich zum unbeschallten Beton. Weiterhin zeigt sich auch eine relative Druckfestigkeit von 87 % nach 28 Tagen, also eine Reduktion der 28-Tage Druckfestigkeit durch Ultraschallanwendung.

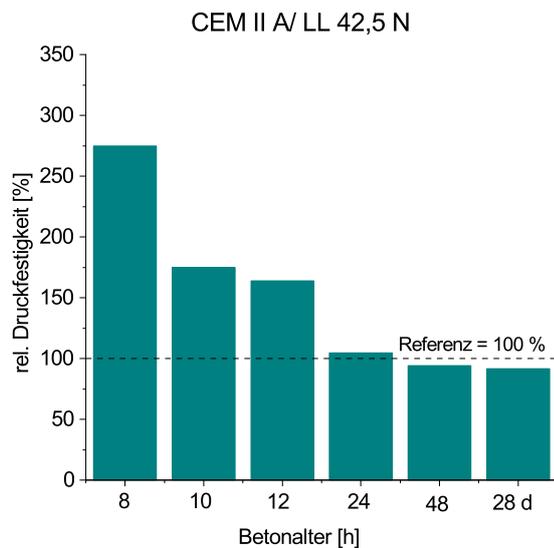


Abbildung 7.20.: Relative Druckfestigkeiten bis zum 28. Tag des Ultraschallbetons mit CEM II/ A-LL 42,5 N. 100 % entsprechen der Referenzdruckfestigkeit ohne Ultraschall.

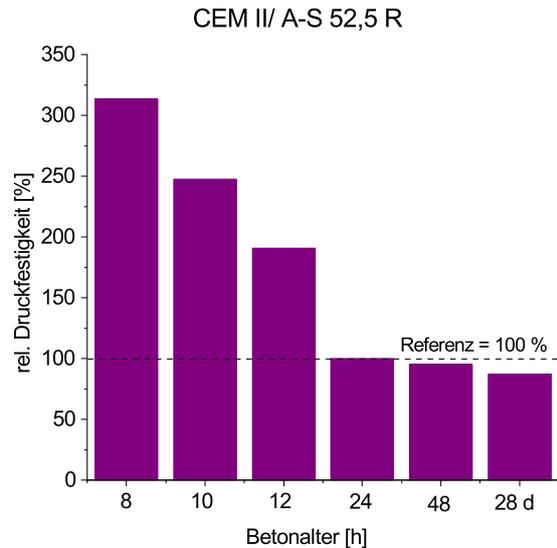


Abbildung 7.21.: Relative Druckfestigkeiten bis zum 28. Tag des Ultraschallbetons mit CEM II/ A-S 52,5 R. 100 % entsprechen der Referenzdruckfestigkeit ohne Ultraschall.

Weiterhin wurde der Beton mit der Grundrezeptur mit einem Portlandkompositzement CEM II/B-M (V-LL) 42,5 N mit den weiteren Hauptbestandteilen Flugasche und Kalksteinmehl hergestellt. Dieser Beton erreicht ohne Ultraschall in den ersten 12 Stunden eine Druckfestigkeit von $3,9 \text{ N/mm}^2$. Durch Ultraschallanwendung kann die Druckfestigkeit nach 12 Stunden auf $7,9 \text{ N/mm}^2$ gesteigert werden. In der dazugehörigen Abbildung 7.22 zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der relativen Druckfestigkeit wie für die bisher gezeigten Zemente. Die Beschleunigung der Betonerhärtung findet im Beton mit PKZ in den ersten 12 - 18 Stunden statt. Nach 24 Stunden ist keine Steigerung der Druckfestigkeit gegenüber der Referenz mehr festzustellen. Nach 28 Tagen sinkt die relative Druckfestigkeit auf 89 % des Referenzbetons mit PKZ ohne Ultraschall.

Die letzte untersuchte Variante ist ein Beton mit Hochofenzement CEM III/A 42,5 N - LH/SR/NA. Hierbei liegt das Festigkeitsniveau aufgrund des hohen Substitutionsgrades von Portlandklinker mit 40% Hüttensand und dem geringeren Aufmahlgrad ($4340 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach dem Blaine-Verfahren) deutlich niedriger. Nach 8 Stunden konnten im unbeschallten Beton noch keine Druckfestigkeiten ermittelt werden. Die beschallte Variante wies mit $0,7 \text{ N/mm}^2$ ebenfalls nur sehr geringe Frühfestigkeiten auf. Bis 12 Stunden steigerten sich die Druckfestigkeiten lediglich auf 1,1 im

unbeschallten bzw. $1,9 \text{ N/mm}^2$ im beschallten Beton. Die relativen Druckfestigkeitssteigerungen erscheinen mit 300 % nach 10 Stunden groß, sind jedoch wegen der niedrigen Referenzwerte ($0,4 \text{ N/mm}^2$) ebenfalls marginal. Nach 2 Tagen erreicht der Beton HOZ die angestrebte Entschalfestigkeit von rund 15 N/mm^2 , wobei zu dieser Zeit keine Unterschiede mehr zwischen dem beschallten und unbeschallten Beton vorliegt. In Abbildung 7.23 sieht man die relativen Druckfestigkeiten mit vergleichbarem Verlauf wie bei den vorherigen Zementen, wobei hier nach 24 Stunden noch eine leichte Steigerung der Druckfestigkeiten beobachtet wurde (40 %). Nach 28 Tagen beträgt wird die Druckfestigkeit auf 93 % des Referenzbetons reduziert.

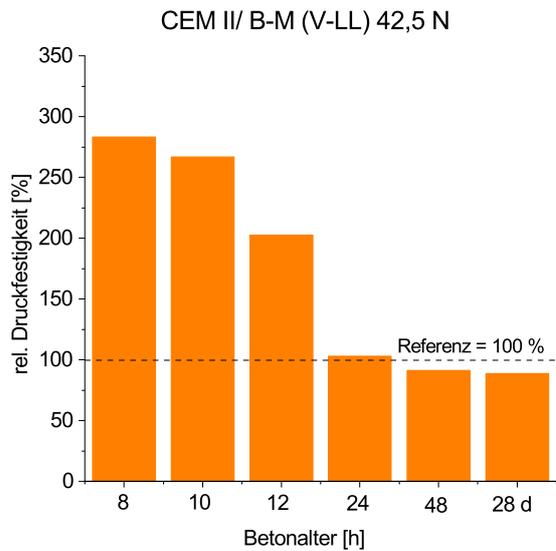


Abbildung 7.22.: Relative Druckfestigkeiten bis zum 28. Tag des Ultraschallbetons mit CEM II/ B-M (V-LL) 42,5 N. 100 % entsprechen der Referenzdruckfestigkeit ohne Ultraschall.

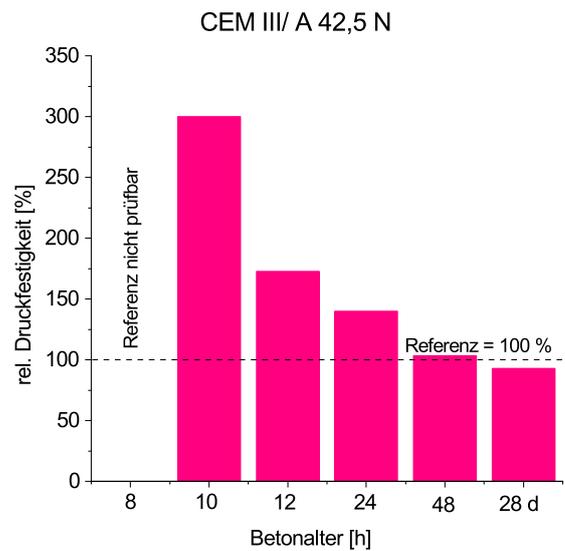


Abbildung 7.23.: Relative Druckfestigkeiten bis zum 28. Tag des Ultraschallbetons mit CEM III/ A 42,5 N. 100 % entsprechen der Referenzdruckfestigkeit ohne Ultraschall.

7.1.6. Zusammenfassung Ergebnisse mit Anlagenkonzept 1

Portlandzementbeton

In den hier dargestellten Untersuchungen, zeigte sich durch das ultraschallgestützte Betonmischen ein Einfluss auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften. Hierbei wurde eine leichte Reduktion des Ausbreitmaßes für die gewählte Zement-Fließmittel-Kombination festgestellt. Diese Reduktion ist abhängig vom Energieeintrag. Bei Reduktion des Energieeintrags auf 50 J/ml ist die Reduktion des Ausbreitmaßes etwas geringer ausgeprägt. Der Einfluss von Ultraschall auf die Fließfähigkeit der fließmittelfreien Zementsuspension ist, wie anhand der Trichterauslaufzeit gezeigt, positiv. Die Verringerung des Ausbreitmaßes nach Anwendung von Ultraschall wird auf das Überschreiten des kritischen Energieeintrages zurückgeführt. Die Versuche an Zementsuspensionen zeigen für w/z -Werte $< 0,50$ Werte für E_{krit} von kleiner 50 J/ml.

Die Druckfestigkeitsentwicklung ist infolge einer Ultraschallbehandlung der Zementsuspension stark beschleunigt. Hierbei konnten insbesondere die Frühdruckfestigkeiten (bis 14 Stunden Betonalter) signifikant gesteigert werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass das Potential genutzt werden kann um Zemente niedrigerer Festigkeitsklasse (z.B. CEM I 52,5 R durch CEM I 42,5 R) bei gleichen oder höheren Frühfestigkeiten einzusetzen. Darüber hinaus ist auch eine Substitution einer Wärmebehandlung durch den Einsatz von Ultraschall möglich. Zwar wiesen die Betone mit Wärmebehandlung nach 8 und 10 Stunden noch höhere Druckfestigkeiten auf. Nach 10 Stunden waren die Druckfestigkeiten der beschallten Betone jedoch bereits in einem ähnlichen Bereich oder sogar höher als die der Betone mit Wärmebehandlung.

Neben den Druckfestigkeiten spielt die Dauerhaftigkeit eine zentrale Rolle bei der Herstellung von qualitativ hochwertigen Betonen. Dazu wurden relevante Einwirkungsszenarien (außer XF4) geprüft. Hierbei kam es durch Ultraschallanwendung zu keiner (weder positiv noch negativ) Veränderung der Dauerhaftigkeit der Betone. Vereinzelt traten geringfügige Verbesserungen auf, die jedoch nicht systematisch waren.

Technologisch konnte mit diesen Versuchen der Beweis erbracht werden, dass Betone mit Ultraschall im Labormaßstab produziert werden können. Jedoch ist durch die aufwändige Herstellung der Suspension (Handrühren, Umfüllen, Pumpen, Beschallen, Umfüllen, Wiegen,...), die komplizierte Anlage und der sehr langen Beschallzeiten kein Bezug zur praktischen Anwendung gegeben. Der Aufbau der Anlage ist für die Anwendung im Betonwerk gänzlich ungeeignet und müsste durch ein einfacher zu bedienendes und leichter zu reinigendes System ersetzt werden. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Ultraschallparameter auf die leistungsfähigste Kombination (PUS-3) mit 43 μm Amplitude und einem Energieeintrag von 100 J/ml beschränkt. Diese Überlegungen sowie konstruktive Änderungen dazu sind Gegenstand der Betonuntersuchungen mit dem Anlagenkonzept 2.

Betone mit Kompositzementen

Da ein stetig steigender Anteil der Betone Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen aufweist (siehe Abbildung 2.2), wurden punktuell Untersuchungen mit CEM II-Zementen bzw. einem CEM III-Zement durchgeführt. Alle verwendeten Zemente konnten durch eine Ultraschallbe-

handlung beschleunigt werden, vor allem in den ersten 24 Stunden. Es zeigten sich dabei 2 verschiedene Resultate. Waren die Frühfestigkeiten des Ausgangsbetons hoch (z.B. mit CEM II/ B-S 52,5 R), waren die Frühdruckfestigkeiten der beschallten Betone hoch und erreichten z. T. nach 12 Stunden die Entschalfestigkeit von 15 N/mm^2 . Waren die Frühfestigkeiten des Ausgangsbetons gering (insbesondere bei dem Beton mit CEM III-Zement) ist die Wirkung einer Ultraschallbehandlung, mit dem eingesetzten Methoden allerdings limitiert. Hier wurde zwar eine Beschleunigung beobachtet aber durch das ohnehin niedrige Festigkeitsniveau nach 8 - 12 Stunden erreicht die betrachtete Variante im untersuchten Zeitraum keine baupraktisch relevanten Druckfestigkeiten. Die geringere Reaktivität in den ersten 24 Stunden der Betone müsste dann durch eine Anpassung der Betonzusammensetzung (z.B. durch eine Reduktion des w/z-Wertes) begegnet werden.

7.2. Betonuntersuchungen Anlagenkonzept 2

In den Betonuntersuchungen der Stufe 2 wurde das Anlagenkonzept überarbeitet. Das komplizierte Rohrleitungs- und Pumpensystem erschien für die praktikable Herstellung von Ultraschallbeton nicht zielführend. Daher wurde in einem ersten Schritt das Durchflusssystem zu einem Batchsystem umgebaut. Hierbei lag die Vermutung nahe, dass die Ultraschallbehandlung seine Wirksamkeit verliert, da die Zementsuspension nicht mehr durch das enge Rohrsystem gepumpt wird. Damit reduziert sich die Wahrscheinlichkeit, dass die gesamte Zementsuspension durch das Schallfeld geführt wird.

Um dieses Vorgehen zu testen wurde die Mischpumpe, die in Stufe 1 genutzt wurde um die Suspension im Kreislauf zu pumpen, umgebaut. Dabei wurde eine Vorrichtung entworfen, um die Schwingelemente (Schallwandler, Booster und Sonotrode) direkt in die Mischpumpe zu integrieren.

In Abbildung 7.24 ist die modifizierte Mischpumpe als Foto und als Schnittzeichnung dargestellt. Das Rührwerkzeug hatte dabei die Aufgabe die Suspension zu rühren, während die Ultraschallbehandlung stattfindet. So sollte vermieden werden, dass sich teilentwässerte Suspensionsbestandteile im Ultraschallfeld sammeln, was öfters im Rohrsystem beobachtet wurde.

7.2.1. Materialien und Methoden

Zur Bewertung der Wirkungsweise der neu konstruierten Ultraschall-Mischeinheit, wurden Betone mit der Grundrezeptur aus den Stufe 1-Untersuchungen zu Vergleichszwecken hergestellt (siehe Tabelle 7.1).

Weiterhin wurde eine Betonrezeptur einer Betonfertigteil-Produktion getestet. In dieser Rezeptur (FT1-052, siehe Tabelle 7.6) kam ein Portlandzement CEM I 52,5 R bei einem w/z-Wert von 0,52 zum Einsatz. Zum Vergleich der Frühdruckfestigkeitsentwicklung eines beschallten Betons mit einem Beton mit chemischen Beschleunigern (x-Seed 100, Abk.: BE) wurde der gleiche Beton mit Beschleuniger und in Kombination Beschleuniger und Ultraschall hergestellt.

Die durchgeführten Untersuchungen beschränkten sich auf die Ermittlung des Ausbreitmaßes

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton



Abbildung 7.24.: Ultraschallmischer der Stufe 2

Tabelle 7.6.: Zusammensetzung der Fertigteilrezeptur (FT1-052) mit einem w/z-Wert von 0,52 für die Betonuntersuchungen der Stufe 2.

Zement kg/m^3	w/z-Wasser kg/m^3	FM % v. Z.	(BE) % v. Z.	Sand 0/2 kg/m^3	Splitt 5/8 kg/m^3	Splitt 8/16 kg/m^3
370	192	0,9	(3,5)	700	510	570

und der Druckfestigkeit. Analog den Versuchen in Stufe 1, musste der Zement und das Wasser manuell vorgemischt werden, was mit einem Handrührer erfolgte.

7.2.2. Ergebnisse der Betonuntersuchungen

Zur Bewertung, ob das geänderte Beschallkonzept wirksam ist, wurde die Betonrezeptur (OPC42) aus den Stufe 1-Versuchen im geänderten Ultraschallmischer hergestellt und getestet. In Abbildung 7.25 sind die Ergebnisse der Frühdruckfestigkeiten der Ausgangsrezeptur ohne Ultraschall (Referenz), der Ultraschallbeton der Stufe 1 (PUS- Stufe 1) und die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung der Betone mit der modifizierten Anlage (PUS-Stufe 2).

Hierbei konnte beim Vergleich der beschallten Betone des Anlagenkonzepts 2 und des Referenzbetons, eine deutliche Steigerung der (Früh-)Druckfestigkeiten festgestellt werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen mit Anlagenkonzept 1 zeigt jedoch, dass die Druckfestigkeiten der Betone aus Stufe 1 deutlich höhere Frühdruckfestigkeiten aufwiesen. Dies kann unter Umständen darauf

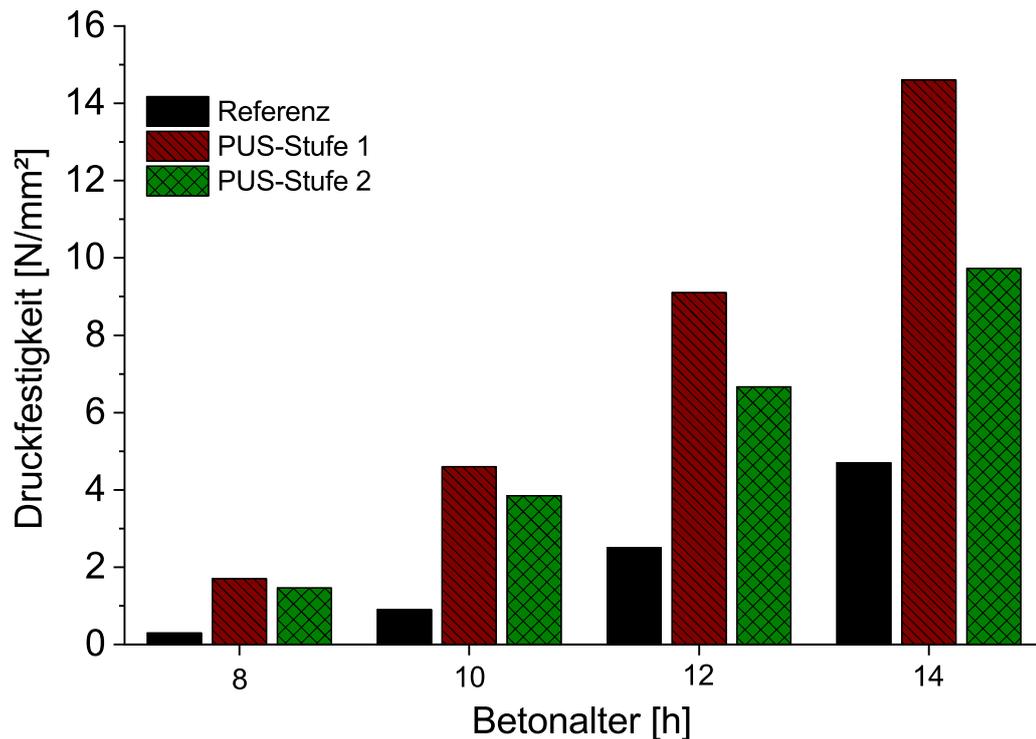


Abbildung 7.25.: Druckfestigkeitsentwicklung eines beschallten/unbeschallten Beton der Stufe 1 und der modifizierten Stufe 2 mit CEM I 42,5 R.

zurückzuführen sein, dass nicht die gesamte Zementsuspension am hoch-intensiven Schallfeld vorbei geführt wird, wie dies im Rohrsystem der Fall ist, und das Rührwerkzeug darüber hinaus eine ungünstige Zonierung der Suspension fördert.

Fertigteilbeton FT1-052

Zur weiteren Prüfung der Batch-Beschallung wurde die Rezeptur FT1-052 hergestellt. Hierbei kam im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen statt eines PNS-Fließmittels ein PCE-Fließmittel zum Einsatz.

Die Untersuchungen zeigten eine deutliche Beschleunigung der Betonerhärtung. In Abbildung 7.26 und 7.27 sind die Druckfestigkeiten der Fertigteilbetonrezeptur nach 5 und 7 Stunden und bis zum 28. Tag dargestellt. Die Beschallung der Zementsuspension führte zu einer deutlichen Verbesserung der Fließfähigkeit. Um ein Entmischen des Betons zu vermeiden, musste die Fließmittelkonzentration von ursprünglich 0,90 M.-% v. Z. auf 0,70 M.-% reduziert werden. Hierbei zeigt sich, ebenso wie bei den Versuchen der Stufe 1, dass die Ultraschallbehandlung zu einer beschleunigten Betonerhärtung führt. Die Druckfestigkeitsentwicklung bis zum 28. Tag zeigt, dass der Verlauf vergleichbar mit den Voruntersuchungen ist und dass es zwischen der unbeschallten und der beschallten Variante zu keinen deutlichen Differenzen kommt.

Ergänzend zu den Untersuchungen zur Tauglichkeit des Mischsystems, sollte weiterhin geprüft

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

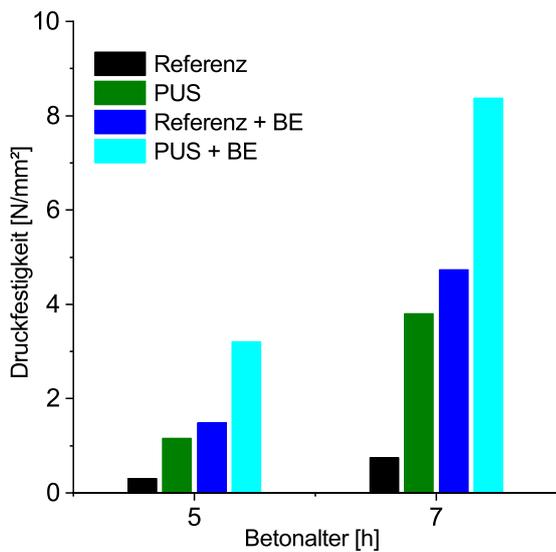


Abbildung 7.26.: Frühdruckfestigkeiten nach 5 und 7 Stunden der Betonrezeptur FT1-052.

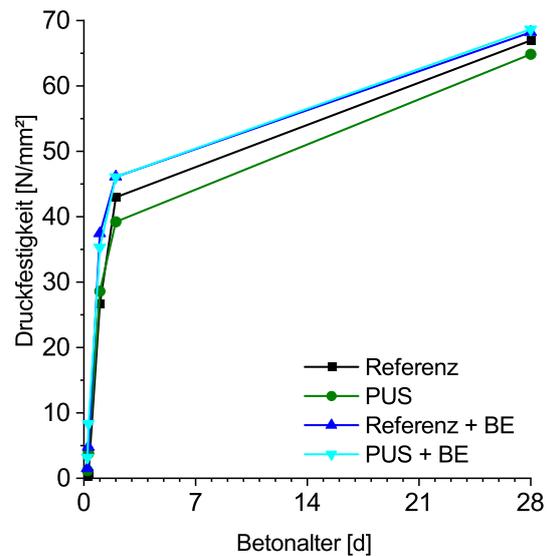


Abbildung 7.27.: Druckfestigkeiten bis zum 28. Tag der Betonrezeptur FT1-052.

werden ob die ultraschallgestützte Aktivierung der Zementhydratation mit der Beschleunigung durch den Beschleuniger x-Seed 100 vergleichbar ist. Hierzu wurde der Beschleuniger mit einer Konzentration von 3,50 M.-% v. Z. dosiert. In Abbildung 7.26 sind die Frühfestigkeiten nach 5 und 7 Stunden der Referenz mit Beschleuniger dargestellt (Referenz + BE). Mit $4,7 \text{ N/mm}^2$ übersteigt die Wirkung des x-Seed 100 die der Beschallung geringfügig ($3,8 \text{ N/mm}^2$) nach 7 Stunden Hydratation. In einem weiteren Versuch wurde die kombinierte Anwendung von x-Seed 100 mit einer Ultraschallbehandlung untersucht. Hierbei wurde der Beschleuniger mit in den Suspensionsmischer dosiert und auch beschallt. Die Druckfestigkeiten des Betons nach 7 Stunden erreichen mit $8,4 \text{ N/mm}^2$ nahezu eine Verdopplung der Druckfestigkeiten der jeweiligen Einzelvariante (PUS oder BE). Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass beide beschleunigende Effekte synergistisch kombiniert werden können, um die Frühdruckfestigkeiten noch stärker zu erhöhen.

7.2.3. Zusammenfassung

In der Stufe 2 der Betonuntersuchungen wurde der Versuch angestellt, die Ultraschallmischtechnik weiterzuentwickeln und mit besonderen Fokus auf Praktikabilität zu modifizieren. Dabei sollte vor allem geprüft werden, ob mit einer Beschallung im Batchbetrieb überhaupt eine Beschleunigung hervorgerufen werden kann und wie intensiv diese ausgeprägt ist. Der Aufbau des Versuchsstands (siehe Abbildung 7.24) erleichterte die Versuchsdurchführung wesentlich. Häufig auftretende Probleme wie Verstopfung im Rohrkreislauf oder Anbackungen an den Sonotroden traten nicht mehr auf.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Betone beschleunigt werden und gegenüber dem unbeschallten Referenzbeton höhere Frühfestigkeiten aufweisen. Für die Fertigteilbetonrezeptur zeigt sich ei-

ne Verbesserung des Ausbreitmaßes gegenüber dem unbeschallten Referenzbeton. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen an Zementsuspensionen, da höhere w/z-Werte (hier 0,52) hier einen positiven Einfluss in Folge einer Beschallung zeigen. Gegenüber den Betonen mit der ursprünglichen Anlage ist jedoch eine Reduktion der Druckfestigkeiten feststellbar. Hierbei liegt die Vermutung nahe dass der Aufbau des modifizierten Mischers hinsichtlich der Beschallung nicht ideal ist und es deshalb zu Einbußen in den Druckfestigkeiten kommen kann.

In Abbildung 7.28 ist das modifizierte Mischsystem dargestellt. Rot markiert ist hierbei der Bereich der intensiven Beschallung, da die Stirnflächen der Sonotroden die größte schallabgebende Fläche darstellen. Der intensiv beschallte Bereich ist die Zone unter den Sonotroden. Hierbei kommt dem Rührwerkzeug die Aufgabe zu, die Suspension während der Beschallung ständig vollständig zu durchmischen. Dies kann mit dem vorhandenen Rührwerkzeug allerdings nur bedingt umgesetzt werden, da sich durch das Rühren des Mischers nur eine geringfügige vertikale Durchmischung ergab. Infolgedessen kommt es zur Ausbildung von zwei Zonen, dem intensiv beschallten Bereich (rote Zone) und der wenig beschallten Bereich (blaue Zone). Eine nachträgliche Vermengung der Suspension brachte jedoch keine weitere Steigerung der Druckfestigkeiten. Zukünftige (Weiter-)Entwicklungen sollten die dargestellten suboptimalen Rahmenbedingungen bei der Beschallung berücksichtigen.

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

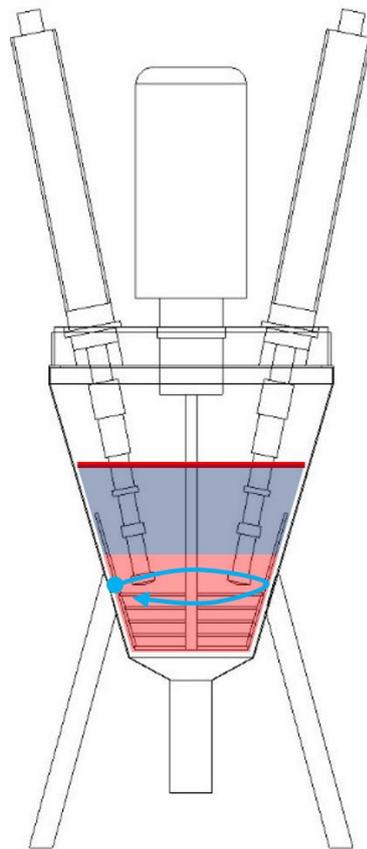


Abbildung 7.28.: Ultraschallmischer der Stufe 2 mit unterschiedlichen Zonen

7.3. Entwicklung und Realtest des Anlagenkonzepts 3

Die Erfahrungen aus den Anlagenkonzepten 1 und 2 wurden genutzt, um das Mischsystem im Rahmen der universitären Ausgründung *Sonocrete* weiterzuentwickeln. Dabei wurden die Bedingungen der industriellen Betonproduktion stärker berücksichtigt. Aus den Anforderungen, die die industrielle Betonproduktion vorgibt, wurden Randbedingungen für das Anlagenkonzept 3 abgeleitet, die erfüllt werden müssen, um die Grundlage für eine praktikable Anlage zu schaffen.

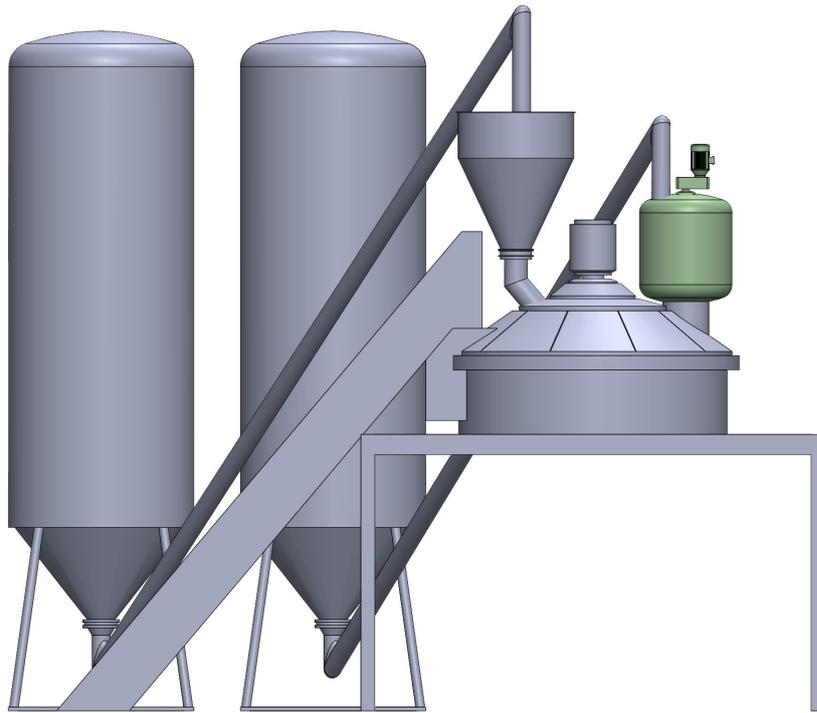


Abbildung 7.29.: Konzept für ein Ultraschall-Vormischsystem für die Beton(fertigteil)industrie.

Folgende Randbedingungen wurden in der Entwicklung berücksichtigt:

1. die gesamte Vormischzeit (Dosierung, Homogenisierung, Ultraschallbehandlung, Entleerung) darf 4 Minuten nicht überschreiten
2. für die Ultraschallbehandlung sollten 3 Minuten zur Verfügung stehen
3. der Prozess des Dosierens, Homogenisieren, Entleeren darf somit maximal 1 Minute dauern
4. alle Teilschritte sollten an Werksbedingungen angepasst werden (z.B. keine Dosierung von Komponenten per Hand)

Aus den Randbedingungen wurde das Anlagenkonzept 3 abgeleitet, welches als Rendering in Abbildung 7.29 dargestellt ist. Hierbei ist eine Betonproduktionseinheit mit Vormischstufe zu sehen:

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

- ein Betonmischer mit Zementwaage, welche durch eine Förderschnecke aus dem Silo befüllt wird und
- in grün dargestellt die Ultraschall-Vormischstufe, die mit einer eigenen Förderschnecke mit Zement versorgt wird.

Im Mittelpunkt des Anlagenkonzepts stand ein schnelles Aufschließen des Zementes innerhalb der Wasser-(Fließmittel)-Phase, die kurze Beschallung mit Hochleistungsultraschall und das schnelle Überführen der hergestellten Suspension in den Betonmischer. Von daher wurden vier wesentliche Punkte für die Entwicklung abgeleitet: Rührwerkzeug, Behälter, Ultraschall, Be- und Entleeren.

7.3.1. Rührwerkzeug

Die erste Komponente, die wirksam wird, ist das Rührwerkzeug. Das Ziel war der schnelle Aufschluss des Zementes, um eine homogene Suspension für die Beschallung bereitzustellen. Um den Verschleiß gering zu halten, sollte dieser Aufschluss bei möglichst moderaten Rührgeschwindigkeiten erfolgen. Die Suspension muss allerdings soweit aufgeschlossen werden, dass die spätere Ultraschallbehandlung nicht durch nicht aufgeschlossene Zementagglomerate in ihrer Wirkung reduziert wird. Bei der Auslegung des Rührwerkzeugs wurde mit einem Rührwerkzeugspezialisten zusammengearbeitet, um einen möglichst effizienten Aufschluss des Zementes bei moderaten Rührwerksgeschwindigkeiten zu erreichen. In Abbildung 7.32 ist eine Testkonfiguration eines Rührwerkzeugs für die Suspensionsbehandlung zu sehen. Variiert wurden unter anderem das Verhältnis des Behälterdurchmessers zum Durchmesser des Rührwerkzeugs, die Drehzahl, die Höhe der Rührorgane und die Rührorgane selbst. Aus den verschiedenen Versuchen konnte eine Rührwerkskonfiguration abgeleitet werden, die den nahezu vollständigen Aufschluss des Zementes in kurzer Zeit erlaubt. Im nächsten Schritt wurde die Ultraschalltechnik konfiguriert.

7.3.2. Ultraschalltechnik

Mit der Anwendung von Ultraschalltechnik existierten zum Zeitpunkt der Planung zum Anlagenkonzept 3 bereits Erfahrungen aus den Technikumsversuchen. Die in den Betonversuchen verwendeten Kennwerte dienten somit als erster Anhaltspunkt. Die Ultraschalltechnik sollte bei einem positiven Kosten-/Nutzen-Verhältnis in der Lage sein, einen Energieeintrag von 75 - 100 J/ml in 3 Minuten in 30 Liter Zementsuspension einzubringen. Errechnet man aus dem spezifischen Energieeintrag die notwendige Leistung, ergibt sich bei einem linearem Scale-Up (von der Laboranlage) eine benötigte Leistung von 13,3 kW. Setzt man einen Wirkungsgrad der Generatoren von 0,85 voraus (dieser Wert wurde aus den Versuchsdaten der US-Generatoren von Anlagenkonzept 1 und 2 errechnet), wird eine Generatorleistung von rund 16 kW benötigt. Der Fokus lag somit auf (sehr) leistungsstarken Ultraschallgeneratoren mit effizienter Konvertertechnologie und dauerhaften Sonotroden. Speziell die Sonotroden wurden auf den hohen Leistungseintrag und geometrisch an die Bedingungen im zukünftigen Behälter angepasst. Nach einer genauen Analyse über die am Markt vorhandene Technologie, die relevanten Hersteller und vor allem dem Kosten-zu-Leistung-Verhältnis, wurden 4 x 4 kW US-Generatoren mit 20



Abbildung 7.30.: Test verschiedener Rührorgane in einem Testbehälter aus Glas.



Abbildung 7.31.: Test der Rührwerkzeugkonfiguration mit Zementsuspension bei einem w/z-Wert von 0,50.

kHz mit der passenden 4kW-Konverter Technologie ausgewählt und auf die Bedingungen zum Herstellen von Zementsuspensionen abgestimmt.

7.3.3. Behälter

Die groben Randbedingungen für den Behälter sind bereits durch die Entwicklung des Rührwerkzeugs vorgegeben. Entscheidend hierbei war vor allem die Ausbildung des Behälterboden, die Geometrie der Seitenwände (konisch/zylindrisch) und die Einbausituation der Schwingelemente. Günstige Strömungsbedingungen, eine schnelle Entleerung des Behälters, und ein zentraler Eintrag von Ultraschallenergie zeigten sich vor allem in einem zylindrischen Behälter mit Klöpperboden, wobei der Bereich der Schwingelemente aufgeweitet ist.

7.3.4. Befüllung und Entleerung

Um eine möglichst gleichmäßige Zugabe von Zement zu ermöglichen, wurde ein Vorratsbehälter mit einem Rüttelmotor gefertigt und mit einem Scheibenventil ausgestattet. Dies ermöglichte eine kontrollierte Zugabe des Zementes unter immer gleichen Bedingungen.

Der Auslass am Behälter wurde zentral in der Mitte des Klöpperbodens angeordnet. Der Ver-

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton



Abbildung 7.32.: Fertiger 30-Liter Stahlbehälter mit einer Aufweitung für den Einbau der Schwingelemente.



Abbildung 7.33.: Erste Assemblierung des Behälters über einem 200-Liter Betonmischer

schluss wurde erst mit einer Klappe, dann mit einem Schieber und in der finalen Variante, da die ersten beiden Lösungen nicht praktikabel waren, mit einem Quetschventil realisiert.

In Abbildung 7.34 ist die finale Mischanlage dargestellt, die aus den unterschiedlichen Vorüberlegungen entwickelt wurde. In umfangreichen Untersuchungen wurde die Anlage getestet und hinsichtlich ihrer praktische Tauglichkeit bewertet. Nach erfolgreicher Testphase, wurde die Anlage im Rahmen eines Werksversuchs in einem Betonfertigteilwerk unter realen Bedingungen zur Herstellung von Beton genutzt. Die Ergebnisse dieses Testlaufs sind im folgenden Kapitel dargestellt.

7.3.5. Industrierversuch im Betonfertigteilwerk

Etwa zweieinhalb Jahre nach Gründung der Sonocrete GmbH als Ausgründung der Bauhaus Universität Weimar, erfolgte im Rahmen eines BMBF-geförderten Forschungsprojektes die Anwendung des ultraschallgestützten Betonmischens im Industriemaßstab. Für den Praxistest wurde der Prototyp einer Ultraschall-Vormischanlage im Betonwerk aufgebaut (siehe Abbildung 7.35) und im laufenden Betrieb getestet.



Abbildung 7.34.: Anlagenkonzept 3 mit Zementdosierung, Rührwerkzeug, Ultraschallgeneratoren und Schwingelementen sowie Behälter und Betonmischer.

Materialien und Methoden

Für den Testlauf wurde eine Betonrezeptur C 35/45, die in der Produktion für Decken- und Wandelemente sowie Sonderbauteile verwendet wird, genutzt. Diese Elemente werden in der Regel nach circa 16 Stunden entschlacht. Die Nachbehandlung erfolgt im Winter in einer Wärmekammer bei 30 - 40 °C. Es wurden drei Beton-Chargen in einem 1 m³-Mischer hergestellt. Zuerst wurde ein Referenzbeton hergestellt. Die zweite und dritte Charge (Sonocrete 1 und 2) waren Betone mit (ultraschall-) aktivierter Zementsuspension, aus zwei unterschiedlichen Herstellungsverfahren. Der w/z-Wert des Betons lag bei 0,46 (siehe Tabelle 7.7) und als Zement kam ein CEM I 52,5 R zum Einsatz. Bei Variante Sonocrete 2 wurde der Fließmittelgehalt auf 1,0 M.-% erhöht.

Tabelle 7.7.: Zusammensetzung der Fertigteilrezeptur mit einem w/z-Wert von 0,46 für den Industrieversuch

Zement	w/z-Wasser	FM	(Flugasche)	Sand 0/2	Splitt 5/8	Splitt 8/16
kg/m ³	kg/m ³	% v. Z.	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
350	161	0,75	20	687	271	850

Die Feuchten der Gesteinskörnung wurden unmittelbar vor Mischbeginn ermittelt und die Feuchte der Gesteinskörnung vom Anmachwasser abgezogen. So konnte sichergestellt werden, dass alle Betone den gleichen Wassergehalt aufweisen. Bei Sonocrete 1 und 2 wurde Zement, Wasser und Fließmittel vorgemischt und beschallt. Die so hergestellte und aktivierte Zementsuspension wurde mittels Pumpe in den Betonmischer transportiert. Über eine Rückwägung konnte sichergestellt werden, dass die gesamte rechnerisch notwendige Zementsuspension in den

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

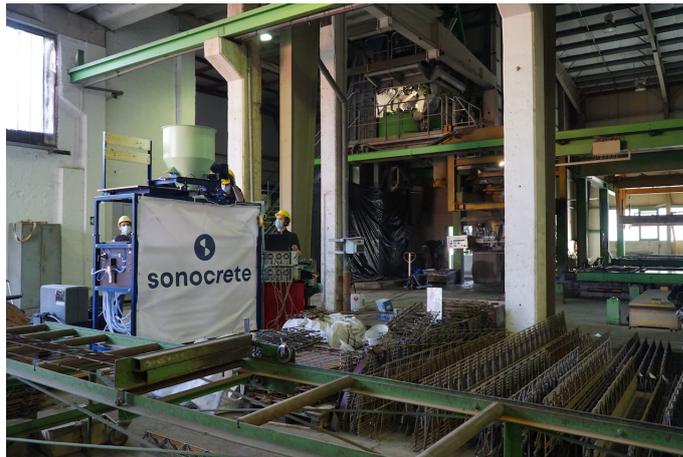


Abbildung 7.35.: Aufbau der Ultraschallvormischanlage für den Test im Fertigteilwerk. Im Hintergrund ist der Betonmischer zu sehen.

Betonmischer gegeben wurde. Der Ultraschallenergieeintrag lag zwischen 1,95 (Sonocrete 1) und 4,7 (Sonocrete 2) kWh pro m^3 Beton, wobei der Energieaufwand für das Pumpen der Suspension nicht in der Kalkulation berücksichtigt wurde. Für die Variante Sonocrete 1 wurde nur ein Teil des Zementes (20 %) mit höherem w/z-Wert beschallt. Bei Variante 2 wurde der gesamte zur Verfügung stehende Zement mit dem zur Verfügung stehenden Wasser beschallt. Der w/z-Wert ergab sich aus dem w/z-Wasser nach Abzug der Gesteinsfeuchten. Diese wurden vorab mittels Calciumcarbit-Methode ermittelt. Die finale Betonzusammensetzung war bei allen drei Betonen identisch. Die Bestimmung der Frischbetonkennwerte erfolgte vor Ort im Werk. Vor der Ermittlung der Druckfestigkeit wurden Würfel entweder im Labor (10 cm Würfel, 20°C Lagerungstemperatur, Stahlschalung) oder in der Werkshalle (15 cm Würfel, 7 bis 10°C, Kunststoffschalung) gelagert.

Ergebnisse am Frischbeton

Bedingt durch die kalten Temperaturen erreichten die Frischbetontemperaturen je nach Herstellungsverfahren zwischen 13 und 17 °C. Durch die Ultraschallbehandlung wurden die Frischbetontemperaturen moderat um 2,5 bzw. 4,2 °C erhöht (siehe Abb. 7.36). Die Suspensionstemperaturen lagen durch die Ultraschallbehandlung mit 27 bis 35 °C deutlich höher und führten so zu einem geringfügigen Anstieg der Frischbetontemperaturen.

Das Ausbreitmaß für die drei untersuchten Betone ist in Abbildung 7.37 dargestellt. Wie schon bei den Voruntersuchungen im Labor, zeigte sich im Werksversuch ein Rückgang des Ausbreitmaßes infolge des Ultraschallmischens. Dabei wurde je nach Herstellungsverfahren ein Rückgang von 65 cm auf 60 (Sonocrete 2) bzw. 55 cm (Sonocrete 2) ermittelt. Dieses ungewollte Verhalten kann ggf. durch eine höhere Dosierung und/oder eine Anpassung des Fließmitteltyps kompensiert werden. Je nach Fließmitteltyp sind z.T. deutliche Verbesserungen des Ausbreitmaßes möglich.

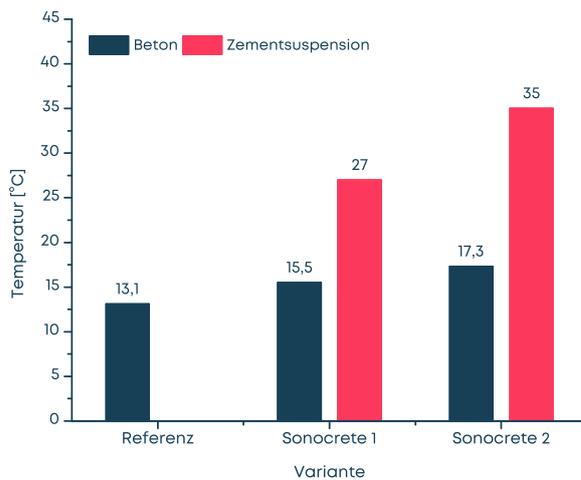


Abbildung 7.36.: Frischbetontemperaturen und Suspensionstemperaturen für die vorgemischten Varianten

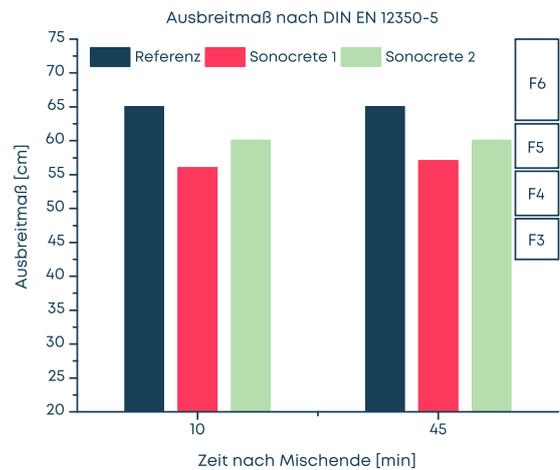


Abbildung 7.37.: Ausbreitmaß der drei Testbetone nach DIN EN 12350-5 zu unterschiedlichen Zeiten.

Bei Variante Sonocrete 2 wurde der Fließmittelgehalt um 0,25 M.-% v. Z. erhöht. Das Referenz-Ausbreitmaß konnte mit dieser Anpassung dennoch nicht erreicht werden. Bei allen drei Proben zeigte sich jedoch kein relevantes Rücksteifen der Betone im untersuchten Zeitraum. Dies ist möglicherweise auf die geringen Temperaturen in der Werkshalle (circa 10 °C) zurückzuführen. Der Luftporengehalt des Frischbetons (ermittelt nach DIN EN 12350-7) lag im Referenzbeton bei 1,3 Vol.-%. Eine Ultraschallbehandlung steigerte im Verfahren Sonocrete 1 den Luftporengehalt marginal auf 1,6 Vol.-%. Im Verfahren Sonocrete 2 stieg der Luftporengehalt jedoch auf 3,4 Vol.-%, trotz der besseren Verarbeitbarkeit im Vergleich zur Variante Sonocrete 1. Hier liegt die Vermutung nahe, dass der erhöhte Energieeintrag einen zusätzlichen Lufteintrag während des Vormischens begünstigt.

Ergebnisse am erhärteten Beton

Für die Prüfung der Druckfestigkeit wurden Würfelprobekörper für eine Laborlagerung bei 20 °C hergestellt. Weiterhin wurde die 24-Stunden-Druckfestigkeit an Würfeln gemessen, die in der Produktionshalle bei rund 7 bis 10 °C gelagert wurden. Zusätzlich wurde der Temperaturverlauf, der in der Produktionshalle gelagerten Betone mittels Datenlogger ermittelt.

Der Verlauf der Betontemperaturen (siehe Abbildung 7.38), zeigt deutliche Unterschiede zwischen den drei Varianten, obwohl die initiale Betontemperatur nur geringe Differenzen aufweist. Beim Vergleich von Variante Sonocrete 2 mit der Referenz, zeigt sich ein weitestgehend analoger Verlauf, der durch die Ultraschallaktivierung beschleunigt ist. Das Auftreten des Temperaturmaximums infolge der Zementhydratation wird von rund 27 Stunden (Referenz) auf rund 22 Stunden um 5 Stunden verkürzt. Die Variante Sonocrete 1 zeigt im Vergleich dazu eine ungleich stärkere Beschleunigung der Zementhydratation. Obwohl die initiale Betontemperatur etwas geringer ist als bei Sonocrete 2, zeigt sich das Temperaturmaximum bei dieser Probe bereits nach etwa 13 Stunden und damit 14 Stunden früher als bei dem Referenzbeton. Weiterhin ist die

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

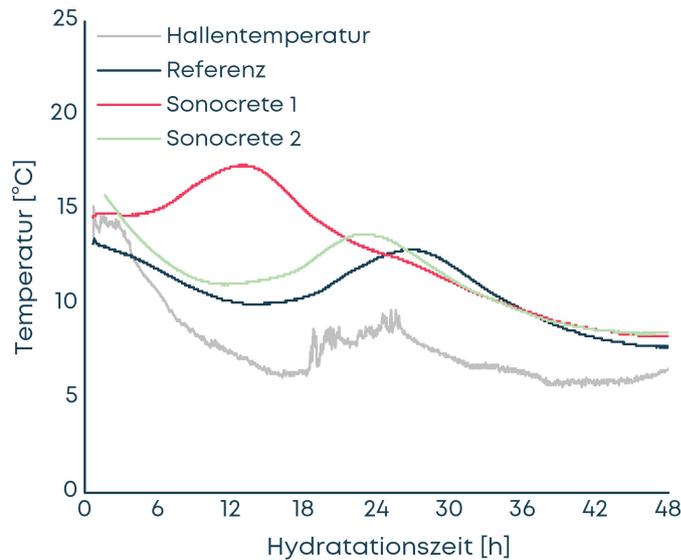


Abbildung 7.38.: Temperaturverlauf der Testbetone in 15-cm Kunststoffschalungen. Zusätzlich wurde die Lufttemperatur der Halle mit aufgezeichnet.

maximale Temperatur der Probe mit 17 °C auch um 4 °C höher als die der Variante Sonocrete 2 und der Referenz mit rund 13 °C.

In Abbildung 7.39 ist die Druckfestigkeitsentwicklung der im Labor gelagerten Betone dargestellt. Hierbei zeigt sich eine deutliche Steigerung der Frühdruckfestigkeiten bei den beschallten Proben. Die stärkste Beschleunigung konnte bei der Variante Sonocrete 1 beobachtet werden (rund 5 N/mm^2 nach 8 Stunden). Die beiden anderen Varianten liegen mit 0,45 (Referenz) und 0,95 (Sonocrete 2) deutlich darunter. Nach 16 Stunden erreicht die Variante Sonocrete 1 mit 23 N/mm^2 die höchste Druckfestigkeit und übertrifft dabei den Referenzbeton mit 9 N/mm^2 deutlich. Bei linearer Interpolation der Werte erreicht die Variante Sonocrete 1 die Entschal-festigkeit von 15 N/mm^2 nach circa 12 Stunden und die Referenz nach rund 20 Stunden, was einer Beschleunigung von rund acht Stunden entspricht. Die Variante Sonocrete 2 steigert die Druckfestigkeiten der laborgelagerten Betone ebenfalls deutlich. Nach 16 Stunden erreichte diese Variante 16 N/mm^2 und somit die angestrebte Druckfestigkeit zum Entschalen, was einer Beschleunigung der Betonerhärtung um circa vier Stunden entspricht. Nach 24 Stunden liegen die Druckfestigkeiten des Referenzbetons (25,5 N/mm^2) und der Sonocrete 2 (28,5 N/mm^2) nahezu gleich auf. Die Probe Sonocrete 1 zeigt mit rund 35,5 N/mm^2 weiterhin eine starke Festigkeitssteigerung.

Parallel zur Laborlagerung wurden die Betone auch in der Halle bei wesentlich kühleren Temperaturen gelagert. Wie im Temperaturverlauf in Abbildung 7.36 zu sehen, schwankte die Temperatur tageszeitlich und lag im Mittel bei 7,5 °C. Die Prüfung erfolgte in der hauseigenen Prüfstelle. In Abbildung 7.40 ist die Druckfestigkeit der so geprüften Betone dargestellt. Nach 24 Stunden konnte eine deutliche Steigerung der Druckfestigkeiten für beide Sonocrete-Varianten ermittelt werden. Variante Sonocrete 1 weist mit 25,3 N/mm^2 eine um 300 % gesteigerte Druckfestigkeit

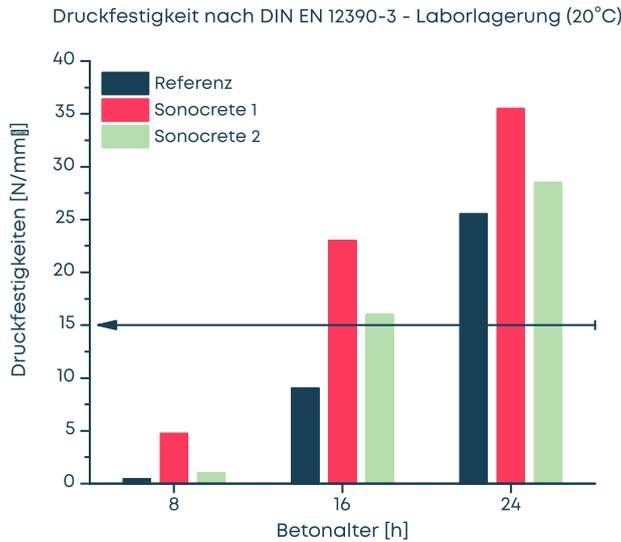


Abbildung 7.39.: Druckfestigkeitsentwicklung der Testbetone im Labor bei 20 °C in 10-cm Stahlschalungen. Die angestrebte Festigkeit zum Entformen der Bauteile ist durch einen Pfeil markiert.

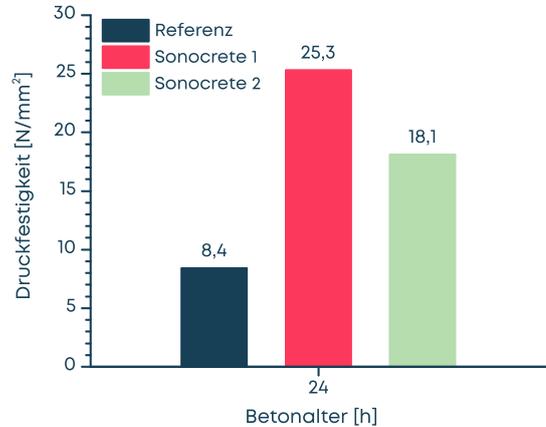


Abbildung 7.40.: Druckfestigkeit der Testbetone in der Produktionshalle bei rund 7,5 ° in 15-cm Kunststoffschalungen

gegenüber dem Referenzbeton auf. Das Verfahren Sonocrete 2 erreicht $18,1 \text{ N/mm}^2$ Druckfestigkeit. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die ultraschallgestützte Betonproduktion auch bei kühlen Temperaturen die Frühfestigkeiten erheblich steigern kann. Die dazugehörige 28-Tage Druckfestigkeit ist in Tabelle 2 dargestellt. Der Referenzbeton als auch Variante Sonocrete 1 erreichen nach 28 Tagen 66 N/mm^2 . Hierbei ist kein negativer Einfluss durch die starke Beschleunigung in den ersten 24 Stunden erkennbar. Variante Sonocrete 2 erreicht nach 28 Tagen eine reduzierte Druckfestigkeit von 59 N/mm^2 , was möglicherweise auf den erhöhten Luftgehalt im Beton zurückzuführen ist.

Tabelle 7.8.: 28-Tage Druckfestigkeit der laborgelagerten Proben in N/mm^2

Probe	Referenz	Sonocrete 1	Sonocrete 2
$f_{c,dry,28}$	65,9	66,4	59,4

Zusammenfassung des Werksversuchs

Mit dem Werksversuch sollte erstmals in industrieller Umgebung geprüft werden, ob eine Vorbehandlung/Aktivierung von Zementsuspension mit Ultraschall zu erhöhten Frühfestigkeiten führt und damit die Laborergebnisse bestätigt werden können. Auch sollte eine derartige Vormischstufe prozesstechnisch integriert werden. Im Testlauf konnte die Funktionalität der Technologie mit einer mobilen Anlage und einer Pumpe zum Befördern der Suspension gezeigt werden. Wert-

7. Einfluss von Ultraschall auf Frisch- und Festbeton

volle Prozessdaten wurden ermittelt, die in die weitere Entwicklung des stationären Sonocrete-Mischsystems einfließen werden. Vom betontechnologischen Standpunkt zeigen die Frischbetoneigenschaften ein verringertes Ausbreitmaß und teilweise höhere Luftgehalte. Dies wird in weiterführenden Untersuchungen bei Anpassung der Fließmittelkomponente näher betrachtet, um den Einfluss auf das Ausbreitmaß zukünftig gering zu halten. Die Druckfestigkeiten, vor allem der Variante Sonocrete 1, übersteigen die des Referenzbetons erheblich. Auch hier können, durch Anpassung des Zement-Fließmittel-Systems, noch weitere Steigerungen erreicht werden. Das in diesem Versuch gezeigte Potential einer solchen Technologie, kann prozesstechnisch unterschiedlich genutzt werden. Zum Beispiel die Senkung des Klinkerfaktors in der Betonfertigteilproduktion, um Betonbauteile mit geringerem CO_2 -Fußabdruck zu produzieren und gleichzeitig Kosten zu senken. Weiterhin kann das Potential auch genutzt werden, um den Produktionsumfang z. T. deutlich zu erhöhen. Das erzielbare Potential hängt hier stark von der jeweiligen Betonzusammensetzung ab und kann durch gezielte Variation der Ultraschallprozessparameter weiter optimiert werden.

Teil III.

Zusammenfassung

8. Zusammenfassung

8.1. Erkenntnisse aus den C_3S -Versuchen

Um den Einfluss von Ultraschall auf die Hydratation von C_3S zu untersuchen, wurden mit synthetischem C_3S Versuche an Suspensionen ($w/f = 50$) und Pasten ($w/f = 0,5$) durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen am Modellsystem zeigen eine deutliche Beschleunigung der Hydratation infolge einer Ultraschallbehandlung. Dies wurde anhand der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, der Entwicklung der spezifischen Oberfläche sowie Untersuchungen mittels Thermoanalyse und Rasterelektronenmikroskopie gezeigt. Hierbei zeigte sich eine sehr frühe Bildung von C-S-H Phasen und Portlandit unmittelbar nach der Beschallung, während die unbeschallte Probe zu diesem Zeitpunkt noch keine C-S-H-Phasen aufwies. Die Beschleunigung der Hydratation beschränkt sich auf die ersten 24 Stunden. In Experimenten mit variabler Portlanditsättigung konnte gezeigt werden, dass mit sinkender Portlanditkonzentration und damit steigender Siliciumionen-Konzentration, der beschleunigende Effekt stärker wurde. Die Menge an C-S-H Phasen, die in einer Suspension gebildet werden kann, hängt ganz wesentlich von der Si-Menge in der Lösung ab. Je höher die Menge an Si in der Lösung desto mehr C-S-H kann gebildet werden. Der Versuch zeigt somit, dass die Hydratation umso stärker beschleunigt wird, je mehr Hydratphasen aus der Lösung gebildet werden können. Die Analyse der dazugehörigen Ionenkonzentrationen zeigt einen Abfall der Ca- und Si-Ionenkonzentration unmittelbar nach der Beschallung, was ebenfalls auf eine Ausfällung von Hydratphasen hindeutet. Mit Hilfe von gravimetrischer Thermoanalyse, BET- und DCA-Messungen konnte die durch Ultraschall beschleunigte Bildung von C-S-H und Portlandit sowohl in wässrigen Suspensionen, als auch an Pasten nachgewiesen werden.

8.2. Erkenntnisse aus den Versuchen an Zementsuspensionen

Aufbauend auf den Stand der Technik, wurden Untersuchungen an Zementleimen und -mörteln durchgeführt, um das Beschleunigungspotential durch Ultraschall in Abhängigkeit von den Suspensionsparametern w/z -Wert, Fließmittelkonzentration und Beschalldauer zu untersuchen. Dazu wurden die verschiedenen Parameter mit Hilfe von statistischen Versuchsplänen untersucht und ausgewertet. Hierbei zeigte sich sowohl eine Zunahme der Beschleunigungswirkung mit sinkendem w/z -Wert, als auch mit steigender Fließmittelkonzentration. Fließmittel scheinen im Beschallungsprozess eine wesentliche Rolle zu spielen, da die Beschleunigungswirkung mit zunehmender Fließmittelmenge zunahm. Dadurch konnte die fließmittelbedingte Verzögerung der Hydratation zum Teil kompensiert werden. Hierbei wird vermutet, dass die durch Ultraschall-Energieeintrag gebildeten bzw. abgescherten Hydratphasen durch Fließmittel stabilisiert werden

8. Zusammenfassung

und somit nach Beschallung nicht wieder agglomerieren. Somit stehen sie für den weiteren Hydratationsfortschritt als heterogene Keime zur Verfügung. Weiterhin zeigte sich mit zunehmender Beschleunigungswirkung auch eine Verringerung der Fließfähigkeit. Diese war neben dem w/z-Wert und der Fließmittelkonzentration stark abhängig von der Beschalldauer. Hierbei wurde ein Grenzwert definiert - der kritische Energieeintrag (E_{krit}). Bis zu diesem Grenzwert, hat der Ultraschallenergieeintrag positiven oder neutralen Einfluss auf die Fließeigenschaften. Bei Übersteigen des Grenzwertes nehmen die Fließeigenschaften ab. Der negative Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften war besonders bei niedrigen w/z-Werten stärker ausgeprägt.

8.3. Erkenntnisse aus den Betonuntersuchungen

Im Rahmen eines DFG-Transferprojekts (LU 1652/11-1) konnte die Betonherstellung mit Ultraschall im Technikumsmaßstab erstmals durchgeführt werden. Die Betonuntersuchungen haben gezeigt, dass einerseits die Betonherstellung mit Hilfe einer Ultraschallvormischstufe umgesetzt werden kann, als auch dass die Druckfestigkeitsentwicklung erheblich beschleunigt werden kann. Zur Produktion von Beton mit Ultraschall wurde der Mischprozess vom einstufigen Mischen hin zum zweistufigen Mischen geändert. Hierbei wurden Zement, Wasser sowie teilweise auch Zusatzmittel vorgemischt und in einer Ultraschall-Technikumsanlage beschallt. Im Anschluss an die Beschallung, die zwischen 12 - 30 Minuten in Anspruch nahm, wurde die beschallte Zementsuspension zu den übrigen Betonausgangsstoffen gegeben und abschließend vermischt. Die so hergestellten Betone, wurden mit unbeschallten Betonen verglichen, mit besonderem Fokus auf die Verarbeitungseigenschaften und Druckfestigkeitsentwicklung. Weiterhin wurde auch die Dauerhaftigkeit der so produzierten Betone untersucht.

Zum Einsatz kam ein Beton mit Portlandzement, sowie eine weitere Versuchsreihe mit verschiedenen Kompositzementen. Die Druckfestigkeitsentwicklung des Portlandzementbetons konnte durch die zweistufige Herstellung mit Ultraschall deutlich beschleunigt werden. In Betonen mit geringerem w/z-Wert (0,47) kam es zu einer leichten Verringerung des Ausbreitmaßes. Bei höherem w/z-Wert (0,52) konnte ein positiver Einfluss auf die Verarbeitbarkeit festgestellt werden. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen an Zementsuspensionen und dem Auftreten des kritischen Energieeintrages.

Die Hauptbeschleunigungsphase liegt innerhalb der ersten 24 Stunden, wobei die stärkste Beschleunigung am untersuchten Portlandzementbeton nach 8 - 14 Stunden beobachtet wurde. Nach circa 48 Stunden war die Druckfestigkeit der beschallten und unbeschallten Betone auf einem Niveau. Nach 28 Tagen sind die Druckfestigkeiten der beschallten Betone in der Regel um 5 - 10 % gegenüber den unbeschallten Betonen reduziert. Die Untersuchung der Dauerhaftigkeit der beschallten Betone zeigte keine negativen Auswirkungen infolge der Beschallung.

Aufbauend auf den Versuchen, wurde die Ultraschall-Vormischstufe weiterentwickelt und stärker an die Bedingungen im Betonwerk angepasst. Mit dieser optimierten Variante, die im Rahmen der Ausgründung *Sonocrete* gebaut wurde, wurde ein erfolgreicher Einsatz der Technologie in einem Betonwerk demonstriert und das industrielle Potential zur Steigerung der Frühdruckfes-

tigkeiten aufgezeigt.

8.4. Ausblick

Auf der Basis der durchgeführten Arbeiten kann nun Beton auf eine effiziente, nachhaltige Art beschleunigt werden. Dieser Effekt wird insbesondere in Fertigteilwerken genutzt werden, da dort die Notwendigkeit des schnellen Erreichens einer Mindestdruckfestigkeit für das Entschalen der Bauteile besteht. Dabei ist absehbar, dass sich der Anteil der Betone aus der Vorfertigung gegenüber dem Transportbeton in den kommenden Jahren stark erhöhen wird. Schon heute werden in Deutschland jährlich rund 17 Millionen m^3 Beton in circa 1.300 Fertigteilwerken hergestellt. Die hohen Anforderungen an die Festigkeitsentwicklung in den Fertigteilwerken führen dazu, dass trotz der intensiven Debatte um CO_2 -Emissionen aus der Portlandzementklinkerherstellung in diesem Bereich immer noch überwiegend reine Portlandzemente oder zumindest Zemente mit hohem Portlandzementklinkeranteil eingesetzt werden. Um zukünftig Zemente mit hohen Klinkersubstitutionsraten einsetzen zu können, ist eine wirksame, aber auch nachhaltige Beschleunigung notwendig, da entsprechende Kompositzemente im Vergleich mit Portlandzementen eine geringere Anfangsfestigkeit aufweisen. Hier liegt ein großes Anwendungspotential der ultraschallgestützten Betonherstellung. Wird die Zementart nicht ausgetauscht, kann durch den starken Beschleunigungseffekt zumindest der Zementgehalt in den Rezepturen reduziert werden, was ebenfalls zur Verringerung des CO_2 -Fußabdrucks beiträgt.

Die Beschleunigung mittels Leistungsumschall ist deutlich nachhaltiger und ökologischer als die bisher vorherrschende Methode der Wärmebehandlung. Der Übergang auf die ultraschallgestützte Beschleunigung, die die Wärmebehandlung in vielen Anwendungsfällen leistungsneutral ersetzen kann, reduziert den Verbrauch an fossilen Brennstoffen und trägt so zusätzlich zur CO_2 -Einsparung bei.

Literatur

- [1] S. Peters. *The Influence of power ultrasound on setting and strength development of cement suspensions*. Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2017. ISBN: 9783000556029.
- [2] International Energy Agency IEA, Hrsg. *Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry*. Paris, 2018.
- [3] H.-M. Ludwig und W. Zhang. “Research review of cement clinker chemistry”. In: *Cement and Concrete Research* 78 (2015), S. 24–37. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2015.05.018](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018).
- [4] Verein deutscher Zementwerke, Hrsg. *Dekarbonisierung von Zement und Beton: Minderungs-pfade und Handlungsstrategien*. Düsseldorf, 2020.
- [5] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi und S. Maity. “Calcined clay limestone cements (LC3)”. In: *Cement and Concrete Research* 114 (2018), S. 49–56. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2017.08.017](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017).
- [6] U. Nolting, F. Dehn, M. Haist und J. Link, Hrsg. *Betone der Zukunft - Herausforderungen und Chancen: 14. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 21. März 2018*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2018. ISBN: 9783731507673. DOI: [10.5445/KSP/1000080569](https://doi.org/10.5445/KSP/1000080569).
- [7] J. Stark und B. Wicht. *Geschichte der Baustoffe*. Stuttgart und Stuttgart: Vieweg+Teubner, 2012. ISBN: 3322928934.
- [8] C. F. Ferraris. “Concrete Mixing Methods and Concrete Mixers: State of the Art”. In: *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 106.2 (2001), S. 391–399. ISSN: 1044-677X. DOI: [10.6028/jres.106.016](https://doi.org/10.6028/jres.106.016).
- [9] *DIN EN 206:2017-01, Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Deutsche Fassung EN 206:2013+A1:2016*. Berlin. DOI: [10.31030/2584715](https://doi.org/10.31030/2584715).
- [10] C. Baumert und H. Garrecht. “Mischen von Hochleistungsbetonen”. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 105.6 (2010), S. 371–378. ISSN: 00059900. DOI: [10.1002/best.201000011](https://doi.org/10.1002/best.201000011).
- [11] *DIN 459-1:1995-11, Baustoffmaschinen- Mischer für Beton und Mörtel- Teil 1: Begriffe, Leistungsermittlung, Größen*. Berlin. DOI: [10.31030/2842471](https://doi.org/10.31030/2842471).
- [12] A. Wolfram. “Vom Handbetrieb zur Hochtechnologie im Betonbau - 100 Jahre Entwicklung in der Baumaschinentechnik”. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 94.1 (1999), S. 41–53. ISSN: 00059900. DOI: [10.1002/best.199900090](https://doi.org/10.1002/best.199900090).
- [13] *Zement-Taschenbuch*. 51. Aufl. Bd. 51. Zement-Taschenbuch. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik, 2008. ISBN: 9783764004996.

Literatur

- [14] H. F. W. Taylor. *Cement chemistry*. 2. ed., repr. London: Telford Publ, 2003. ISBN: 0727725920.
- [15] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin und H. Bolio. “Sustainable cement production—present and future”. In: *Cement and Concrete Research* 41.7 (2011), S. 642–650. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2011.03.019](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019).
- [16] *DIN EN 197-1:2011-11, Zement- Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011*. Berlin. DOI: [10.31030/1758792](https://doi.org/10.31030/1758792).
- [17] P.-C. Nkinamubanzi, S. Mantellato und R. J. Flatt. “Superplasticizers in practice”. In: *Science and technology of concrete admixtures*. Hrsg. von Pierre-Claude Aïtcin und Robert J. Flatt. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering. Amsterdam u. a.: Elsevier, 2016, S. 353–377. ISBN: 9780081006931. DOI: [10.1016/B978-0-08-100693-1.00016-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00016-3).
- [18] V. S. Ramachandran. *Superplasticizers: Properties and applications in concrete*. Ottawa, 1998.
- [19] K. Winnacker, L. Küchler und R. Dittmeyer. *Chemische Technik*. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN: 3527307729.
- [20] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon und A. Kitahara. “Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80.10 (1997), S. 2667–2671. ISSN: 0002-7820. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1997.tb03169.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03169.x).
- [21] C. M. Hirsch. “Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation”. Dissertation. München: Technische Universität München, 2005.
- [22] R. J. Flatt und Y. F. Houst. “A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers”. In: *Cement and Concrete Research* 31.8 (2001), S. 1169–1176. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(01\)00534-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00534-8).
- [23] C. Giraudeau, J.-B. d’Espinose de Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat und R. J. Flatt. “Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92.11 (2009), S. 2471–2488. ISSN: 0002-7820. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2009.03413.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03413.x).
- [24] P. F. G. Banfill. *Rheology of Fresh Cement and Concrete - A review: Proceedings of the 11th International Cement Chemistry Congress*. Durban, 2003.
- [25] T. Sowoidnich, H.-M. Ludwig, D. Damidot und R. J. Flatt. *A study of retarding effects on cement and tricalcium silicate hydration induced by superplasticizers*. Weimar, 2015. ISBN: 978-3-00-052204-8.
- [26] M. Kraume, Hrsg. *Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN: 3-527-30709-5.

- [27] D. Dollimore und R.J. Mangabhai. “Effect of mixing time on heat evolution pattern of cement pastes”. In: *Thermochimica Acta* 85 (1985), S. 223–226. ISSN: 00406031. DOI: [10.1016/0040-6031\(85\)85569-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85569-6).
- [28] M. Yang und H.M. Jennings. “Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste”. In: *Advanced Cement Based Materials* 2.2 (1995), S. 70–78. ISSN: 10657355. DOI: [10.1016/1065-7355\(95\)90027-6](https://doi.org/10.1016/1065-7355(95)90027-6).
- [29] T. C. Powers. *The Properties of fresh concrete*. New York, NY: Wiley, 1968.
- [30] D. A. Williams, A. W. Saak und H. M. Jennings. “The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste”. In: *Cement and Concrete Research* 29.9 (1999), S. 1491–1496. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(99\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00124-6).
- [31] V. Collin und P.-H. Jézéquel. “Mixing of concrete or mortars: Distributive aspects”. In: *Cement and Concrete Research* 39.8 (2009), S. 678–686. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2009.05.011](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.05.011).
- [32] P.-H. Jézéquel und V. Collin. “Mixing of concrete or mortars: Dispersive aspects”. In: *Cement and Concrete Research* 37.9 (2007), S. 1321–1333. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2007.05.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.05.007).
- [33] D. Han und R. D. Ferron. “Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste”. In: *Cement and Concrete Research* 84 (2016), S. 95–106. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2016.03.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.004).
- [34] P. Juilland, A. Kumar, E. Gallucci, R. J. Flatt und K. L. Scrivener. “Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems”. In: *Cement and Concrete Research* 42.9 (2012), S. 1175–1188. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2011.06.011](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.011).
- [35] J. Dils, G. de Schutter und V. Boel. “Influence of mixing procedure and mixer type on fresh and hardened properties of concrete: a review”. In: *Materials and Structures* 45.11 (2012), S. 1673–1683. DOI: [10.1617/s11527-012-9864-8](https://doi.org/10.1617/s11527-012-9864-8).
- [36] O. Mazanec, D. Lowke und P. Schießl. “Mixing of high performance concrete: effect of concrete composition and mixing intensity on mixing time”. In: *Materials and Structures* 43.3 (2010), S. 357–365. ISSN: 1359-5997. DOI: [10.1617/s11527-009-9494-y](https://doi.org/10.1617/s11527-009-9494-y).
- [37] E.-E. Toubakari, D. Van Gemert, T.P. Tassios und N. Tenoutasse. “Effect of mixing procedure on injectability of cementitious grouts”. In: *Cement and Concrete Research* 29.6 (1999), S. 867–872. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(99\)00054-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00054-X).
- [38] K. Takahashi, T. A. Bier und T. Westphal. “Effects of mixing energy on technological properties and hydration kinetics of grouting mortars”. In: *Cement and Concrete Research* 41.11 (2011), S. 1167–1176. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2011.07.005](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.005).
- [39] G. H. Tattersall und P. F. G. Banfill. *The Rheology of fresh concrete*. Boston: Pitman, 1983. ISBN: 0-273-08558-1.

Literatur

- [40] S. E. Chidiac, O. Maadani, A. G. Razaqpur und N. P. Mailvaganam. “Correlation of Rheological Properties to Durability and Strength of Hardened Concrete”. In: *Journal of Materials in Civil Engineering* 15.4 (2003), S. 391–399. ISSN: 0899-1561. DOI: [10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2003\)15:4\(391\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2003)15:4(391)).
- [41] M. Näther, V. N. Nerella, M. Krause, G. Kunze, V. Mechtcherine und R. Schach. *Beton-3D-Druck - Machbarkeitsuntersuchungen zu kontinuierlichen und schalungsfreien Bauverfahren durch 3D-Formung von Frischbeton. Abschlussbericht*. Bd. F 3024. Forschungsinitiative Zukunft Bau F 3024. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2017.
- [42] M. Haist. *Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen*. 2009. DOI: [10.5445/IR/1000012359](https://doi.org/10.5445/IR/1000012359).
- [43] J. E. Wallevik. “Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown”. In: *Cement and Concrete Research* 39.1 (2009), S. 14–29. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2008.10.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.001).
- [44] C. Rößler. *Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement: Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers: Zugl.: Weimar, Univ., Fak. Bauing., Diss., 2006*. Berlin: Logos-Verl., 2007. ISBN: 9783832514907. URL: http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?id=2919289&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm.
- [45] A. Yahia, S. Mantellato und R. J. Flatt. “Concrete rheology: a basis Concrete rheology: a basis for understanding chemical admixtures”. In: *Science and technology of concrete admixtures*. Hrsg. von Pierre-Claude Aïtcin und Robert J. Flatt. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering. Amsterdam u. a.: Elsevier, 2016, S. 97–127. ISBN: 9780081006931.
- [46] T. Mezger. *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 2., überarb. Aufl. Coatings-Compendien. Hannover: Vincentz Network, 2006. ISBN: 3878701756.
- [47] *DIN 1342-1:2003-11, Viskosität- Teil 1: Rheologische Begriffe*. Berlin. DOI: [10.31030/9502317](https://doi.org/10.31030/9502317).
- [48] A. Bogner, J. Link, M. Baum, M. Mahlbacher, T. Gil-Diaz, J. Lützenkirchen, T. Sowoidnich, F. Heberling, T. Schäfer, H.-M. Ludwig, F. Dehn, H. S. Müller und M. Haist. “Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry, 1H NMR relaxometry, conductance and SAXS”. In: *Cement and Concrete Research* 130 (2020), S. 105977. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2020.105977](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105977).
- [49] J. Link, T. Sowoidnich, C. Pfitzner, T. Gil-Diaz, F. Heberling, J. Lützenkirchen, T. Schäfer, H.-M. Ludwig und M. Haist. “The Influences of Cement Hydration and Temperature on the Thixotropy of Cement Paste”. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 13.8 (2020). ISSN: 1996-1944. DOI: [10.3390/ma13081853](https://doi.org/10.3390/ma13081853).

- [50] C. Jakob, D. Jansen, N. Ukrainczyk, E. Koenders, U. Pott, D. Stephan und J. Neubauer. “Relating Ettringite Formation and Rheological Changes during the Initial Cement Hydration: A Comparative Study Applying XRD Analysis, Rheological Measurements and Modeling”. In: *Materials (Basel, Switzerland)* 12.18 (2019). ISSN: 1996-1944. DOI: [10.3390/ma12182957](https://doi.org/10.3390/ma12182957).
- [51] H. Uchikawa, K. Ogawa und S. Uchida. “Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste”. In: *Cement and Concrete Research* 15.4 (1985), S. 561–572. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(85\)90053-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90053-5).
- [52] J. Stark und B. Wicht, Hrsg. *Zement und Kalk: Der Baustoff als Werkstoff*. Baupraxis. Basel: Birkhäuser, 2000. ISBN: 3764362162.
- [53] S. P. Jiang, J. C. Mutin und A. Nonat. “Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting”. In: *Cement and Concrete Research* 25.4 (1995), S. 779–789. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(95\)00068-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00068-N).
- [54] S. P. Jiang, J. C. Mutin und A. Nonat. “Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process”. In: *Cement and Concrete Research* 26.3 (1996), S. 491–500. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(96\)85036-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85036-8).
- [55] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska und A. Nonat. “Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration”. In: *Materials and Structures* 38.4 (2005), S. 435–442. ISSN: 1359-5997. DOI: [10.1007/BF02482139](https://doi.org/10.1007/BF02482139).
- [56] A. Nonat. “Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements”. In: *Solid State Ionics* 101-103 (1997), S. 923–930. ISSN: 01672738. DOI: [10.1016/S0167-2738\(97\)00386-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00386-X).
- [57] S. Garrault-Gauffinet und A. Nonat. “Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation”. In: *Journal of Crystal Growth* 200.3-4 (1999), S. 565–574. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/S0022-0248\(99\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00051-2).
- [58] J. Bensted und P. Barnes, Hrsg. *Structure and performance of cements*. 2nd ed. London und New York: Spon Press, 2002. ISBN: 0-203-47778-2.
- [59] K. Scrivener. “The development of microstructure during the hydration of portland cement”. Dissertation. London: University of London, 1984.
- [60] J. Stark. “Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis”. In: *Cement and Concrete Research* 41.7 (2011), S. 666–678. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2011.03.028](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.028).
- [61] F. Bellmann. *Beiträge zur Hydratation hydraulischer Bindemittel: Zugl.: Weimar, Bauhaus-Universität, Habil.-Schr., 2009*. Weimar: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, 2010. ISBN: 9783000331220.

Literatur

- [62] G. Artioli und J.-W. Bullard. “Cement hydration: the role of adsorption and crystal growth”. In: *Crystal Research and Technology* 48.10 (2013), S. 903–918. ISSN: 02321300. DOI: [10.1002/crat.201200713](https://doi.org/10.1002/crat.201200713).
- [63] J. Gebauer. “Technological possibilities of avoiding the early setting of cement”. In: *Zement-Kalk-Gips* 31 (1978), S. 302–304.
- [64] R. J.-M. Pellenq und H. van Damme. “Why Does Concrete Set?: The Nature of Cohesion Forces in Hardened Cement-Based Materials”. In: *MRS Bulletin* 29.5 (2004), S. 319–323. ISSN: 0883-7694. DOI: [10.1557/mrs2004.97](https://doi.org/10.1557/mrs2004.97).
- [65] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland und A. Kunhi Mohamed. “Advances in understanding cement hydration mechanisms”. In: *Cement and Concrete Research* 124 (2019), S. 105823. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2019.105823](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823).
- [66] G. Land und D. Stephan. “Controlling cement hydration with nanoparticles”. In: *Cement and Concrete Composites* 57 (2015), S. 64–67. ISSN: 09589465. DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003).
- [67] P.-C. Aïtcin. “Accelerators”. In: *Science and technology of concrete admixtures*. Hrsg. von Pierre-Claude Aïtcin und Robert J. Flatt. Woodhead Publishing series in civil and structural engineering. Amsterdam u. a.: Elsevier, 2016, S. 405–413. ISBN: 9780081006931. DOI: [10.1016/B978-0-08-100693-1.00019-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00019-9).
- [68] J. J. Thomas, H. M. Jennings und J. J. Chen. “Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.11 (2009), S. 4327–4334. ISSN: 1932-7447. DOI: [10.1021/jp809811w](https://doi.org/10.1021/jp809811w).
- [69] B.-W. Jo, C.-H. Kim, G.-H. Tae und J.-B. Park. “Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles”. In: *Construction and Building Materials* 21.6 (2007), S. 1351–1355. ISSN: 09500618. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020).
- [70] H. C. Pedrosa, O. M. Reales, V. D. Reis, M. d D. Paiva und E. M. R. Fairbairn. “Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures”. In: *Cement and Concrete Research* 129 (2020), S. 105978. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2020.105978](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105978).
- [71] E. John, J. D. Epping und D. Stephan. “The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seeds on their potential to accelerate cement hydration”. In: *Construction and Building Materials* 228 (2019), S. 116723. ISSN: 09500618. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2019.116723](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116723).
- [72] S. Weisheit und H.-W. Zier. “Möglichkeiten der Wärmerückgewinnung in der Betonfertigteilerstellung”. In: *Ibausil 20. Internationale Baustofftagung*. Hrsg. von H.-M. Ludwig und H.-B. Fischer. Weimar: F.A. Finger-Inst. für Baustoffkunde Bauhaus-Univ. Weimar, 2018. ISBN: 9783000502255.
- [73] C. Selleng, B. Meng, K. Gröger und P. Fontana. “Einflussgrößen auf die Wirksamkeit einer Wärmebehandlung von Ultrahochfestem Beton (UHF_B)”. In: *Beton- und Stahlbetonbau* 112.1 (2017), S. 12–21. ISSN: 00059900. DOI: [10.1002/best.201600059](https://doi.org/10.1002/best.201600059).

- [74] J. Stark und B. Wicht. *Dauerhaftigkeit von Beton*. 2., aktualisierte und erw. Aufl. Berlin: Springer Vieweg, 2013. ISBN: 9783642352782.
- [75] U. Neck. *Auswirkungen der Wärmebehandlung auf Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Beton*. Düsseldorf, 21.01.1988.
- [76] P. Grübl, H. Weigler und S. Karl. *Beton: Arten, Herstellung und Eigenschaften*. 2. Aufl. Handbuch für Beton-, Stahlbeton- und Spannbetonbau. Berlin: Ernst, 2001. ISBN: 3433013403.
- [77] M. Frigione und N. Mairo. “Concrete mixing at elevated temperature: workability, strength and durability”. In: *Cement Wapno Beton* 02 (2015), S. 115–129.
- [78] M. Stegmaier. *Eigenschaften von wärmebehandeltem selbstverdichtendem Beton*. 2005. DOI: [10.18419/opus-212](https://doi.org/10.18419/opus-212).
- [79] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland und P. Lunk. “Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes”. In: *Cement and Concrete Research* 37.4 (2007), S. 483–491. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2006.11.016](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.016).
- [80] H.-J. Wierig. “Kurzzeitwärmbehandlung von Beton, Teil 1”. In: *Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Plant and Precast Technology* 41.9 (1975), S. 418–423. ISSN: 03734331.
- [81] J.I Escalante-Garcia und J.H Sharp. “The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures”. In: *Cement and Concrete Research* 31.5 (2001), S. 695–702. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(01\)00471-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00471-9).
- [82] M. Mouret, A. Bascoul und G. Escadeillas. “Microstructural features of concrete in relation to initial temperature—SEM and ESEM characterization”. In: *Cement and Concrete Research* 29.3 (1999), S. 369–375. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(98\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00160-4). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698001604>.
- [83] K. O. Kjellsen, R. J. Detwiler und O. E. Gjrv. “Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures”. In: *Cement and Concrete Research* 21.1 (1991), S. 179–189. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(91\)90044-I](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90044-I).
- [84] J.I Escalante-Garcia und J.H Sharp. “Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part i, neat cements”. In: *Cement and Concrete Research* 28.9 (1998), S. 1245–1257. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/S0008-8846\(98\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00115-X).
- [85] W. H. Price. “Factors Influencing Concrete Strength”. In: *ACI Journal Proceedings* 47.2 (1951), S. 417–432. DOI: [10.14359/12003](https://doi.org/10.14359/12003).
- [86] R. Remus, C. Rbller, J. Orben und H.-M. Ludwig. “Powerultraschall zur Steigerung der Betonfrhfestigkeiten”. In: *Ibausil 19. Internationale Baustofftagung*. Hrsg. von H.-M. Ludwig und H.-B. Fischer. Weimar: F.A. Finger-Inst. fr Baustoffkunde Bauhaus-Univ. Weimar, 2015. ISBN: 9783000502255.

Literatur

- [87] R. Remus, C. Rößler, J. Orben und H.-M. Ludwig. “Power Ultrasound assisted concrete production - scale up of the laboratory investigations”. In: *2nd International Conference on the Chemistry of Construction Materials*. Hrsg. von J. Plank, L. Lei und T. Echt. GDCh monograph. Frankfurt, M: GDCh, 2016, S. 372–376.
- [88] R. Remus, C. Rößler und H.-M. Ludwig. “Power ultrasound-assisted concrete production-workability, strength development, and durability”. In: *American Concrete Institute, ACI Special Publication* 2018-October.SP 330 (2018), S. 135–149. ISSN: 01932527.
- [89] T. J. Mason und J. P. Lorimer. *Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN: 3527302050.
- [90] W. T. Richards und A. L. Loomis. “The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey”. In: *Journal of the American Chemical Society* 49.12 (1927), S. 3086–3100. ISSN: 00027863. DOI: [10.1021/ja01411a015](https://doi.org/10.1021/ja01411a015).
- [91] S. Nalesso, M. J. Bussemaker, R. P. Sear, M. Hodnett und J. Lee. “A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 57 (2019), S. 125–138. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2019.04.020](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.020).
- [92] H. Li, J. Wang, Y. Bao, Z. Guo und M. Zhang. “Rapid sonocrystallization in the salting-out process”. In: *Journal of Crystal Growth* 247.1-2 (2003), S. 192–198. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/S0022-0248\(02\)01941-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01941-3).
- [93] H. Li, H. Li, Z. Guo und Y. Liu. “The application of power ultrasound to reaction crystallization”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 13.4 (2006), S. 359–363. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2006.01.002](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.01.002).
- [94] S. Kaur Bhangu, M. Ashokkumar und J. Lee. “Ultrasound Assisted Crystallization of Paracetamol: Crystal Size Distribution and Polymorph Control”. In: *Crystal Growth & Design* 16.4 (2016), S. 1934–1941. ISSN: 1528-7483. DOI: [10.1021/acs.cgd.5b01470](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01470).
- [95] M. Patrick, R. Blindt und J. Janssen. “The effect of ultrasonic intensity on the crystal structure of palm oil”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 11.3-4 (2004), S. 251–255. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2004.01.017](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.017).
- [96] E. Miyasaka, Y. Kato, M. Hagiwara und I. Hirasawa. “Effect of ultrasonic irradiation on the number of acetylsalicylic acid crystals produced under the supersaturated condition and the ability of controlling the final crystal size via primary nucleation”. In: *Journal of Crystal Growth* 289.1 (2006), S. 324–330. ISSN: 00220248. DOI: [10.1016/j.jcrysgro.2005.11.084](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.084).
- [97] R. S. Dhumal, S. V. Biradar, A. R. Paradkar und P. York. “Ultrasound assisted engineering of lactose crystals”. In: *Pharmaceutical research* 25.12 (2008), S. 2835–2844. ISSN: 0724-8741. DOI: [10.1007/s11095-008-9653-9](https://doi.org/10.1007/s11095-008-9653-9).
- [98] K. S. Suslick und G. J. Price. “Applications of ultrasound to materials chemistry”. In: *Annual Review of Materials Science* 29 (1999), S. 295–326. ISSN: 00846600. DOI: [10.1146/annurev.matsci.29.1.295](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.295).

- [99] W. Lauterborn. “High-speed photography of laser-induced breakdown in liquids”. In: *Applied Physics Letters* 21.1 (1972), S. 27–29. ISSN: 0003-6951. DOI: [10.1063/1.1654204](https://doi.org/10.1063/1.1654204).
- [100] W. Lauterborn. *Kavitation durch Laserlicht: Göttingen, Univ., Math.-Naturwiss. Fak., Habil.-Schr. 1974. (Nicht f. d. Austausch.)*
- [101] K. Nakamura. *Ultrasonic transducers: Materials and design for sensors, actuators and medical applications*. Bd. no. 29. Woodhead publishing series in electronic and optical materials. Cambridge, UK und Philadelphia: Woodhead Publishing, 2012. ISBN: 978-1-84569-989-5. URL: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=680501>.
- [102] A. S. Peshkovsky und S. L. Peshkovsky. *Acoustic cavitation theory and equipment design principles for industrial applications of high-intensity ultrasound*. Physics research and technology. New York: Nova Science Publishers, 2010. ISBN: 978-1-61761-647-1.
- [103] R. J. Wood, J. Lee und M. J. Bussemaker. “A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 38 (2017), S. 351–370. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2017.03.030](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.030).
- [104] P. Kanthale, M. Ashokkumar und F. Grieser. “Sonoluminescence, sonochemistry (H₂O₂ yield) and bubble dynamics: frequency and power effects”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 15.2 (2008), S. 143–150. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2007.03.003](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.03.003).
- [105] J.R.G. Sander, B. W. Zeiger und K. S. Suslick. “Sonocrystallization and sonofragmentation”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 21.6 (2014), S. 1908–1915. ISSN: 1873-2828.
- [106] A. Askarinejad, A. R. Pourkhorshidi und T. Parhizkar. “Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 19.1 (2012), S. 119–124. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2011.05.005](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.05.005).
- [107] D. Martínez-Velandia, J. Payá, J. Monzó und M. V. Borrachero. “Effect of sonication on the reactivity of silica fume in Portland cement mortars”. In: *Advances in Cement Research* 23.1 (2011), S. 23–31. ISSN: 0951-7197. DOI: [10.1680/adcr.8.00027](https://doi.org/10.1680/adcr.8.00027).
- [108] E. D. Rodriguez, L. Soriano, J. Paya, M. V. Borrachero und J. M. Monzo. “Increase of the reactivity of densified silica fume by sonication treatment”. In: *Ultrasonics sonochemistry* 19.5 (2012), S. 1099–1107. ISSN: 1873-2828. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2012.01.011](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.01.011).
- [109] B. Koh und W. Cheng. “The Impact of Sonication on the Surface Quality of Single-Walled Carbon Nanotubes”. In: *Journal of pharmaceutical sciences* 104.8 (2015), S. 2594–2599. ISSN: 0022-3549. DOI: [10.1002/jps.24483](https://doi.org/10.1002/jps.24483).
- [110] S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr und S. P. Shah. “Modification of cement-based materials with nanoparticles”. In: *Cement and Concrete Composites* 36 (2013), S. 8–15. ISSN: 09589465. DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012).

Literatur

- [111] M. S. Konsta-Gdoutos, Z. S. Metaxa und S. P. Shah. “Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials”. In: *Cement and Concrete Research* 40.7 (2010), S. 1052–1059. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2010.02.015](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015).
- [112] J. I. Paredes und M. Burghard. “Dispersions of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes of High Length”. In: *Langmuir* 20.12 (2004), S. 5149–5152. ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/la049831z](https://doi.org/10.1021/la049831z).
- [113] S. Parveen, S. Rana und R. Fanguero. “A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites”. In: *Journal of Nanomaterials* 2013.7 (2013), S. 1–19. ISSN: 1687-4110. DOI: [10.1155/2013/710175](https://doi.org/10.1155/2013/710175).
- [114] C. Röbller. “Einfluss von Power-Ultraschall auf das Fließverhalten- und Erstarrungsverhalten von Zementsuspensionen”. In: *Ibausil, 17. Internationale Baustofftagung*. Weimar: Bauhaus-Univ, 2009. ISBN: 9783000272653.
- [115] C. Röbller, M. Stoeckigt, S. Peters und H.-M. Ludwig. “Power ultrasound: An effective method to accelerate strength and early strength development of concrete”. In: *International Congress of Cement Chemistry (ICCC), Madrid* (2011).
- [116] E. Ganjian, A. Ehsani, T. J. Mason und M. Tyrer. “Application of power ultrasound to cementitious materials: Advances, issues and perspectives”. In: *Materials & Design* 160 (2018), S. 503–513. ISSN: 02641275. DOI: [10.1016/j.matdes.2018.09.043](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.043).
- [117] P. Juilland. *Early hydration of cementitious systems*. Lausanne, 2009. DOI: [10.5075/EPFL-THESIS-4554](https://doi.org/10.5075/EPFL-THESIS-4554).
- [118] E. M. Gartner, J. F. Young, D. A. Damidot und I. Jawed. “Hydration of Portland cement”. In: *Structure and performance of cements*. Hrsg. von J. Bensted und P. Barnes. London und New York: Spon Press, 2002, S. 57–113. ISBN: 0-203-47778-2.
- [119] C. Rossler, J. Stark, F. Steiniger und W. Tichelaar. “Limited-Dose Electron Microscopy Reveals the Crystallinity of Fibrous C-S-H Phases”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89.2 (2006), S. 627–632. ISSN: 0002-7820. DOI: [10.1111/j.1551-2916.2005.00714.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00714.x).
- [120] H. M. Jennings und P. L. Pratt. “An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period”. In: *Cement and Concrete Research* 9.4 (1979), S. 501–506. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(79\)90048-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90048-6).
- [121] H. M. Jennings. “Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 69.8 (1986), S. 614–618. ISSN: 0002-7820. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1986.tb04818.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04818.x).
- [122] F. Bellmann, D. Damidot, B. Möser und J. Skibsted. “Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate”. In: *Cement and Concrete Research* 40.6 (2010), S. 875–884. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2010.02.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.007).

- [123] F. Bellmann, T. Sowoidnich, H.-M. Ludwig und D. Damidot. “Analysis of the surface of tricalcium silicate during the induction period by X-ray photoelectron spectroscopy”. In: *Cement and Concrete Research* 42.9 (2012), S. 1189–1198. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2012.05.011](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.011).
- [124] D. Damidot, F. Bellmann, T. Sowoidnich und B. Möser. “Measurement and simulation of the dissolution rate at room temperature in conditions close to a cement paste: From gypsum to tricalcium silicate”. In: *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 1.3 (2012), S. 94–110. ISSN: 2165-0373. DOI: [10.1080/21650373.2012.742611](https://doi.org/10.1080/21650373.2012.742611).
- [125] T. Sowoidnich, F. Bellmann, D. Damidot und H.-M. Ludwig. “New insights into tricalcium silicate hydration in paste”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 120 (2018), S. 143. ISSN: 0002-7820. DOI: [10.1111/jace.16133](https://doi.org/10.1111/jace.16133).
- [126] W. Ostwald. “Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper”. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22U.1 (1897). ISSN: 0942-9352. DOI: [10.1515/zpch-1897-2233](https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233).
- [127] P. Barret und D. Ménétrier. “Filter dissolution of C3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water”. In: *Cement and Concrete Research* 10.4 (1980), S. 521–534. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(80\)90096-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90096-4).
- [128] P. Barret, D. Ménétrier und D. Bertrandie. “Mechanism of C3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on”. In: *Cement and Concrete Research* 13.5 (1983), S. 728–738. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/0008-8846\(83\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90064-9).
- [129] S. Garrault und A. Nonat. “Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations”. In: *Langmuir* 17.26 (2001), S. 8131–8138. ISSN: 0743-7463. DOI: [10.1021/la011201z](https://doi.org/10.1021/la011201z).
- [130] C. Naber, F. Bellmann, T. Sowoidnich, F. Goetz-Neunhoeffler und J. Neubauer. “Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration”. In: *Cement and Concrete Research* 115 (2019), S. 283–293. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2018.09.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.001).
- [131] E. M. Gartner und H. M. Jennings. “Thermodynamics of Calcium Silicate Hydrates and Their Solutions”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 70.10 (1987), S. 743–749. ISSN: 0002-7820. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1987.tb04874.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04874.x).
- [132] F. Bellmann, T. Sowoidnich, H.-M. Ludwig und D. Damidot. “Dissolution rates during the early hydration of tricalcium silicate”. In: *Cement and Concrete Research* 72 (2015), S. 108–116. ISSN: 00088846. DOI: [10.1016/j.cemconres.2015.02.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.002).
- [133] B. Klein. *Versuchsplanung - DoE: Einführung in die Taguchi/Shainin-Methodik*. 2., korrigierte und erw. Aufl. München: Oldenbourg, 2007. ISBN: 9783486583526.
- [134] S. Peters, M. Kraus, C. Rößler und H.-M. Ludwig. “Influence of power ultrasound on fluidity and microstructure of cement suspensions”. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Cement Chemistry*.

A. Anhang

Tabelle A.1.: Einfluss der Fließmittelkonzentration in Abhängigkeit des Ultraschallenergieeintrages. Versuchsplan D-Optimal

Run	FM-Menge [M.-% v.Z.]	Energieeintrag [Ws/ml]	Setzfließmaß [mm]	Ausbreitmaß [mm]	Erstarrungsbeginn [min]
1	0,13	100	215	266	330
2	0,24	43,5	240	287	385
3	0,14	66,5	232	282	350
4	0,42	55	281	305	430
5	0,42	100	265	295	405
6	0,27	86,5	248	290	375
7	0	69,5	215	266	310
8	0,42	0	251	288	515
9	0	0	167	236	345
10	0,21	0	209	272	435
11	0,42	100	260	294	405
12	0,074	32,8	215	274	330

A. Anhang

Tabelle A.2.: Einfluss des w/z-Werts in Abhängigkeit des Ultraschallenergieeintrages. Versuchsplan D-Optimal

Run	Energieeintrag [J/ml]	w/z-Wert [-]	Erstarrungsbeginn [min]	Ausbreitmaß [mm]	Setzmaß [mm]
1	120	0,3	275	146	105
2	0	0,5	445	280	225
3	43,2	0,46	425	293	251
4	120	0,3	270	141	103
5	0	0,3	380	187	107
6	0	0,43	445	272	216
7	120	0,44	415	252	208
8	120	0,44	410	250	210
9	0	0,3	405	188	112
10	96,85	0,37	390	208	157
11	12	0,36	430	243	176
12	51,6	0,39	405	251	206
13	84	0,5	370	305	276
14	84,0	0,5	375	302	267
15	0	0,5	420	291	237
16	62,4	0,3	305	152	105
17	0	0,3	385	181	108
18	100	0,3	300	153	105
Verifikationsversuche					
19	90	0,45	410	301	276
20	30	0,4	440	281	239
21	75	0,35	370	215	162

Tabelle A.3.: Zusammensetzung und Eigenschaften der verwendeten Zemente

Zement		CEM I 42,5 R	CEM I 52,5 R (SZ)	CEM II/A-LL 42,5 N	CEM II/A-S 52,5 R	CEM II/B-M (V-LL) 42,5 N	CEM III/A 42,5 N-LH/SR/NA
Dichte	g/cm^3	3,11	3,14	3,07	3,084	2,96	2,97
Spez. Oberfläche	cm^2/g	4770	5870	4210	5800	5540	4340
Trockenverlust	%	0,2	0,2	0	0,1	0,1	0,1
Glühverlust	%	2,2	2,3	7,3	2,4	5,3	2,2
SiO_2	%	21,6	21,9	21,0	21,7	24,3	28,7
Al_2O_3	%	4,6	4,1	4,4	4,9	7,5	7,7
Fe_2O_3	%	2,3	2,6	2,4	2,4	3,4	1,4
CaO	%	63,4	63,6	60,5	61,7	53,8	52,1
MgO	%	1,5	1,3	1,4	1,9	1,6	3,9
MnO	%	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,19
TiO_2	%	0,17	0,15	0,18	0,25	0,31	0,52
K_2O gesamt	%	1,32	0,83	1,09	0,68	0,69	0,47
K_2O wasserlöslich	%	0,89	0,42	0,67	0,68	0,69	0,47
Na_2O gesamt	%	0,29	0,19	0,20	0,26	0,29	0,27
Na_2O wasserlöslich	%	0,1	0,06	0,06	0,08	0,08	0,05
SO_3	%	3,1	2,7	2,5	3,4	2,5	2,2
<i>wl. Cl</i>	%	0,043	0,001	0,065	0,068	0,056	0,071
CaO_{frei}	%	0,9	0,3	1,1	1,2	2,0	0,8
$CaCO_3$	%	3,36	3,31	10,0		10,5	4,6
Hüttensand	%				10		40
Flugasche	%					10	