

# Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement

## Influence of retarders on the hydration of clinker and cement

### Übersicht

Heute enthalten nahezu alle Betone Betonzusatzmittel, mit denen Betoneigenschaften gezielt gesteuert werden können. Die Auswirkungen von Zusatzmitteln auf die Hydratation von Klinker und Zement werden derzeit häufig empirisch bestimmt und kontrovers diskutiert. Für die Wirkung einiger Zusatzmittel fehlen wissenschaftlich begründete Kenntnisse noch weitgehend. Das gilt insbesondere für die chemisch wirkenden Verzögerer. Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war die Erweiterung des Erkenntnisstands über die Auswirkungen von Verzögerern auf die Hydratation von Zement. Insbesondere sollten die Ursachen für eventuell auftretende Umschlagreaktionen näher betrachtet werden. Schwerpunkt waren Untersuchungen mit einem neuartigen Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure. Außerdem wurden die Wirkmechanismen der verzögernden Stoffe Tetrakaliumpyrophosphat und Saccharose untersucht. Durch Parallelversuche mit Klinkermehlen und daraus hergestellten Zementen konnte der Einfluss der „natürlichen“ Erstarrungsverzögerung beim Zement, die auf der Reaktion von  $C_3A$ -Anteilen mit gelöstem Sulfat und der Bildung von Ettringit beruht, auf die Wirkung der Verzögerer untersucht werden.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Hydratation von Klinkermehl durch Verzögerer oft beschleunigt wird. Diese Umschlagreaktionen führen zu einem frühen oder verkürzten Erstarren, nicht jedoch zu einer früheren Festigkeitsentwicklung. Das unterstreicht die Bedeutung der Sulfatoptimierung im Hinblick auf die erwünschte Bildung einer Ettringitschicht nicht nur für die Erstarrungsregelung des Zements, sondern auch für die erwünschte Wirkungsweise der Verzögerer.

Im Einzelnen konnten wichtige Fragen zum Einfluss der Verzögerer Phosphonsäure (PBTC), Tetrakaliumpyrophosphat und Saccharose auf die Hydratation von Klinker bzw. Zement beantwortet werden. Für den neuartigen Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure wurde eine Hypothese zur Wirkung auf die Hydratation von Klinker bzw. Zement abgeleitet. Danach wird die Hydratation durch die Bildung einer dünnen Schicht aus schwer löslichem Calciumphosphonat auf den Partikeloberflächen verzögert.

Aufbauend auf den bislang gewonnenen Erkenntnissen werden derzeit weitere Untersuchungen vor allem an einzelnen Klinkerphasen und definierten Phasengemischen durchgeführt. Ziel ist es, eine geschlossene Darstellung der Wechselwirkungen zu erarbeiten, auf denen die Wirkung von Verzögerern während der Hydratation beruht.

### Abstract

Nowadays virtually all concretes contain admixtures for specifically directed control of the concrete properties. At present the effects of admixtures on the hydration of clinker and cement are often determined empirically and are controversial. There is still a substantial lack of scientifically based findings for the action of some admixtures. This is particularly true of the retarders which act chemically. The aim of the investigations described below was to extend the state of knowledge concerning the effects of retarders on the hydration of cement. In particular, the intention was to examine more closely the causes for any possible inversion reactions which may occur. The focus was on investigations with a new type of long-term retarder based on phosphonic acid. The action mechanisms of the retarding substances tetrapotassium pyrophosphate and saccharose were also examined. By parallel trials with clinker meals and with the cements produced from them it was possible to investigate how „natural“ setting retardation in the cement, which is based on the reaction of the  $C_3A$  constituents with dissolved sulfate and the formation of ettringite, influences the action of the retarders.

The investigations showed that the hydration of clinker meal was often accelerated by retarders. These inversion reactions led to an early or shortened setting time but not to earlier strength development. This underlines the importance of sulfate optimization with respect to the desired formation of an ettringite layer, not only for controlling the setting of the cement but also to achieve the desired mode of action of the retarders.

Answers have been found to some important questions about the influence of the retarders phosphonic acid (PBTC), tetrapotassium pyrophosphate and sucrose on the hydration of clinker and cement. A hypothesis about the effect on the hydration of clinker and cement was deduced for a new type of long-term retarder based on phosphonic acid. According to this the hydration is retarded by the formation of a thin layer of sparingly soluble calcium phosphonate on the particle surface.

The findings obtained so far are now being used as the basis for further investigations, primarily on individual clinker phases and specific phase mixtures. The aim is to work out a complete picture of the interactions on which the effect of retarders during hydration is based.

### 1 Einleitung

Die Betontechnologie ist aus technischen und ökonomischen Gründen auf den Einsatz von Betonzusatzmitteln angewiesen. Nach Schätzungen in [1] enthalten 80 % bis 90 % der in Deutschland hergestellten Betone Betonzusatzmittel. Im Jahr 1999 wurden insgesamt mehr als 250 000 t Betonzusatzmittel hergestellt.

### 1 Introduction

Concrete technology is, for technical and economic reasons, dependent on the use of admixtures. Estimates in [1] indicate that 80 to 90 % of the concretes produced in Germany contain admixtures. A total of more than 250 000 t of concrete admixtures was manufactured in 1999. Assuming an average cement content of about

Bei Annahme eines mittleren Zementgehalts von rd. 300 kg ergibt sich damit eine Zugabemenge von rd. 2,5 kg Zusatzmittel je m<sup>3</sup> Beton. Zur Steuerung der Betoneigenschaften stehen derzeit mehr als 400 bauaufsichtlich zugelassene Betonzusatzmittel zur Verfügung [2]. Wegen der vielfältigen, häufig nur empirisch bekannten Wechselwirkungen von Zusatzmitteln im Frischbeton können – z.B. abhängig von Temperatur und Zugabezeitpunkt – bei einzelnen Zementarten Umschlagreaktionen auftreten. Unerwartet können Verflüssiger (BV) oder Verzögerer (VZ) plötzlich als Erstarrungsbeschleuniger wirken („Umschlagen“) und/oder die Festigkeitsbildung des Betons beeinträchtigen [3, 4, 5].

In [6] und [7] wurden für Betonverflüssiger (BV), Fließmittel (FM) und Luftporenbildner (LP) bereits umfangreiche Erkenntnisse bezüglich Identifizierung und Wirkungsweise in Zementleim, Mörtel und Beton erarbeitet. Für Verzögerer (VZ) sind die Erkenntnisse weiterhin noch nicht ausreichend. Für die neuartigen Langzeitverzögerer, die beim Frischbetonrecycling als Recyclinghilfen (RH) in hohen Dosierungen eingesetzt werden können, bestand bezüglich Identifizierung, Sorption sowie Wirkungsmechanismen weiterer Untersuchungsbedarf.

Der vorliegende Bericht enthält die Problemstellung sowie eine komprimierte Darstellung der wichtigsten Ergebnisse und der daraus resultierenden Schlussfolgerungen der im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführten Untersuchungen zum Forschungsvorhaben „Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Verzögerer und Beschleuniger)“ [8].

## 2 Stand der Erkenntnisse

### 2.1 Hydratation von Portlandzementklinker und Portlandzement

Durch die Hydratation entsteht aus dem „Zementleim“ der „Zementstein“, der die einzelnen unterschiedlich großen Zuschlagkörner fest und dauerhaft miteinander verbindet [9]. Die chemischen Reaktionen des Zements mit dem Zugabewasser beginnen unmittelbar nach der Wasserzugabe. Dabei reagiert in den ersten Minuten, in der so genannten Prä-Induktionsphase, nur eine dünne, oberflächennahe Schicht der Zementkörner. Die Menge des unmittelbar reagierenden Zements (2 % bis 5 %) ist dabei umso größer, je feiner er gemahlen und je höher die Temperatur des Zementleims ist. Nach Locher et al. [10] tritt sofort nach dem Kontakt mit dem Zugabewasser eine erste Reaktion des oberflächennahen Tricalciumaluminats (C<sub>3</sub>A) ein. Diese erste Reaktion kommt nach wenigen Minuten zum Stillstand und setzt erst nach einer Art „Ruheperiode“ (Induktionsperiode) von 4 bis 6 Stunden, in der praktisch kein weiteres C<sub>3</sub>A chemisch reagiert, wieder ein.

Für das Tricalciumsilicat (C<sub>3</sub>S), das mit knapp 70 M.-% mengenmäßig bedeutendste und für das Erhärten wichtigste Klinkermineral, wird unter diesen Bedingungen in den ersten beiden Stunden nach dem Anmachen praktisch keine Reaktion festgestellt. Erst nach diesem Zeitpunkt tritt eine chemische Reaktion ein, bei der C<sub>3</sub>S zu Calciumsilicathydraten (CSH) hydratisiert und Calciumhydroxid freigesetzt wird. Die Calciumsilicathydrate bilden ein sich verfestigendes Gefüge, indem sie die ursprünglich mit Wasser gefüllten Schichten zwischen den Klinkerpartikeln und den Gesteinskörnungen ausfüllen.

Die dünntafeligen, hexagonalen Calciumaluminathydrate, z.B. C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, die bei Wasserzugabe zum feingemahlten Portlandzementklinker entstehen, bilden ein kartenhausähnliches, locker gepacktes Gefüge. In Abhängigkeit von der Reaktivität des C<sub>3</sub>A und den Abständen zwischen den einzelnen Partikeln können die Calciumaluminathydrate die Partikelabstände überbrücken und für ein schnelles Erstarren des Klinker-Wasser-Gemischs innerhalb weniger Minuten verantwortlich sein.

Der Erstarrungsbeginn des Zements im Beton muss aus verarbeitungstechnischen Gründen i.d.R. auf mindestens 1 Stunde verzögert werden. Dies wird bei der Zementherstellung durch den Zusatz von Sulfaten zum Portlandzementklinker entsprechend rd. 3 M.-% SO<sub>3</sub> bewirkt. Durch die Sulfatzugabe entsteht in den ersten Stunden anstelle von Calciumaluminathydrat die sulfathaltige Variante Trisulfat (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O), auch als Ettringit bezeichnet. Bei günstigem Ablauf dieser Reaktion bildet

300 kg this means that about 2.5 kg admixture were added to each cubic metre of concrete. At present there are more than 400 admixtures authorized by the building inspectorate which are available for controlling concrete properties [2]. Because of the diverse, and frequently only empirically known, interactions of admixtures in fresh concrete, inversion reactions can occur with particular types of cement – e.g. depending on the temperature and moment of addition. Plasticizers or retarders can suddenly and unexpectedly act as setting accelerators (“inversions”) and/or adversely affect the strength formation of the concrete [3], [4], [5].

Extensive information relating to the identification and mode of operation of plasticizers, superplasticizers and air-entraining agents in cement paste, mortar and concrete have already been compiled in [6] and [7]. However, the information on retarders is still inadequate. The new type of long-term retarders which can be used as recycling aids at high addition levels during the recycling of fresh concrete needed further investigation with respect to identification, sorption and operating mechanisms.

This report outlines the problems and contains a summary of the most important results and the resulting conclusions of the investigations carried out at the Research Institute of the Cement Industry in the research project “Operating mechanisms of admixtures in concrete and their test criteria (retarders and accelerators)” [8].

## 2 Current knowledge

### 2.1 Hydration of Portland cement clinker and Portland cement

“Hardened cement paste”, which bonds the individual grains of aggregate of different sizes rigidly and permanently to one another, is produced from “cement paste” by hydration [9]. The cement begins to react chemically with the mixing water directly after the water is added. Only a thin layer of the cement grains close to the surface reacts in the first few minutes during the “pre-induction” phase. The quantity of cement which reacts immediately (2 to 5 %) is greater the finer it is ground and the higher the temperature of the cement paste. According to Locher et al. [10] an initial reaction of the tricalcium aluminate (C<sub>3</sub>A) close to the surface takes place immediately after contact with the mixing water. This initial reaction comes to a halt after a few minutes and only starts again after a “dormant period” (induction period) of 4 to 6 hours during which there is practically no further chemical reaction of the C<sub>3</sub>A.

Under these conditions the tricalcium silicate (C<sub>3</sub>S), which, with just under 70 mass %, is the most significant clinker mineral from the point of view of quantity and the most important for the hardening, hardly reacts at all in the first two hours after mixing. Only after this time does a chemical reaction take place in which the C<sub>3</sub>S hydrates to form calcium silicate hydrates (CSH), and calcium hydroxide is liberated. The calcium silicate hydrates form a consolidating microstructure by filling the layers, which were originally filled with water, between the clinker particles and the aggregate.

The thin plates of hexagonal calcium aluminate hydrates, e.g. C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, which are produced when water is added to the finely ground Portland cement clinker, form a loosely packed microstructure like a house of cards. Depending on the reactivity of the C<sub>3</sub>A and the spacing between the individual particles the calcium aluminate hydrates can bridge the distances between the particles and are responsible for the rapid setting of the clinker-water mixture within a few minutes.

As a rule the initial set of the cement in the concrete must be delayed for at least 1 hour to allow the concrete to be placed. In cement manufacture this is achieved by the addition of sulfates, corresponding to about 3.0 mass % of SO<sub>3</sub>, to the Portland cement clinker. The addition of sulfate means that trisulfate (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O), also known as ettringite, is produced in the first few hours instead of calcium aluminate hydrate. If this reaction proceeds favourably then fine-grained ettringite, which has hardly any adverse effect on the mobility of the cement grains in the mixing water during the induction period, is formed on the cement grains. This is achieved by matching the quantity of sulfate in the pore solution to the chemical and mineralogical composition of the

sich auf den Zementkörnern feinkörniger Ettringit, der die freie Beweglichkeit der Zementkörner im Zugabewasser während der Induktionsperiode kaum beeinträchtigt. Dafür muss die in der Porenlösung befindliche Sulfatmenge durch Anpassung der Löslichkeit der einzelnen Sulfatträger, wie z.B. Anhydrit, Halbhydrat oder Gips, auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung des Klinkers und besonders auf die Menge und Reaktivität des  $C_3A$  abgestimmt werden [10, 11].

Umfangreiche Untersuchungen zur Optimierung des Sulfatangebots im Zement wurden im Forschungsinstitut durchgeführt [9, 10]. Diese Optimierung gehört zum Stand der Kenntnis bei der heutigen Zementproduktion. Die Optimierung kann jedoch durch Betonzusatzmittel, je nach deren Stoffart und -menge sowie der Zementzusammensetzung, Temperatur usw. beeinträchtigt werden [9, 12, 13, 14].

## 2.2 Verzögerer

Erstarrungsverzögerer verzögern das Erstarren und ermöglichen damit eine längere Verarbeitbarkeit des Betons. Damit verbunden kann auch eine verzögerte Anfangserhärtung sein, wodurch u.U. ein späteres Ausschalen oder eine längere Nachbehandlung erforderlich werden. Erstarrungsverzögerer bestehen in der Regel aus mehreren anorganischen und/oder organischen Stoffen, wie z.B. Phosphaten, Ligninsulfonaten, Zuckerderivaten oder Oxicarbonensäuren. Diese Zusatzmittel greifen stark in die chemisch-mineralogischen Reaktionen der Zementhydratation ein. Deshalb stellt die zuverlässige Beherrschung der Wechselwirkungen zwischen Zement und Verzögerer für den Zusatzmittelhersteller und der daraus zu erwartenden betontechnologischen Auswirkungen für den Anwender eine anspruchsvolle Aufgabe dar. Dies vor allem deshalb, weil Verzögerer bei bestimmten Dosierungen und/oder Zement-Zusatzmittel-Kombinationen sowie bei verschiedenen Zugabezeitpunkten in ihrer Wirkung umschlagen können und wie Beschleuniger wirken.

Von Verzögerern wird vor allem bei langen Transportwegen oder hohen Temperaturen Gebrauch gemacht sowie bei Unterbrechung des Betoniervorgangs. Verzögerer werden dementsprechend auch bei großen Bauteilen zur Vermeidung von Arbeitsfugen, z.B. für den Dammbau, verwendet [15, 16]. Über die Wechselwirkungen der dabei häufig eingesetzten Basiswirkstoffe Tetrakaliumpyrophosphat und Saccharose mit Zement wird u.a. in [5, 17, 18] berichtet. Danach ist die verzögernde Wirkung sowohl bei Phosphaten als auch bei Saccharose auf die Bildung von schwer löslichen Verbindungen zurückzuführen, die die verzögernde Wirkung der Ettringithülle verstärken.

Neu entwickelte Langzeitverzögerer werden als Recyclinghilfen (RH) verwendet, um die Hydratation von Zementresten im Washwasser der Fahrmischer direkt in der Mischertrommel so zu verzögern, dass das Washwasser als Teil des Zugabewassers direkt wieder verwendet werden kann [19]. Zudem ist es möglich, bei Restmengen von Frischbeton die Hydratationsreaktionen derart zu unterbinden, dass dieser Beton auch nach z.B. mehr als 72 Stunden nach Zugabe einer Bereitstellungsmischung noch als Ausgangsmaterial für die Betonproduktion eingesetzt werden kann. Im Ausland werden derartige Langzeitverzögerer direkt zur Hydratationssteuerung des Zements, z.B. beim Verzögern von Restbeton (Frischbetonrecycling), bei Nassspritzverfahren im Tunnelbau und im Bereich der Tiefbohrtechnik verwendet [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Nach Angaben in [22] werden Calcium-Ionen von Verzögerern auf Basis von Phosphonsäure gebunden, wodurch der Wasserzutritt zu den Klinkeroberflächen blockiert wird. Dadurch erfolgt eine starke Verzögerung sämtlicher Hydratationsreaktionen [27]. Bislang liegen keine detaillierten Erkenntnisse über die Wechselwirkungen mit Zement sowie baupraktische Erfahrungen mit Langzeitverzögerern auf Basis von Phosphonsäure vor. Weiterhin wurden die chemisch-mineralogischen Vorgänge zwischen Verzögerern und Zement, die zu Umschlagreaktionen führen, bislang noch nicht ausreichend untersucht.

## 3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Die Wechselwirkungen von verzögernden Betonzusatzmitteln bzw. von deren Wirkstoffen mit Zement wurden bislang nur unzurei-

clinker, and particularly to the quantity and reactivity of the  $C_3A$ , by adjusting the solubility of the individual sulfate agents, such as anhydrite, hemihydrate or gypsum [10], [11].

Comprehensive investigations into the optimization of the quantity of available sulfate in the cement have been carried out at the Research Institute [9], [10]. This optimization now forms part of the state of the art in modern cement production. However, the optimization can be adversely affected by concrete admixtures, depending on the type and quantity of material, as well as the cement composition, temperature etc. [9], [12], [13], [14].

## 2.2 Retarders

Setting retarders delay the setting, which prolongs the workability of the concrete. This can also be associated with delayed initial hardening which, under some circumstances, necessitates later formwork stripping or longer curing. As a rule, setting retarders consist of several inorganic and/or organic substances such as phosphates, lignosulphonates, sugar derivatives or hydroxycarboxylic acids. These admixtures interfere heavily in the chemical and mineralogical reactions of cement hydration. Achieving reliable control of the interactions between cement and retarders is therefore a critical task for the manufacturers of the admixtures, as is controlling the anticipated effect on the concrete technology for the users. This is chiefly because, at certain addition levels and/or cement-additive combinations and at different addition times, retarders can invert their effect and act like accelerators.

Retarders are used mainly for long transport distances or high temperatures as well as when there are interruptions in the concreting process. Retarders are also used in a similar way for large components to avoid construction joints, e.g. for embankment construction [15], [16]. The interactions between cement and the basic active constituents often used, namely tetrapotassium pyrophosphate and saccharose, are described in [5], [17], [18]. According to these the retarding action, both with phosphates and with saccharose, is attributable to the formation of sparingly soluble compounds which reinforce the retarding action of the ettringite sheath.

Newly developed long-term retarders are used as recycling aids in order to delay the hydration of cement residues in the wash water of the truck mixers in the actual mixer drums so that the wash water can be reused immediately as part of the mixing water [19]. With residual quantities of fresh concrete it is also possible to suppress the hydration reactions so that even after more than, for example, 72 hours this concrete can be used as the starting material for concrete production after addition of a new batch mix. Such long-term retarders are used abroad for direct control of the hydration of cement, e.g. for retarding residual concrete (fresh concrete recycling), for wet spray processes in tunnel construction and in the borehole technology sector [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26]. According to information in [22] calcium ions are combined by retarders based on phosphonic acid; this blocks the access of water to the clinker surface and achieves sharp retardation of all hydration reactions [27]. Until now there has been no detailed information about the interactions with cement or about practical construction experience with long-term retarders based on phosphonic acid. Furthermore, the chemical and mineralogical processes between retarders and cement which lead to inversion reactions have not yet been adequately investigated.

## 3 Aim and extent of the investigations

The interactions of retarding concrete additives, or their active constituents, with cement have so far been only inadequately, and often only empirically, investigated. The effects of the retarders on the hydration of clinker and cement are therefore often controversial and for some retarders are still largely unexplained. The aim of the investigations described below was to extend the level of understanding of the effects of retarders on the hydration of cement. In particular, the intention was to examine more closely the causes of the inversion reactions which may occur. The emphasis was placed on investigations with the new type of long-term retarder based on phosphonic acid (VZ 1), which required research into identification and sorption as well as into the action mechanisms. The re-

chend und oft nur empirisch untersucht. Die Auswirkungen der Verzögerer auf die Hydratation von Klinker und Zement werden deshalb oft kontrovers diskutiert und sind für einige Verzögerer noch weitgehend ungeklärt. Ziel der im Folgenden dargestellten Untersuchungen war die Erweiterung des Erkenntnisstands über die Auswirkungen von Verzögerern auf die Hydratation von Zement. Insbesondere sollten die Ursachen für evtl. auftretende Umschlagreaktionen näher betrachtet werden. Schwerpunkt waren Untersuchungen mit dem neuartigen Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure (VZ 1). Hierbei bestand bezüglich Identifizierung, Sorption sowie Wirkungsmechanismen Forschungsbedarf. Weiterhin wurden die verzögernden Wirkstoffe Tetrakaliumpyrophosphat (VZ 2) und Saccharose (VZ 3) untersucht. Die Untersuchungen wurden gleichzeitig an Klinkermehl und zum Vergleich an daraus durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen durchgeführt. Dadurch konnte der Einfluss der „natürlichen“ Erstarrungsverzögerung durch die Reaktion von C<sub>3</sub>A-Anteilen mit dem gelösten Sulfat zu Ettringit auf die Wirkung der Verzögerer untersucht werden.

Der Einfluss der o.g. Verzögerer auf das Erstarrungsverhalten wurde an zwei verschiedenen Portlandzementklinkern und daraus hergestellten Portlandzementen untersucht. Für die Erstarrungsuntersuchungen an Mörteln wurde ein Vicat-Gerät entsprechend

tarding active constituents tetrapotassium pyrophosphate (VZ 2) and saccharose (VZ 3) were also investigated. The investigations were carried out simultaneously on clinker meal and, for comparison, on the cements produced from them by the addition of sulfate. In this way it was possible to investigate the influence of the „natural“ setting retardation, caused by the reaction of the C<sub>3</sub>A fraction with the dissolved sulfate to form ettringite, on the action of the retarder.

The influence of the above-mentioned retarders on the setting behaviour was investigated using two different Portland cement clinkers and the Portland cements produced from them. A Vicat unit complying with DIN EN 480-2 [28] was modified for investigating the setting times of mortars by increasing the drop weight from 300 g to 1000 g. The pore solutions of selected samples were analyzed and the development of the microstructure was observed by scanning electron microscope at the same time as the setting investigations. Furthermore, the sorption behaviour and the development of heat of hydration in pastes were investigated with a heat flow calorimeter specially modified to permit subsequent addition of admixtures. Comprehensive concrete investigations were also carried out for the long-term retarder based on phosphonic acid (VZ 1). With long-term retarded concretes the hydration was „reactivated“ with the aid of an accelerator or by mixing with four-

**Tafel 1: Analysedaten der Klinker und Zemente sowie des Steinkohlenflugasche-Füllers (SFA)**

**Table 1: Analysis data of the clinkers, cements and hard coal fly ash filler (SFA)**

Parameter Parameter	Einheit Unit	Bezeichnung / Term <sup>1)</sup>					
		K I	Z I	K II	Z II	Z III	SFA / PFA
Chemische Analyse / Chemical analysis – glühverlust frei / loss on ignition free							
GV / loss on ignition		0,50	0,80	0,34	0,72	3,43	2,68
SiO <sub>2</sub>		20,63	19,85	22,28	21,44	21,20	48,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,70	3,52	5,07	4,85	6,07	27,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,06	6,85	3,02	2,86	2,53	9,26
CaO		65,39	64,07	67,27	65,72	64,03	4,91 <sup>2)</sup>
SO <sub>3</sub>		0,61	3,17	0,40	3,15	3,18	0,47
K <sub>2</sub> O		0,95	0,92	0,44	0,50	0,96	3,75
Na <sub>2</sub> O		0,07	0,11	0,18	0,19	0,14	1,01
C <sub>3</sub> S	M.-%	72,7	68,2	66,2	60,9	48,9	–
C <sub>2</sub> S		4,4	5,5	14,0	15,6	23,9	–
C <sub>3</sub> A		–	–	8,3	8,0	11,8	–
C <sub>4</sub> AF		17,6	16,8	9,2	8,7	7,7	–
C <sub>2</sub> F		2,2	2,3	–	–	–	–
SG <sup>3)</sup>		67,5	n.b.	65,9	n.b.	n.b.	–
Korngrößenverteilung und RRSB-Feinheitsparameter / Particle size distribution and RRSB-parameter of fineness							
Dichte / Density	kg/dm <sup>3</sup>	3,13	3,12	3,09	3,07	3,08	2,39
O <sub>spez.</sub> / spec. surface (Blaine)	cm <sup>2</sup> /g	3 200	3 300	3 300	3 350	3 360	3 345
x'	µm	18,7	18,5	17,0	16,4	23,1	17,2
n	–	0,73	0,70	1,18	1,13	0,80	0,80
Physikalische Kennwerte nach / Physical parameters according to EN 197-1							
Wasseranspruch Water demand	M.-%	24,0	24,0	27,0	22,5	27,0	–
Erstarren-Beginn Initial setting time	h	0,10	2,75	1,40	2,00	3,25	–
Erstarren-Ende Final setting time	h	1,00	3,30	5,00	3,00	4,30	–
Druckfestigkeit (2d) Compressive strength	N/mm <sup>2</sup>	19,0	24,2	25,3	26,2	28,7	–
Druckfestigkeit (28d) Compressive strength	N/mm <sup>2</sup>	37,0	49,0	52,7	56,5	49,0	–

<sup>1)</sup> K = Klinker / Clinker; Z = Zement / Cement

<sup>2)</sup> CaO<sub>frei</sub> < 1,5 M.-% / Free lime content < 1.5 mass %

<sup>3)</sup> SG = Sulfatisierungsgrad / Degree of sulphatization of the alkalies

n.b. = nicht bestimmt / not determined

DIN EN 480-2 [28] modifiziert, indem das Fallgewicht von 300 g auf 1 000 g erhöht wurde. An ausgewählten Proben wurde parallel zu den Erstarrungsuntersuchungen die Porenlösung analysiert und die Gefügeentwicklung rasterelektronenmikroskopisch beobachtet. Weiterhin wurden Untersuchungen zum Sorptionsverhalten sowie zur Hydrationswärmeentwicklung an Leimen mit einem speziell für die nachträgliche Zugabe von Zusatzmitteln umgebauten Wärmeflusskalorimeter durchgeführt. Für den Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure (VZ 1) wurden zusätzlich umfangreiche Betonuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde bei langzeitverzögerten Betonen die Hydratation mit Hilfe eines Beschleunigers bzw. durch Vermischen mit der vierfachen Menge an Frischbeton (Bereitstellungsmischung) „reaktiviert“ [20, 21, 22, 24]. Für die Betonversuche wurde ein handelsüblicher CEM I 32,5 R verwendet.

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Beschreibung der Ausgangsstoffe

#### 4.1.1 Klinker und Zemente

Aus zwei Zementwerken wurde jeweils ein ungemahlener Portlandzementklinker bezogen. Dabei war Klinker K I bei höherem  $C_4AF$ -Gehalt nach Bogue  $C_3A$ -frei, während der Klinker K II mittlere Gehalte an  $C_3A$  und  $C_4AF$  aufwies. Jeder Klinker (K I, K II) wurde in einer Kugelmühle bis auf rd. 3 200  $cm^2/g$  nach Blaine gemahlen und anschließend homogenisiert. Aus einem Teil des Klinkermehls wurde jeweils durch Zugabe von Sulfatträgern Zement (Z I, Z II) hergestellt. Beide Klinker enthielten roh- und brennstoffbedingt bereits geringe Sulfatanteile. Als weitere Sulfatträger wurden Halbhydrat und natürlicher Anhydrit II zu gleichen Teilen zugegeben. Der Sulfatgehalt wurde auf etwa 3,2 M.-% vom Zement eingestellt. Das entsprach für diese Klinker praxisüblichen Dosierungen des Sulfats. Darüber hinaus wurde zur Herstellung der Versuchsbetone ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 32,5 R (Z III) verwendet. Die Analysedaten der verwendeten Klinker und Zemente sind in Tafel 1 zusammengestellt.

#### 4.1.2 Betonzusatzstoff

Bei den Betonversuchen wurde z.T. eine Steinkohlenflugasche (SFA) mit Prüfzeichen als Betonzusatzstoff eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung und die Korngrößenverteilung der Steinkohlenflugasche sind ebenfalls in Tafel 1 aufgeführt.

#### 4.1.3 Betonzusatzmittel und Wirkstoffe

Für die Untersuchungen wurden ein handelsüblicher Langzeitverzögerer (VZ 1) und zwei Basiswirkstoffe (VZ 2, VZ 3) verwendet. Der Langzeitverzögerer wies ein Prüfzeichen des Instituts für Bautechnik auf. Die Bezeichnungen und Analysedaten der verwendeten Wirkstoffe und Betonzusatzmittel sind in Tafel 2 aufgeführt. Die im Folgenden angegebenen Dosiermengen für die Zusatzmittel beziehen sich stets auf die jeweilige Klinker- bzw. Zementmasse.

#### 4.1.4 Gesteinskörnungen

Für die im Forschungsvorhaben hergestellten Mörtel wurde CEN-Normsand nach EN 196-1 [29] der Normsand AG Beckum verwendet. Für die Betonmischungen wurden normale Gesteinskör-

nungen verwendet, die die Menge an frischem Beton (neue Batch-Mischung) [20], [21], [22], [24]. Ein normaler handelsüblicher CEM I 32,5 R Zement wurde für die Betonversuche verwendet.

## 4 Test procedure

### 4.1 Description of the starting materials

#### 4.1.1 Clinkers and cements

An unground Portland cement clinker was obtained from each of two cement works. Clinker K I with a relatively high Bogue  $C_4AF$  content contained no  $C_3A$ , while clinker K II contained average levels of  $C_3A$  and  $C_4AF$ . Each clinker (K I, K II) was ground in a ball mill to about 3 200  $cm^2/g$  Blaine and then homogenized. In each case cement (Z I, Z II) was produced from part of the clinker meal by the addition of sulfate agents. Both clinkers already contained small quantities of sulfate from the raw materials and fuel. Equal parts of hemihydrate and natural anhydrite II were added as additional sulfate agents. The sulfate content was adjusted to about 3.2 % by mass of the cement. This corresponded to the normal sulfate addition levels for these clinkers. A normal commercial CEM I 32,5 R Portland cement (Z III) was also used for producing the test concretes. The analysis data for the clinkers and cements used are listed in Table 1.

#### 4.1.2 Concrete addition

A coal fly ash certified as a concrete addition was used in some of the concrete tests. The chemical composition and particle size distribution of the fly ash are also given in Table 1.

#### 4.1.3 Concrete admixtures and active constituents

A normal commercial long-term retarder (VZ 1) and two basic active constituents (VZ 2, VZ 3) were used for the investigations. The long-term retarder had a test certificate from the Institute for Construction Engineering. The designations and analysis data for the active constituents and concrete admixtures used are listed in Table 2. In each case the quantities of admixtures given below relate to the respective masses of clinker or cement.

#### 4.1.4 Aggregates

CEN standard sand conforming to EN 196-1 [29] from Normsand AG Beckum was used for the mortars produced during the research project. Normal aggregates conforming to DIN 4226-1 [30] (Rhine gravelly sand) with grading curves A32 / B32 or A16 / B16 as specified in DIN 1045-2 [31] were used for the concrete mixes.

#### 4.1.5 Mixing water

Düsseldorf tap water was used for the concrete trials. All other investigations were carried out with fully demineralized Düsseldorf tap water.

## 4.2 Mortar and paste tests

### 4.2.1 Determination of the setting time

Most of the setting time tests were carried out on mortars using a modified Vicat unit as described in DIN EN 480-2 [28]. For this purpose the drop weight of the Vicat unit was increased from about 300 g to about 1 000 g. The setting time tests on pastes were carried

Tafel 2: Analysedaten der verwendeten Verzögerer

Table 2: Analysis data of the retarders used

Bezeichnung Term	Hauptwirkstoff Active substance	Feststoffgehalt Solids content in %	Dichte Density in $kg/dm^3$	pH-Wert pH-value	Oberflächenspannung Surface tension in N/mm
VZ 1 <sup>1)</sup>	PBTC <sup>2)</sup>	20	1,08	1,1	54,8
VZ 2	Tetrakaliumpyrophosphat <sup>3)</sup> Tetra potassium pyrophosphate <sup>3)</sup>	100	2,33	10,3 <sup>4)</sup>	n.b.
VZ 3	Saccharose <sup>3)</sup> Sucrose <sup>3)</sup>	100	1,59	5,9 <sup>4)</sup>	n.b.

<sup>1)</sup> Recyclinghilfe RH/RB (Langzeitverzögerer)  
Recycling aid RH/RB (long-term retarder)

<sup>2)</sup> 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure  
2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid

<sup>3)</sup> pulverförmiger Wirkstoff aus Chemikalienhandel  
commercial powdered active substance

<sup>4)</sup> 1%ige Lösung bei 20 °C / Solution of 1 % active substance at 20 °C  
n.b. = nicht bestimmt / not determined

nungen gemäß DIN 4226-1 [30] (Rheinkie sand) mit einer Sieblinie A32/B32 bzw. A16/B16 nach DIN 1045-2 [31] verwendet.

#### 4.1.5 Zugabewasser

Für die Betonversuche wurde Düsseldorfer Leitungswasser verwendet. Alle anderen Untersuchungen wurden mit vollentsalztem Düsseldorfer Leitungswasser durchgeführt.

### 4.2 Mörtel- und Leimversuche

#### 4.2.1 Bestimmung der Erstarrungszeit

Die Erstarrungsversuche wurden überwiegend an Mörteln mit einem modifizierten Vicat-Gerät in Anlehnung an DIN EN 480-2 [28] durchgeführt. Das Fallgewicht des Vicat-Geräts wurde dazu von rd. 300 g auf rd. 1000 g erhöht. Die Erstarrungsversuche an Leimen wurden mit einem üblichen Vicat-Gerät mit einem Fallgewicht von rd. 300 g entsprechend EN 196-3 [32] bei Normsteife und zusätzlich mit konstanten Wasserzementwerten von 0,25 bzw. 0,50 durchgeführt. Die Zugabe der Zusatzmittel erfolgte einerseits im Zugabewasser gelöst (sofortige Zugabe) und andererseits rd. zwei Minuten nach der Wasserzugabe (nachträgliche Zugabe). Dabei wurde das flüssige Zusatzmittel VZ 1 vollständig auf den Wassergehalt angerechnet. Die pulverförmigen Basiswirkstoffe VZ 2 und VZ 3 wurden bei der sofortigen Zugabe im Zugabewasser gelöst. Bei der nachträglichen Zugabe wurden rd. 10 % des Zugabewasser zurückbehalten, in denen dann der pulverförmige Basiswirkstoff aufgelöst und rd. zwei Minuten nach der Wasserzugabe untergemischt wurde. Die für die Erstarrungsversuche verwendeten Klinker bzw. Zemente und die Einsatzmengen der einzelnen Zusatzmittel und Wirkstoffe gehen aus den Tafeln 3 und 4 hervor.

#### 4.2.2 Bestimmung der Hydratationswärme freisetzung mit einem Differentialkalorimeter

Um den Einfluss der sofortigen und der nachträglichen Zusatzmittelzugabe auf die Wechselwirkungen zwischen Zement bzw. Klinker und dem Zusatzmittel kalorisch untersuchen zu können, wurde ein Differentialkalorimeter in enger Zusammenarbeit mit dem Hersteller so umgebaut, dass eine nachträgliche Dosierung des Zusatzmittels durch eine Mikroliter-Spritze und Homogenisierung des Bindemittel-Zusatzmittel-Gemischs durch einen Rührer möglich war. Es wurden stets 10 g Klinker bzw. Zement mit 5 g entsalztem Wasser vermischt. Die flüssigen Zusatzmittel wurden auf den Wassergehalt angerechnet. Die pulverförmigen Wirkstoffe wurden bei der sofortigen Zugabe im Zugabewasser und bei der nachträglichen Zugabe in einem Teil des Zugabewassers gelöst und zugegeben.

#### 4.2.3 Auspressen und Analyse von Porenlösungen

Zur Gewinnung von Porenlösung wurden frische, noch nicht erstarrte Leim- oder Mörtelproben über einen Blaubandfilter im Büchnertrichter abfiltriert. Aus erstarrten bzw. erhärteten Leim- und Mörtelproben wurde mit Hilfe einer Presse und eines Rezipienten bei einer Belastungsgeschwindigkeit von 1,7 kN/s bis 1000 kN und mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 20 kN/s bis insgesamt 3000 kN Porenlösung ausgepresst [33]. Die Lösun-

out at standard stiffness and also at constant water/cement ratios of 0.25 and 0.50 using a normal Vicat unit with a drop weight of about 300 g complying with EN 196-3 [32]. The admixtures were added either dissolved in the mixing water (immediate addition) or about two minutes after the water addition (subsequent addition). The liquid admixture VZ 1 was included fully in the calculation of the water content. For immediate addition the powdered basic active constituents VZ 2 and VZ 3 were dissolved in the mixing water. For subsequent addition about 10 % of the mixing water was held back and the powdered basic ingredient was then dissolved in it and mixed in about two minutes after the water addition. The clinkers and cements used for the setting time tests and the quantities of the individual admixtures and active constituents used are given in Tables 3 and 4.

#### 4.2.2 Determination of the heat of hydration released with a differential calorimeter

In close cooperation with the manufacturer a differential calorimeter was converted to permit subsequent metered addition of the admixture through a microlitre syringe and homogenization of the binder-admixture mix with a stirrer. This made it possible to carry out a calorific investigation into the influence of immediate and subsequent addition of admixtures on the interactions between cement or clinker and the admixture. In each case 10 g clinker or cement were mixed with 5 g demineralized water. The liquid admixtures were included in the calculation of the water content. For immediate addition the powdered active constituents were dissolved in the mixing water and for subsequent addition they were dissolved in part of the mixing water and then added.

#### 4.2.3 Expression and analysis of pore solutions

Samples of fresh paste or mortar which had not yet set were filtered on a blue ribbon filter in a Büchner funnel to obtain the pore solution. From set or hardened samples of paste and mortar the pore solution was pressed out with the aid of a press and a receiver at a loading rate of 1.7 kN/s up to 1000 kN and a loading rate of 20 kN/s up to a total of 3000 kN [33]. The solutions were then filtered through a 0.45 µm membrane filter and flushed with argon. After the pH had been measured with a pH meter part of the solution was chemically stabilized with nitric acid. The levels of K, Na, Ca and Al were then determined by AAS<sup>1</sup> or ICP-MS<sup>2</sup>. The sulfate content was determined on the other part of the solution by ion chromatography. The content of dissolved PBTC (2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylic acid) in the relevant pore water was determined indirectly via the percentage of organophosphate. The TOC (Total Organic Carbon) content was determined by thermal-catalytic oxidation and IR detection.

#### 4.2.4 Sorption behaviour

The sorption behaviour of the retarders was examined on cement Z II and, for reference purposes, on clinker K II. The sorption of VZ 1 (PBTC) was determined by measuring the content of or-

<sup>1</sup> atom absorption spectroscopy

<sup>2</sup> inductively-coupled plasma mass spectrometry

**Tafel 3: Erstarrungszeiten von Referenzmörteln und Leimen mit unterschiedlichen Wasserzementwerten unter Anwendung verschiedener Prüfverfahren**

**Table 3: Setting times of reference mortars and pastes with different water/cement ratios when using different test methods**

Erstarrungsprüfung / Setting time test			Erstarrungsbeginn / Initial setting time in h <sup>1)</sup>				
an / on	w/z / w/c	nach / according to	K I	Z I	K II	Z II	Z III
Leim / Paste	0,23-0,27 <sup>2)</sup>	EN 196-3 <sup>3)</sup>	0,10	2,75	1,40	2,00	3,25
	0,25		0,20	2,80	1,30	3,00	n.b.
	0,50		16,0	7,0	16,0	6,0	n.b.
Mörtel / Mortar	0,50	EN 480-2 <sup>4)</sup>	14,0	5,0	15,0	4,0	n.b.

<sup>1)</sup> K = Klinker / Clinker, Z = Zement / Cement

<sup>2)</sup> Wasseranspruch bei Normsteife für Klinker und Zement siehe Tafel 1  
Water demand for the Standard consistence of clinker and cement see Table 1

<sup>3)</sup> Vicat-Gerät mit 300 g Fallgewicht / Vicat-instrument, mass of moving parts

300 g

<sup>4)</sup> Vicat-Gerät mit 1000 g Fallgewicht  
Vicat-instrument, mass of moving parts 1000 g  
n.b. = nicht bestimmt / not determined

gen wurden anschließend über einen 0,45-µm-Membranfilter filtriert und mit Argon überspült. Nach der Messung des pH-Werts mittels pH-Meter wurde ein Teil der Lösung mit Salpetersäure chemisch stabilisiert. Danach wurden die Gehalte an K, Na, Ca, Al mit AAS <sup>\*)</sup> bzw. ICP-MS <sup>\*\*)</sup> bestimmt. Der Sulfatgehalt wurde am anderen Teil der Lösung ionenchromatographisch bestimmt. Der

ganic phosphorus in the solids-free solution and that of VZ 2 by phosphorus determination. The sorption behaviour of VZ 3 (saccharose) was determined via the TOC content. In each of the tests 400 g clinker or cement were weighed out into a 2 litre polyethylene flask. This was then filled with 1500 g of fully demineralized water. 2.0 mass % of VZ 1, 0.5 mass % of VZ 2 or 0.1 % by mass of VZ 3 were used. The polyethylene flask was clamped in a rotation unit and the suspension was kept continuously in motion by end-over-end rotation. A sample of the suspension was taken at the

<sup>\*)</sup> Atomabsorptionsspektroskopie

<sup>\*\*)</sup> Inductively-coupled-plasma mass-spectrometry

Tafel 4: Erstarrungsbeginn von Klinker- und Zementmörteln in Anlehnung an EN 480-2; w/z = 0,50

Table 4: Initial setting time of mortars made of clinker or cement using the procedure in EN 480-2, w/c = 0.50

Zusatzmittel bzw. Wirkstoff Admixture or active substance	Zugabemenge Amount in M.-% <sup>1)</sup>	Erstarrungsbeginn / Initial setting time in h <sup>2)</sup>				
		Zugabe des Zusatzmittels / Adding the admixture				
		im Zugabewasser with mixing water		nach rd. 2 min after appr. 2 min		
		Klinker Clinker	Zement Cement	Klinker Clinker	Zement Cement	
VZ 1 (PBTC) Langzeitverzögerer VZ 1 (PBTC) Long-term retarder		Klinker K I und Zement Z I / Clinker K I and Cement Z I				
	0,00	14,0 (16)	5,0 (6)	14,0 (16)	5,0 (6)	
	1,00	<b>2,3 (2,5)</b>	50,0 (60)	<b>1,5 (1,5)</b>	52,0 (60)	
	1,50	<b>3,3</b>	76,0	<b>1,8</b>	102,0	
	2,00	<b>5,0</b>	98,0	<b>4,0</b>	168,0	
	5,00	144,0	111,0	<b>9,3</b>	312,0	
			Klinker K II und Zement Z II / Clinker K II and Cement Z II			
	0,00	15,0 (16)	4,0 (7)	15,0 (16)	4,0 (7)	
	1,00	<b>3,0</b>	20,0	51,0	28,0	
	1,50	<b>3,0</b>	29,0	51,0	133,0	
2,00	<b>3,0 (1,5)</b>	45,0 (95)	90,0 (92)	220,0 (192)		
5,00	<b>3,0</b>	80,0	240,0	240,0		
VZ 2 Tetrakaliumpyrophosphat VZ 2 Tetra potassium pyrophosphate		Klinker K I und Zement Z I / Clinker K I and Cement Z I				
	0,00	14,0	5,0	14,0	5,0	
	0,10	16,8	16,0	15,5	16,0	
	0,20	<b>7,5</b>	16,0	16,0	16,0	
	0,30	<b>1,0</b>	26,0	<b>2,0</b>	24,0	
	0,40	<b>1,3</b>	36,0	<b>1,5</b>	31,0	
			Klinker K II und Zement Z II / Clinker K II and Cement Z II			
	0,00	15,0	4,0	15,0	4,0	
	0,10	12,0	5,0	13,5	6,5	
	0,20	13,5	14,0	13,5	14,0	
0,30	<b>2,5</b>	16,0	13,5	16,0		
0,40	<b>2,0</b>	23,0	13,5	24,0		
VZ 3 (Saccharose) VZ 3 (Sucrose)		Klinker K I und Zement Z I / Clinker K I and Cement Z I				
	0,00	14,0	5,0	14,0	5,0	
	0,02	60,0	6,0	60,0	7,0	
	0,05	60,0	17,0	60,0	17,0	
	0,10	60,0	20,0	60,0	21,0	
	0,50	<b>2,0</b>	170,0	<b>3,0</b>	170,0	
			Klinker K II und Zement Z II / Clinker K II and Cement Z II			
	0,00	15,0	4,0	15,0	4,0	
	0,02	14,5	5,0	12,0	5,0	
	0,05	39,0	7,0	38,0	12,0	
0,10	<b>1,0</b>	13,5	48,0	14,0		
0,50	<b>1,0</b>	37,0	336,0	336,0		

fett = Umschlagreaktion / **bold** = false set;

n.b. = nicht bestimmt / not determined

<sup>1)</sup> bezogen auf die Zement- bzw. Klinkermenge  
relative to cement or clinker content

<sup>2)</sup> mit modifiziertem Vicat-Gerät (Fallgewicht rd. 1000 g) in Anlehnung an EN 480-2 w/z = 0,50;

Klammerwerte = Erstarrungsbeginn von Leim in Anlehnung an EN 196-3, w/z = 0,50

with modified Vicat-Instrument (mass of moving parts 1000 g) mostly in accordance with EN 480-2;  
Values in brackets = Initial setting time of paste mostly in accordance with EN 196-3, w/c = 0.50

Gehalt an gelöstem PBTC (2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbon-säure) wurde bei dem jeweiligen Porenwasser indirekt über den Anteil an Organophosphat ermittelt. Der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) wurde durch thermisch-katalytische Oxidation/IR-Detektion bestimmt.

#### 4.2.4 Sorptionsverhalten

Das Sorptionsverhalten der Verzögerer wurde an Zement Z II und orientierend an Klinker K II untersucht. Die Sorption von VZ 1 (PBTC) wurde durch Bestimmung des Gehalts an organischem Phosphor in der feststofffreien Lösung und die von VZ 2 durch Phosphorbestimmung ermittelt. Das Sorptionsverhalten von VZ 3 (Saccharose) wurde über den TOC-Gehalt bestimmt. In den Versuchen wurde jeweils 400 g Klinker bzw. Zement in einer 2-l-PE-Flasche eingewogen. Diese wurde dann mit 1500 g vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Es wurden 2,0 M.-% VZ 1, 0,5 M.-% VZ 2 und 0,1 M.-% VZ 3 verwendet. Die PE-Flasche wurde in eine Rotationsapparatur eingespannt und die Suspension durch Drehen über Kopf ständig in Bewegung gehalten. Zum jeweiligen Prüftermin wurde aus der Suspension jeweils eine Probe entnommen, und es wurde der entsprechende gelöste Wirkstoffgehalt in der abfiltrierten, feststofffreien Lösung wie oben beschrieben bestimmt.

### 4.3 Betonversuche mit Verzögerern

#### 4.3.1 Betone mit Langzeitverzögerer VZ 1 (PBTC)

Für die Betonversuche wurden jeweils 1784 kg/m<sup>3</sup> Rheinkiessand der Sieblinie A32/B32 eingesetzt. Der Gehalt an Zement Z III (CEM I 32,5 R) betrug 300 kg/m<sup>3</sup>, der Wassergehalt 176 kg/m<sup>3</sup>. Als Zusatzstoff wurden 50 kg/m<sup>3</sup> Steinkohlenflugasche (SFA) verwendet. Der äquivalente Wassermengewert betrug  $w/z = w/(z+0,4f) = 0,55$ . Das Zusatzmittel wurde auf den Wassergehalt angerechnet. Die Herstellung erfolgte in einem Tellermischer. Die Frischbetontemperatur betrug rd. 20 °C.

Um das Recycling von Restbeton zu simulieren wurden rd. 60 Minuten nach dem Mischvorgang jeweils rd. 130 Liter des Frischbetons mit 1,5 M.-% bzw. 3,0 M.-% VZ 1 langzeitverzögert. Das Zusatzmittel wurde rd. eine Minute intensiv untergemischt. Die verzögerten Teilmengen wurden in Behältern luftdicht bei 20 °C gelagert. Nach rd. 24, 48 und 72 Stunden wurde aus den Behältern nach kurzem Aufmischen jeweils rd. 30 Liter langzeitverzögerter Beton entnommen. Direkt nach der Entnahme wurde das Ausbreitmaß nach DIN 1048-1 [34] bestimmt. Im Anschluss daran wurde der verzögerte Beton mit der 4fachen Menge neuen Frischbetons (rd. 120 Liter) gleicher Zusammensetzung ohne Verzögerer (Bereitstellungsmischung) vermischt. Diese Vorgehensweise entspricht weitgehend den Vorgaben des Herstellers bei Verwendung des Langzeitverzögerers (VZ 1) als Recyclinghilfe für Frischbetonrecycling. Zusätzlich wurde die Hydratation von langzeitverzögertem Beton nach rd. 72 Stunden durch Zugabe von 4,0 M.-% eines Erstarrungsbeschleunigers „reaktiviert“ [20, 21, 22, 24].

#### 4.3.2 Betone mit VZ 2 (Tetrakaliumpyrophosphat) und VZ 3 (Saccharose)

Alle Betone enthielten 330 kg Zement Z III (CEM I 32,5 R). Weiterhin wurde jeweils 1855 kg/m<sup>3</sup> Rheinkiessand der Sieblinie A16/B16 eingesetzt. Der Wassermengewert betrug  $w/z = 0,50$ . Die Verzögerer wurden im Zugabewasser gelöst zugegeben. Die Herstellung erfolgte in einem Tellermischer.

Von allen Betonen (Abschnitte 4.3.1 und 4.3.2) wurden nach Bestimmung des Ausbreit- bzw. Verdichtungsmaßes Würfel mit einer Kantenlänge von 150 mm entsprechend DIN 1048-5 [35] hergestellt, gelagert und im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen auf ihre Druckfestigkeit hin untersucht.

## 5 Versuchsergebnisse

### 5.1 Erstarrungsverhalten von Mörtel

#### 5.1.1 Leime und Mörtel ohne Zusatzmittel bzw. Wirkstoffe

Wie Tafel 3 zeigt, erstarrten die Klinkerleime bei Normsteife bzw. bei niedrigen Wassermengewerten von z.B. 0,25 früher als die entsprechenden Zementleime. Dagegen erstarrten bei einem Wassermengewert von 0,50 die Zementleime und -mörtel eher als die

appropriate test time and the corresponding dissolved content of active constituent was determined in the filtered, solids-free solution as described above.

### 4.3 Concrete trials with retarders

#### 4.3.1 Concretes with long-term retarder VZ 1 (PBTC)

1784 kg/m<sup>3</sup> Rhine gravely sand with the A32/B32 grading curve was used for each of the concrete trials. The content of Z III cement (CEM I 32,5 R) was 300 kg/m<sup>3</sup>, and the water content was 176 kg/m<sup>3</sup>. 50 kg/m<sup>3</sup> coal fly ash was used as an addition. The equivalent water/cement ratio came to water/cement (eq) =  $w/(z+0,4f) = 0,55$ . The additive was included in the calculation of the water content, the concrete was produced in a pan mixer and the fresh concrete temperature was about 20 °C.

In each case about 60 minutes after the mixing process approximately 130 litres of the fresh concrete were long-term retarded with 1.5 or 3.0 mass % of VZ 1 to simulate the recycling of residual concrete. The admixture was mixed in intensively for about one minute. The retarded fractions were stored in airtight containers at 20 °C. After about 24, 48 and 72 hours approximately 30 litres of the long-term retarded concrete were removed at a time from the containers after a brief mixing. The flow table spread as specified in DIN 1048-1 [34] was determined immediately after the removal. The retarded concrete was then mixed with 4-times the quantity of new fresh concrete (about 120 litres) of the same composition without retarder (new batch mix). This procedure corresponds very largely to the manufacturer's guidelines for using the long-term retarder (VZ 1) as a recycling aid for recycling fresh concrete. The hydration of the long-term retarded concrete was also "reactivated" after about 72 hours by the addition of 4.0 mass % of a setting accelerator [20], [21], [22], [24].

#### 4.3.2 Concretes with VZ 2 (tetrapotassium pyrophosphate) and VZ 3 (saccharose)

All the concretes contained 330 kg cement Z III (CEM I 32,5 R). 1855 kg/m<sup>3</sup> Rhine gravely sand with the A16/B16 grading curve was also used in each case, and the water/cement ratio was 0.50. The retarders were added by dissolving them in the mixing water. The concrete was produced in a pan mixer.

Cubes with an edge length of 150 mm complying with DIN 1048-5 [35] were produced from each of the concretes (Section 4.3.1 and 4.3.2) after determination of the flow table spread and degree of compaction. The cubes were then stored and tested for compressive strength at 2, 7, 28 and 91 days.

## 5 Test results

### 5.1 Setting behaviour of mortar

#### 5.1.1 Pastes and mortars without admixtures or active constituents

Table 3 shows that at standard stiffness and with low water/cement ratios (e.g. 0.25) the clinker pastes set earlier than the corresponding cement pastes. On the other hand, with a water/cement ratio of 0.50 the cement pastes and mortars set earlier than the corresponding clinker pastes and mortars. Examination of the clinker pastes with an environmental scanning electron microscope showed that in the very dense microstructure at, for example, water/cement = 0.25 the formation of platy hexagonal calcium aluminate hydrates was always sufficient in both clinkers to cause setting. However, with greater distances between the particles, e.g. at water/cement = 0.50, only the needle-shaped calcium silicate hydrates (which are more stable than the calcium aluminate hydrates) were able, as in cement hydration, to produce the initial set. The presence of sulfate promotes the reaction of the calcium silicates after the induction period, and in this way accelerates the formation of calcium silicate hydrates, so with high water/cement ratios the cements set earlier than the corresponding clinkers and exhibited higher strengths.

#### 5.1.2 Mortars and pastes with retarding admixtures or active constituents

It can be seen from the setting times listed in Table 4 that the hydration of the cements produced from the clinkers was always retarded as planned by the addition of retarders. The retarders, especially

entsprechenden Klinkerleime bzw. -mörtel. Untersuchungen der Klinkerleime mit dem ESEM ergaben, dass im sehr dichten Gefüge, z.B. bei  $w/z = 0,25$ , die Ausbildung von plättchenförmigen hexagonalen Calciumaluminathydraten bei beiden Klinkern immer ausreichte, um ein Erstarren hervorzurufen, aber bei großen Partikelabständen, z.B. bei  $w/z = 0,50$ , erst die im Vergleich zu den Calciumaluminathydraten stabileren nadelförmigen Calciumsilicathydrate, wie bei der Zementhydratation, den Erstarrungsbeginn auslösten. Da die Anwesenheit von Sulfat den Umsatz der Calciumsilicate nach der Ruheperiode fördert und dadurch die Bildung von Calciumsilicathydraten beschleunigt wird, erstarrten die Zemente bei hohen Wasserzementwerten früher als die entsprechenden Klinker und wiesen höhere Festigkeiten auf.

### 5.1.2 Mörtel und Leime mit verzögernden Zusatzmitteln bzw. Wirkstoffen

Aus den in Tafel 4 zusammengestellten Erstarrungszeiten geht hervor, dass die Hydratation der aus den Klinkern hergestellten Zemente durch Zugabe von Verzögerern stets planmäßig verzögert werden konnte. Dabei wirkten die Verzögerer, insbesondere VZ 1, bei nachträglicher Zugabe zum Zementleim bzw. -mörtel stärker als bei der Zugabe mit dem Zugabewasser. Deutliche Umschlagreaktionen, bei denen die Verzögerer ein stark beschleunigtes Erstarren hervorriefen, wurden ausschließlich bei den Portlandzementklinkern festgestellt und sind in Tafel 4 fett hervorgehoben. Die Umschlagreaktionen traten bei beiden Klinkern gleichermaßen, bei der sofortigen Zugabe der Verzögerer etwas ausgeprägter, auf. Die Umschlagreaktionen führten nur zu einem frühen oder verkürzten Erstarren, jedoch nicht zu einer früheren Festigkeitsentwicklung. Während bei VZ 2 und VZ 3 meist erst hohe Zugabemengen zu Umschlagreaktionen führten, konnten bei VZ 1 nahezu im gesamten Zugabespektrum Umschlagreaktionen beobachtet werden.

### 5.2 Hydratationswärme freisetzung von Klinker- und Zementleimen bei Verwendung von Verzögerern

In Bild 1 sind beispielhaft die Hydratationswärmeverläufe für Klinker K I und K II sowie die der dazugehörigen Zemente Z I und Z II bei Verwendung von Langzeitverzögerer (VZ 1) über einen Zeitraum von 6 Stunden dargestellt. Die sofortige Zugabe des Verzögerers mit dem Zugabewasser führte stets zu einer abgeschwächten Anfangsreaktion. Dagegen waren die Hydratationswärmeverläufe bei Zugabe nach rd. 2 Minuten in den ersten Minuten meist höher als bei der sofortigen Zugabe. Dieser Unterschied ist u.a. auf die Neutralisationswärme zurückzuführen, welche beim nachträglichen Einspritzen des Verzögerers VZ 1 (mit einem pH-Wert von 1,1) in das bereits seit 2 Minuten hydratisierende System mit pH-Werten von rd. 13,0 entstand. Die weitere Hydratation der Zemente konnte problemlos verzögert werden. Die Hydratationswärmeverläufe sanken sehr schnell unter das Niveau der Referenz ohne Zusatzmittel ab. Dagegen wurden bei den Portlandzementklinkern mit Verzögerer VZ 1 im Vergleich zur Referenz ohne Zusatzmittel in etwa zeitgleich zu den beobachteten Umschlagreaktionen (siehe hervorgehobene Klammerwerte) meist erhöhte Hydratationswärmeverläufe festgestellt. Untersuchungen mit Saccharose und Tetrapotassiumpyrophosphat führten zu analogen Ergebnissen.

### 5.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Unabhängig vom Verzögerer wurde das bei der Kombination Klinkermehl und Verzögerer häufig beobachtete beschleunigte Erstarren der Klinkerleime und -mörtel (Umschlagreaktion) durch eine im Vergleich zur normalen Klinkerhydratation verstärkte Bildung von hexagonalen Calciumaluminathydraten hervorgerufen. Bei Verwendung von Verzögerern bei den durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen konnte dabei stets eine schnelle primäre Ettringitbildung beobachtet werden. Während sich bei allen anderen Proben die Ettringitkristalle auf den Partikeloberflächen bildeten, waren insbesondere bei der Zugabe von Saccharose mit dem Zugabewasser deutlich mehr und größere Ettringitkristalle zu beobachten, die sich direkt aus der Porenlösung bildeten. Die weitere Hydratation der Calciumaluminat- und Calciumsilicate wurde durch alle untersuchten Verzögerer stark behindert [36].

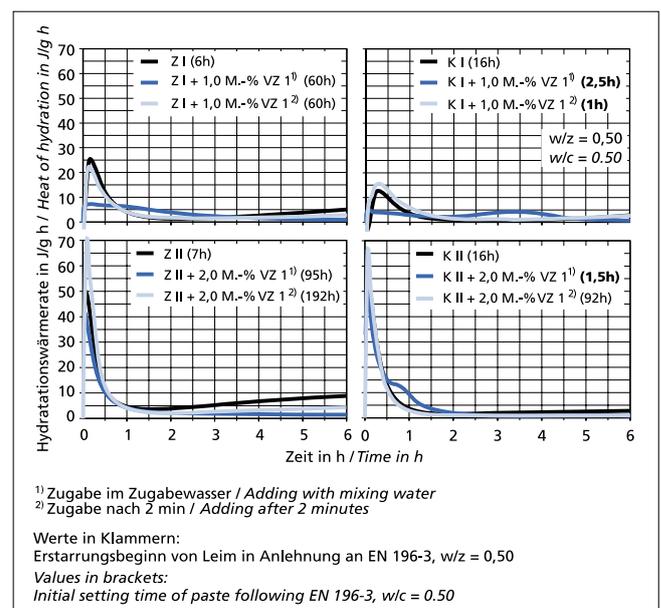
VZ 1, acted more strongly with subsequent addition to the cement paste or mortar than when added with the mixing water. Significant inversion reactions, in which the retarders caused strongly accelerated setting, were only found with the Portland cement clinkers and are shown in bold type in Table 4. The inversion reactions occurred equally with both clinkers, and were somewhat more marked with immediate addition of the retarder. The inversion reactions led only to earlier or shortened setting but not to earlier strength development. Large quantities of added VZ 2 and VZ 3 were required in most cases to cause inversion reactions, but with VZ 1 inversion reactions were observed over virtually the entire addition spectrum.

### 5.2 Release of heat of hydration from clinker and cement pastes when using retarders

The release rates of heat of hydration for clinkers K I and K II as well as for the associated cements Z I and Z II when using long-term retarders (VZ 1) are shown by way of example for a period of 6 hours in Figure 1. Immediate addition of the retarder with the mixing water always led to a weakened initial reaction. On the other hand, the release rates of heat of hydration for addition after about two minutes were in most cases higher in the first few minutes than for immediate addition. This difference can be attributed to, among other things, the heat of neutralization produced when the retarder VZ 1 (with a pH of 1.1) was subsequently injected into the system which had already been hydrating for two minutes and had a pH of about 13.0. Further hydration of the cement was retarded without any problem. The release rates of the heat of hydration fell very rapidly below the level of the reference material without admixture. On the other hand, when compared with the reference material without admixture it was found in most cases that with the Portland cement clinkers with retarder VZ 1 the release rates of the heat of hydration increased at approximately the same time as the observed inversion reactions (see highlighted values in brackets). Investigations with saccharose and tetrapotassium pyrophosphate led to analogous results.

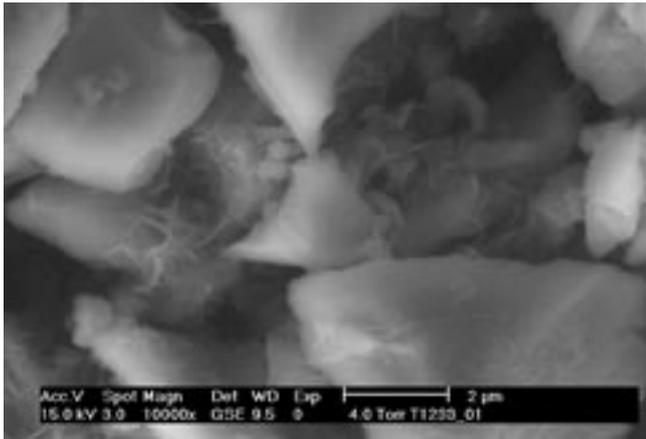
### 5.3 Scanning electron microscope investigations

Regardless of the retarder the accelerated setting of the clinker pastes and mortars (inversion reaction) often observed with the combination of clinker meal and retarder was caused by increased formation, when compared to normal clinker hydration, of hexagonal calcium aluminate hydrates. Rapid primary ettringite formation was



**Bild 1: Hydratationswärmeverläufe für Klinker K I und K II sowie für die Zemente Z I und Z II bei Zugabe von VZ 1 im Zugabewasser bzw. nach 2 min.**

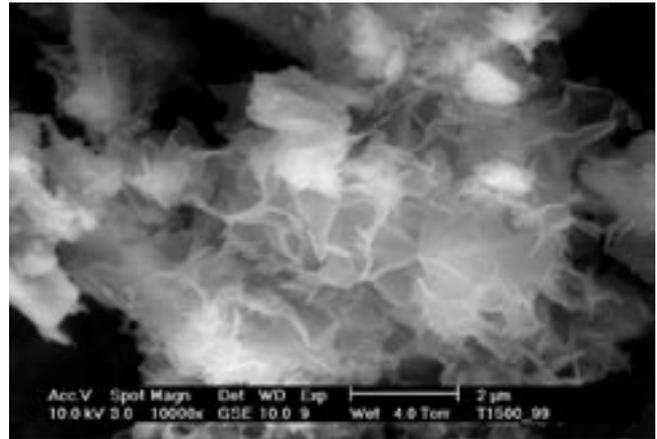
**Figure 1: Heat of hydration rates of clinker K I and K II and of cements Z I and Z II, for VZ 1 added with the mixing water or 2 minutes later.**



**Bild 2:** Hydratisierender Klinker K II, w/z = 0,50, Alter: 1 h, Erstarrungsbeginn nach DIN EN 196-3: 16 h, Bildung von Calciumaluminathydraten

*Figure 2: Hydrating clinker K II, w/c = 0.50, age: 1 h, initial setting time in accordance with to DIN EN 196-3: 16 h, formation of calcium aluminate hydrates*

Bild 2 zeigt den hydratisierenden Klinker K II ohne Verzögerzugabe im Alter von einer Stunde mit einem Wasserzementwert von 0,50. Innerhalb dieser Stunde entstanden hauptsächlich hauchdünne xenomorphe, hexagonale Calciumaluminathydrate. Der Erstarrungsbeginn dieses Leims wurde nach rd. 16 Stunden festgestellt. Zum Vergleich ist in Bild 3 das Gefüge von Klinker K II bei Verwendung von 2,0 M.-% Langzeitverzögerer VZ 1 ebenfalls nach einer Stunde dargestellt. Der Langzeitverzögerer wurde mit dem Zugabewasser zugegeben. Im Vergleich zur Referenzmischung ohne Zusatzmittel (Bild 2) wurden hier deutlich mehr Calciumaluminathydrate gebildet, so dass dieser Leim eine deutliche Umschlagreaktion aufwies und bereits nach rd. 1,5 Stunden erstarrte. Die Bilder 4 und 5 zeigen das Gefüge des entsprechenden Zements Z II nach rd. 24 Stunden. Während in der unverzögerten Probe (Bild 4) nach 24 Stunden erwartungsgemäß eine deutliche CSH-Phasen-Bildung festgestellt wurde, konnten in der mit 2,0 M.-% VZ 1 verzögerten Probe (Bild 5) außer primären Ettringitkristallen keine weiteren Hydratationsprodukte beobachtet werden [36].

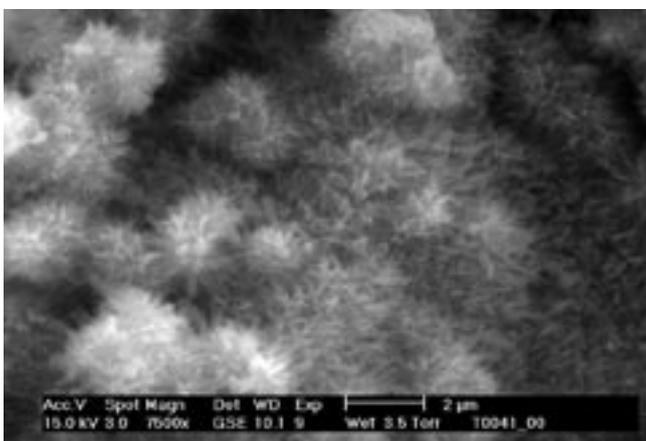


**Bild 3:** Hydratisierender Klinker K II, 2,0 M.-% VZ 1 mit Zugabewasser zugegeben, w/z = 0,50, Alter: 1 h, Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: 1,5 h, verstärkte Bildung von Calciumaluminathydraten führt zu beschleunigtem Erstarren (Umschlagreaktion)

*Figure 3: Hydrating clinker K II, 2.0 mass % of VZ 1 added with mixing water, w/c = 0.50, age: 1 h, initial setting time in accordance with DIN EN 196-3: 1.5 h, reinforced formation of calcium aluminate hydrates leads to accelerated setting (inversion reaction)*

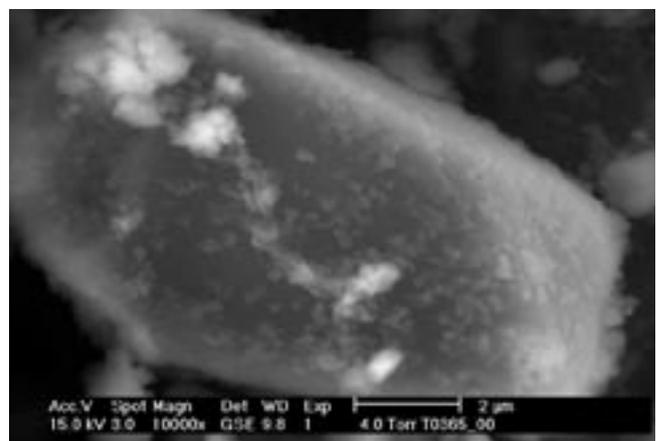
always observed during the use of retarders with cements produced by the addition of sulfate. With all other samples the ettringite crystals were formed on the particle surfaces, but significantly more and larger ettringite crystals, which were formed directly from the pore solution, were observed when saccharose was added with the mixing water. Further hydration of the calcium aluminates and calcium silicates was severely hindered by all the retarders investigated [36].

Figure 2 shows the hydrating clinker K II without the addition of retarder at the age of one hour with a water/cement ratio of 0.50. Very thin xenomorphic hexagonal calcium aluminate hydrates were the main materials formed during this hour. The initial setting time of this paste was found to be about 16 hours. The microstructure of clinker K II when using 2.0 mass % of long-term retarder VZ 1, also after one hour, is shown in Figure 3 for comparison. The long-term retarder was added with the mixing water. Significantly more calcium aluminate hydrates were formed here than in the reference mix without admixture (Figure 2), with the result that this paste exhibited a significant inversion reaction and set after only about 1.5 hours. Figures 4 and 5 shows the microstructures of the corre-



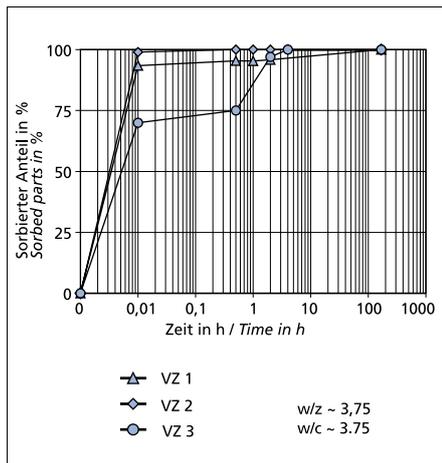
**Bild 4:** Hydratisierender Zement Z II, w/z = 0,50, Alter: 24 h, Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: 7 h, Bildung von Calciumsilicathydraten - Zementstein erhärtet

*Figure 4: Hydrating cement Z II, w/c = 0.50, age: 24 h, initial setting time in accordance with DIN EN 196-3: 7 h, formation of calcium silicate hydrates – hardening cement paste*

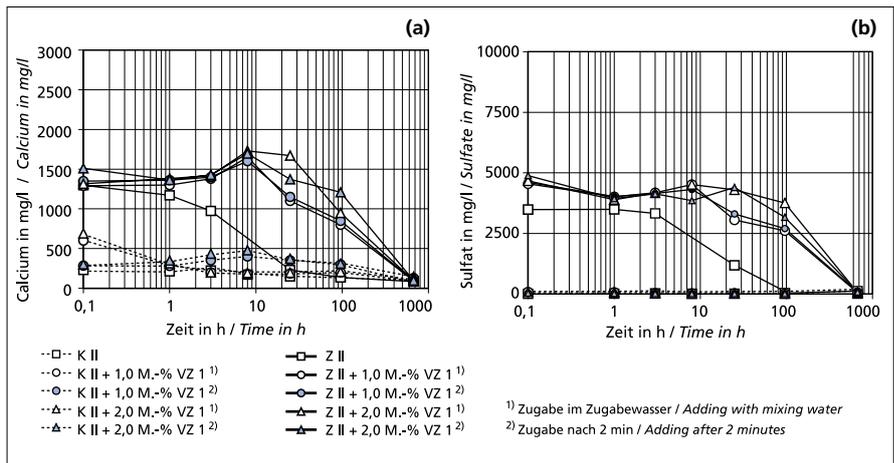


**Bild 5:** Hydratisierender Zement Z II, 2,0 M.-% VZ 1 mit Zugabewasser zugegeben, w/z = 0,50, Alter: 24 h, Erstarrungsbeginn nach EN 196-3: 95 h, außer kleinen primären Ettringitkristallen keine weiteren Hydratationsprodukte

*Figure 5: Hydrating cement Z II, 2.0 mass % of VZ 1 added with mixing water, w/c = 0.50, age: 24h, initial setting time in accordance with DIN EN 196-3: 95 h, no hydration products except for small primary ettringite crystals*



**Bild 6: Sorbierte Anteile der Verzögerer an Zement Z II**  
**Figure 6: Percentages of the retarders sorbed on cement Z II**



**Bild 7: Gehalte an Calcium (a) und an Sulfat (b) in Porenlösungen von Klinker K II und Zement Z II, Zugabe von 1,0 und 2,0 M.-% VZ 1, w/z = 0,50**  
**Figure 7: Calcium content (a) and sulfate content (b) of pore solutions of clinker K II and cement Z II, addition of 1.0 and 2.0 mass % VZ 1, w/c = 0.50**

#### 5.4 Sorption von Verzögerern an Zement

Im Bild 6 sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Zement Z II dargestellt. Die sorbierten Wirkstoffmengen sind in Prozent über der Versuchszeit aufgetragen. Aus dem Bild geht hervor, dass bereits nach etwa 30 Sekunden VZ 1 (PBTC) und VZ 2 (Tetraalkaliumpyrophosphat) in der wässrigen Lösung kaum noch nachweisbar waren. Auch VZ 3 (Saccharose) war innerhalb von 2 Stunden fast vollständig sorbiert. Mit fortschreitender Hydratation des Zements nahm die Sorption in allen Fällen zu. Nach 7 Tagen waren alle Zusatzmittel bzw. Wirkstoffe vollständig am Zement sorbiert. Bei orientierenden Versuchen mit Klinker K II ergaben sich im Vergleich zum Sorptionsverhalten von Zement Z II kaum Unterschiede.

#### 5.5 Untersuchung der Porenlösung bei Verwendung von Langzeitverzögerer VZ 1

Aufgrund der bei Verzögerer VZ 1 in größerem Umfang aufgetretenen Umschlagreaktionen wurden die entsprechenden Porenlösungen näher untersucht. Bild 7 a zeigt die Calciumgehalte und Bild 7 b die Sulfatgehalte der Porenlösungen von Leimen des Klinkers K II (gestrichelte Linien) und zum Vergleich des Zements Z II (durchgezogene Linien). Bei Zugabe von VZ 1 zum Zement Z II entsprachen die Calciumgehalte der Porenlösungen zu Beginn denen des Referenzleims ohne Zusatzmittel und blieben bis zu 3 Stunden nahezu unverändert (Bild 7 a). Innerhalb der nächsten 5 Stunden erhöhten sich die Calciumgehalte der aus den verzögerten Zementleimen gewonnenen Porenlösungen unabhängig vom Zugabezeitpunkt und -menge um rd. 12 %. Bei den Proben mit 1,0 M.-% VZ 1 sanken die Calciumkonzentrationen (Bild 7 a) und Sulfatkonzentrationen (Bild 7 b) aufgrund wieder einsetzender Hydratation schneller ab, als bei den Proben mit der doppelten Menge an Zusatzmittel. Im Vergleich zu den Referenzproben war nach rd. 100 Stunden in den Porenlösungen der verzögerten Zementleime immer noch rd. sechsmal soviel Calcium gelöst wie in den Referenzproben. Der mit wieder einsetzender Hydratation einhergehende Abfall der Calcium- und Sulfatkonzentration und Anstieg der Alkalikonzentration in den Porenlösungen sowie der damit verbundene Anstieg des pH-Werts (in den Bildern nicht dargestellt) korrelierte in den meisten Fällen mit dem Erstarrungsbeginn des jeweiligen Zementmörtels.

Ähnlich wie beim Zement, jedoch auf wesentlich geringem Niveau, nahmen bei den Porenlösungen der Klinkerleime ohne VZ 1 die Calciumgehalte nach der Induktionsperiode mit fortschreitender Hydratation erwartungsgemäß ab (gestrichelte Linien). Die Klinkerleime bei denen 1,0 bzw. 2,0 M.-% VZ 1 mit dem Zugabewasser zugegeben wurde, wiesen ein beschleunigtes Erstarren (Umschlagreaktion) auf. Die entsprechenden Porenlösungen enthielten im Vergleich zu der Referenz rd. 6 Minuten nach dem Anmachen wesentlich höhere Calciumkonzentrationen.

sponding cement Z II after about 24 hours. Significant formation of CSH phases was found, as expected, in the unretarded sample (Figure 4) after 24 hours, but no further hydration products apart from primary ettringite crystals were observed in the sample retarded with 2.0 % by mass of VZ 1 (Figure 5) [36].

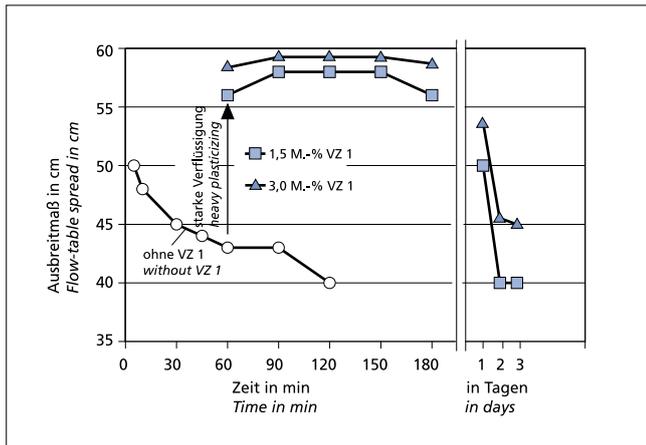
#### 5.4 Sorption of retarders on cement

The results of the sorption trials with cement Z II are shown in Figure 6. The percentages of active constituents sorbed are plotted against the test time. From the diagram it can be seen that even after about 30 seconds it was hardly still possible to detect any VZ 1 (PBTC) and VZ 2 (tetrapotassium pyrophosphate) in the aqueous solution. VZ 3 (saccharose) was also almost completely sorbed within 2 hours. In all cases the sorption increased with advancing hydration of the cement. After 7 days all admixtures and active constituents were completely sorbed on the cement. In preliminary investigative tests with clinker K II there were hardly any differences from the sorption behaviour of cement Z II.

#### 5.5 Examination of the pore solution when using long-term retarder VZ 1

Because the inversion reactions occurred to a greater extent with retarder VZ 1 the corresponding pore solutions were examined more closely. Figure 7a shows the levels of calcium and Figure 7b the levels of sulfate in the pore solutions of pastes made with clinker K II (dotted lines) and, for comparison, of those made with cement Z II (continuous lines). With the addition of VZ 1 to cement Z II the levels of calcium in the pore solutions corresponded initially to those of the reference paste without admixture and remained virtually unchanged for 3 hours (Figure 7a). Within the next five hours the levels of calcium in the pore solutions obtained from the retarded cement pastes increased by about 12 % regardless of the time and quantity of addition. With the samples containing 1.0 mass % VZ 1 the calcium concentrations (Figure 7a) and the sulfate concentrations (Figure 7b) fell, due to the re-start of hydration, more rapidly than with the samples with double the quantity of admixture. After about 100 hours there was still about six-times as much calcium dissolved in the pore solutions of the retarded cement pastes as in the reference samples. The drop in calcium and sulfate concentrations and the increase in alkali concentration in the pore solutions as well as the associated rise in pH (not shown in the diagrams), which accompanied the re-start of hydration, correlated in most cases with the initial setting time of the particular cement mortar.

As with the cement, but at a substantially lower level, the levels of calcium in the pore solutions of the clinker pastes without VZ 1 decreased as expected with advancing hydration (dotted line) after the induction period. The clinker pastes to which 1.0 or 2.0 mass %



**Bild 8: Ausbreitmaß von Beton ohne und mit VZ 1**  
**Figure 8: Flow table spread of concrete with and without VZ 1**

Nach einer Stunde waren die Calciumgehalte auf das Niveau der Referenz abgesunken. Bei den Porenlösungen der Klinkerleime, die planmäßig verzögert werden konnten, stiegen die Calciumgehalte, ähnlich wie bei den verzögerten Zementleimen, deutlich an. Nach 28 Tagen waren die Gehalte an Calcium, Sulfat, Natrium, Kalium und die pH-Werte der Porenlösungen von Klinker K II und Zement Z II mit und ohne Zusatzmittel nahezu identisch. Der Zugabezeitpunkt beeinflusste die Zusammensetzung der Porenlösung nicht. Versuche mit Klinker K I und Zement Z I führten zu ähnlichen Ergebnissen.

### 5.6 Einfluss von Verzögerern auf Beton

Im Bild 8 ist das Ausbreitmaß über der Zeit für die mit Zement Z III hergestellten Betone ohne und mit 1,5 bzw. 3,0 M.-% VZ 1 dargestellt. Die Zugabe von VZ 1 führte wie ein Fließmittel zu einer wesentlich weicheren Konsistenz, die sich bis zu 3 Stunden nicht mehr wesentlich veränderte. Nach einem Tag entsprachen die Ausbreitmaße des mit 1,5 M.-% VZ 1 verzögerten Betons immer noch in etwa dem Ausgangsausbreitmaß der Referenzmischung. Der Beton mit der doppelten Menge an Langzeitverzögerern wie sogar eine noch etwas weichere Konsistenz auf. Selbst nach rd. 3 Tagen lagen die Ausbreitmaße der verzögerten Betone noch im Bereich von 40 cm bis 45 cm, dem Bereich der Referenzmischung nach rd. 2 Stunden.

Wie aus Bild 9 hervorgeht, zeigten Betone die mit 1,5 M.-% VZ 1 verzögert waren, bis zu 5 Tagen keine Festigkeitsentwicklung. Die gemessenen 7-Tage-Druckfestigkeiten entsprachen in etwa den 2-Tage-Druckfestigkeiten der Referenzmischung. Die 28-Tage-Druckfestigkeiten und 91-Tage-Druckfestigkeiten lagen unter denen des Referenzbetons. Die doppelte Dosierung von VZ 1 (3,0 M.-%) verhinderte die Festigkeitsentwicklung bis zu rd. 14 Tagen.

VZ 2 (Tetrakaliumpyrophosphat) führte im Vergleich zur Referenzmischung sowohl bei der sofortigen als auch bei der nachträglichen Zugabe stets zu einer weicheren Ausgangskonsistenz des jeweiligen Betons. Bereits ab Dosierungen von 0,2 M.-% erhärteten die Probekörper bis zu 24 Stunden kaum. Die Druckfestigkeiten im Alter von 7 Tagen und 28 Tagen lagen bei Zugabe von bis zu 0,3 M.-% um bis zu rd. 8 % über denen der Referenzprobekörper ohne Zusatzmittel. Bei Zugabe von 0,5 M.-% fielen die Druckfestigkeiten wieder ab, wobei die 28-Tage-Druckfestigkeiten nicht unter das Niveau der Referenzprobe sanken.

VZ 3 (Saccharose) führte im Vergleich zur Referenzmischung bei nachträglicher Zugabe zu weicheren Ausgangskonsistenzen. Dagegen ergaben sich bei Zugabe des Verzögerers mit dem Zugabewasser steifere Ausgangskonsistenzen. Unabhängig vom Zugabezeitpunkt führte bereits eine Zugabe von nur 0,05 M.-% VZ 3 zu verminderten Frühfestigkeiten, aber zu rd. 12 % höheren Druckfestigkeiten im Alter von 7 Tagen und 28 Tagen. Höhere Dosierungen von 0,1 M.-% bis 0,5 M.-% störten die Festigkeitsentwicklung derart, dass die Prüfkörper z.T. erst nach mehreren Wochen aus-

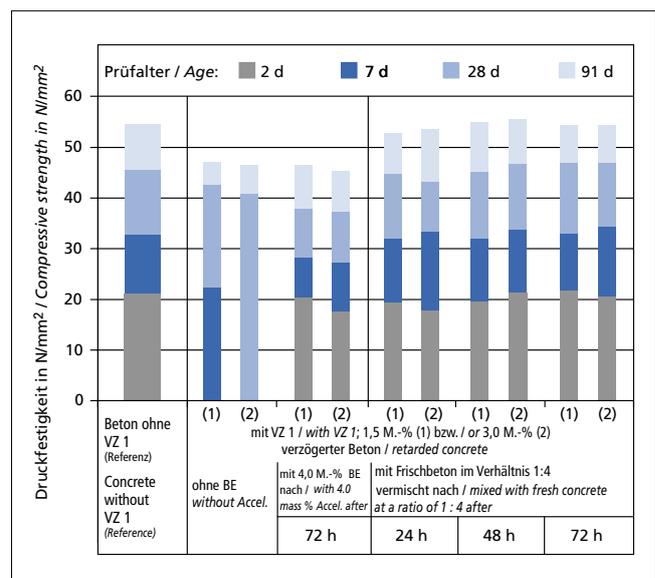
VZ 1 had been added with the mixing water exhibited accelerated setting (inversion reaction). About 6 minutes after the mixing the corresponding pore solutions contained substantially higher calcium concentrations than the reference sample. After one hour the levels of calcium had fallen to the level of the reference sample. The levels of calcium in the pore solutions of the clinker pastes which were retarded as planned rose significantly, in a similar way to the retarded cement pastes. After 28 days the levels of calcium, sulfate, sodium and potassium and the pH values of the pore solutions of clinker K II and cement Z II with and without admixture were virtually identical. The composition of the pore solution was not affected by the time of addition. Tests with clinker K I and cement Z I led to similar results.

### 5.6 Influence of retarders on concrete

The flow table spreads for the concretes produced with cement Z III with and without 1.5 or 3.0 mass % of VZ 1 are shown against time in Figure 8. The addition of VZ 1 led, as with a superplasticizer, to a substantially softer consistency which did not change substantially for 3 hours. After one day the flow table spread of the concrete retarded with 1.5 mass % VZ 1 still corresponded approximately to the original flow table spread of the reference mix. The concrete with double the quantity of long-term retarder exhibited an even softer consistency. Even after about 3 days the flow table spreads of the retarded concretes still lay in the range from 40 to 45 cm – the same range as the reference mix after about 2 hours.

As can be seen from Figure 9, concretes which had been retarded for 5 days. The measured 7 day compressive strengths corresponded approximately to the 2 day compressive strengths of the reference mix. The 28 day compressive strengths and 91 day compressive strengths were less than those of the reference concrete. The doubled quantity of VZ 1 (3.0 mass %) prevented any strength development for about 14 days.

Both with immediate and with subsequent addition, VZ 2 (tetrapotassium pyrophosphate) always produced a concrete with a softer starting consistency than the reference mixture. There was hardly any hardening of the test pieces for 24 hours with the addition levels above 0.2 mass %. For addition levels of up to 0.3 mass % the compressive strengths at 7 and 28 days were up to about 8 % higher than those of the reference test pieces without admix-



**Bild 9: Druckfestigkeiten von Beton ohne und mit VZ 1 sowie von Beton, dessen Hydratation mit Erstarrungsbeschleuniger „reaktiviert“ wurde**  
**Figure 9: Compressive strengths of concrete with and without VZ 1 and of concrete the hydration of which had been "reactivated" by a setting accelerator**

geschalt werden konnten. Die Zugabe des Verzögerers mit dem Zugabewasser minderte die Festigkeitsentwicklung deutlich stärker als die nachträgliche Zugabe. Nach 28 Tagen erreichten die Proben, bei denen VZ 3 in Höhe von 0,5 M.-% nachträglich zugegeben wurde, nur rd. 55 % der Druckfestigkeit der Referenzprobe und bei Zugabe mit dem Zugabewasser sogar nur rd. 20 %.

### 5.7 Einsatz von Langzeitverzögerer VZ 1 als Recyclinghilfe für Frischbeton

Das Ansteifen des Betongemischs aus einem Masseteil Restbeton, der 24 Stunden mit VZ 1 verzögert war, und aus 4 Masseanteilen der Bereitstellungsmischung, wurde durch den verzögerten Beton kaum beeinträchtigt. In gleicher Weise verhielten sich die Betongemische mit 48 Stunden bzw. 72 Stunden verzögerten Restbeton.

Die Betone, die aus einem Teil langzeitverzögerten Beton und vier Teilen Bereitstellungsmischung zusammengesetzt waren, wiesen im Vergleich zum Referenzbeton nahezu gleiche Druckfestigkeiten im Alter von 2, 7, 28 und 91 Tagen auf, siehe Bild 9. Ein Einfluss der zugegebenen Verzögerermenge und der Liegezeit der langzeitverzögerten Betone auf die Betondruckfestigkeiten konnte nicht festgestellt werden. Die langzeitverzögerten Betone, die nicht mit einer Bereitstellungsmischung vermischt, sondern denen nach 72 Stunden 4,0 M.-% Erstarrungsbeschleuniger zugegeben wurde, wiesen im Vergleich zur Referenzmischung nahezu gleiche 2-Tage-Druckfestigkeiten, aber erwartungsgemäß niedrigere 7-, 28- und 91-Tage-Druckfestigkeiten auf.

## 6 Hinweise zu den Wirkungsmechanismen der Zusatzmittel

### 6.1 VZ 1 (PBTC)

Mittels IR-Spektroskopie konnte 2-Phosphonobutan-1-2-4-tricarbonsäure (PBTC) als Hauptwirkstoff des in den Versuchen verwendeten Langzeitverzögerers VZ 1 identifiziert werden. PBTC kann im alkalischen Milieu bis zu fünf Protonen abspalten. Ähnlich wie bei den verflüssigend wirkenden Zusatzmitteln [37] führte die Anlagerung der negativ geladenen Säurerest-Ionen an die positiv geladenen Stellen der Zementpartikel zu einer Veränderung der elektrischen Ladung an der Kornoberfläche. Diese Umladung in negative Richtung führte, wie bei den Fließmitteln, zum Abbau von Agglomeraten, was eine Dispergierung der Partikel zur Folge hat und somit die starke Verflüssigung der Mörtel und Betone erklärt (siehe Abschnitte 5.1.2 und 5.6).

Die Sorptionsuntersuchungen (siehe Abschnitt 5.4) deuten darauf hin, dass sich der negative Säurerest innerhalb weniger Minuten an die Zementpartikel heftet. Vermutlich komplexiert PBTC dabei Calcium-Ionen, so dass sich ein schwer löslicher Film aus Calciumphosphonat auf den Partikeloberflächen bildet. Dieser Film verzögert die weiteren Hydrationsreaktionen des Klinkers bzw. Zements [22, 27]. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (siehe Abschnitt 5.3) zeigten, dass selbst bei sofortiger Zugabe des Langzeitverzögerers die Erstreaktionen des Calciumaluminats beim Klinker zum Calciumaluminumhydrat bzw. beim Zement zusätzlich mit dem Sulfat zum Ettringit zeitgleich zum Anheftvorgang des Phosphonsäurerests abliefen [36]. Wie auch die kalorischen Untersuchungen ergaben, wurde in erster Linie die Hydratation der Silicatphasen stark verzögert und die Induktionsperiode entsprechend verlängert (siehe Abschnitt 5.2). Die Calcium- und Sulfatkonzentrationen in den Porenlösungen blieben in diesem Zeitraum nahezu unverändert hoch (siehe Abschnitt 5.5).

Nach Abbau der verzögernden Wirkung hydratisierten die Klinker und Zemente normal weiter. Eine Veränderung der dabei entstehenden Hydratphasen im Vergleich zur Referenzprobe konnte nicht beobachtet werden.

Umschlagreaktionen wurden hauptsächlich zwischen Klinkerkernmehlen und Langzeitverzögerern beobachtet und waren stets mit einer verstärkten Bildung von hexagonalen Calciumaluminumhydraten verbunden. Die Ursache dafür liegt vermutlich in einer Komplexierung von Calcium-Ionen in der Porenlösung mit der Folge, dass diese als Reaktionspartner für die Hydratation zeitlich begrenzt nicht zur Verfügung stehen. Dadurch bedingte Änderungen der Lösungsgleichgewichte führen dann zu einem verstärkten

ture. With the addition of 0.5 mass % the compressive strengths dropped again, although the 28 day compressive strengths did not drop below the level of the reference sample.

With subsequent addition, VZ 3 (saccharose) led to softer starting consistencies than the reference mix. On the other hand, stiffer starting consistencies were obtained when the retarder was added with the mixing water. An addition of only 0.05 mass % of VZ 3 led to reduced early strengths, regardless of the time of addition, but to about 12 % higher compressive strengths at 7 and 28 days. Higher addition levels of 0.1 to 0.5 mass % interrupted the strength development to such an extent that in some cases the test pieces could only be removed from the moulds after several weeks. Addition of the retarder with the mixing water reduced the strength development significantly more sharply than subsequent addition. After 28 days the samples to which 0.5 mass % of VZ 3 had been added subsequently reached only about 55 % of the compressive strength of the reference sample, and only about 20 % when added with the mixing water.

### 5.7 Use of long-term retarder VZ 1 as a recycling aid for fresh concrete

The retarded concrete had hardly any adverse effect on the stiffening of the concrete mix consisting of one part by mass of residual concrete which had been retarded for 24 hours with VZ 1 and four parts by mass of the new batch mix. The concrete mixes with residual concrete retarded for 48 and 72 hours behaved similarly.

The concretes composed of one part of long-term retarded concrete and four parts of new batch mix exhibited virtually the same compressive strengths as the reference concrete at 2, 7, 28 and 91 days, see Figure 9. It was not possible to detect any influence of the quantity of retarder added, or the standing time of the long-term retarded concretes, on the concrete compressive strengths. The long-term retarded concretes which were not mixed with a new batch mix, but to which 4.0 mass % of setting accelerator had been added after 72 hours, exhibited virtually the same 2 day compressive strengths as the reference mix but, as expected, lower 7, 28 and 91 day compressive strengths.

## 6 Pointers to the action mechanisms of the admixtures

### 6.1 VZ 1 (PBTC)

IR spectroscopy identified 2-phosphonobutane 1-2-4-tricarboxylic acid (PBTC) as the main active constituent of the long-term retarder VZ 1 used in the tests. In an alkaline environment PBTC can shed up to five protons. In a similar way to the plasticizing admixtures [37] the deposition of the negatively charged residual acid ions on the positively charged sites of the cement particles led to a change in the electrical charge at the particle surface. This reversal of the charge sign in a negative direction led, as with the superplasticizers, to the breakdown of agglomerates, which caused dispersion of the particles and explained the strong plasticizing effect on the mortars and concretes (see Sections 5.1.2 and 5.6).

These sorption investigations (see Section 5.4) indicated that the negative acid residue attached itself to the cement particles within a few minutes. Apparently the PBTC forms complexes with calcium ions so that a sparingly soluble film of calcium phosphonate is formed on the particle surfaces. This film retards further hydration reactions of the clinker or cement [22], [27]. Scanning electron microscope investigations (see Section 5.3) showed that even with immediate addition of the long-term retarder the initial reactions of the calcium aluminate in clinker to form calcium aluminate hydrate, or in the cement with the additional sulfate to form ettringite, took place simultaneously with the attachment of the phosphonic acid residue [36]. As was also shown by the calorific investigations, the main effect was severe retardation of the hydration of the silicate phases and a corresponding lengthening of the induction period (see Section 5.2). The calcium and sulfate concentrations in the pore solutions remained at high and virtually unchanged levels during this period (see Section 5.5).

After the retarding action had terminated, the clinker and cement continued to hydrate normally. No change was observed in the resulting hydrate phases when compared with the reference sample.

Umsatz der Aluminatphasen. Bei den Zementen bildete sich auch bei sofortiger Verzögererzugabe zuerst eine Ettringithülle, deren Hydrationsbremsende Eigenschaft dann durch den schwer löslichen Calciumphosphat-Film zusätzlich verstärkt wurde.

Die Hydratation von Klinker K II konnte durch die nachträgliche Zugabe des Langzeitverzögerers VZ 1 verzögert werden. Hierbei bildete sich in der Zeit bis zur Zugabe durch rasche Hydratation von Tricalciumaluminat bereits eine erste Schicht hexagonaler Calciumaluminathydrate, die zwar noch kein Erstarren auslösten, jedoch bei Zugabe des Langzeitverzögerers den verstärkten Umsatz der Calciumaluminat behinderten, der bei der direkten Zugabe des Verzögerers beobachtet wurde. Beim reaktionsträgeren „C<sub>3</sub>A-armen“ Klinker K I fand dagegen in der Zeitspanne zwischen Wasser- und Zusatzmittelzugabe keine wesentliche Hydratation der Calciumaluminatferrite statt, so dass sich keine schützende Schicht aus Calciumaluminathydraten bilden konnte und somit auch die nachträgliche Zugabe von VZ 1 zu einem verstärkten Umsatz der Calciumaluminatferrite führte, wodurch ein schnelles Erstarren ausgelöst wurde.

### 6.2 VZ 2 (Tetrakaliumpyrophosphat)

VZ 2 (Tetrakaliumpyrophosphat) beeinflusste die Hydratation von Klinker bzw. Zement in ähnlicher Form wie der Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure. Die Sorptionsuntersuchungen sowie die Struktur von VZ 2 deuten darauf hin, dass die verzögernde Wirkung auf die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphat auf der Partikeloberfläche zurückzuführen ist [5]. Die bei höheren Dosierungen beobachteten Umschlagreaktionen bei Klinkern wurden durch eine verstärkte Bildung von hexagonalen Calciumaluminathydraten hervorgerufen [12, 36]. Analog zu den Wirkungszusammenhängen bei VZ 1 könnte die Ursache dafür eine besonders bei großen Mengen an VZ 2 auftretende kurzzeitige Komplexierung von Calcium-Ionen in der Porenlösung sein, durch die der Umsatz der Aluminatphasen im frühen Stadium kurzfristig verstärkt wird. Die in [5] beschriebenen, bei sehr hohen Zugabemengen an Tetrakaliumpyrophosphat aufgetretenen Umschlagreaktionen bei Zementen können nach ersten Untersuchungen auf die verstärkte Bildung von Syngenit zurückzuführen sein.

### 6.3 VZ 3 (Saccharose)

Die in diesen Untersuchungen besonders bei Zugabe von Saccharose mit dem Zugabewasser bei Klinkern beobachtete verstärkte Bildung von Calciumaluminathydraten und die bei Zementen verstärkt auftretende Ettringitbildung aus der Porenlösung bestätigt die in [18, 36] gewonnenen Erkenntnisse. Saccharose kann im alkalischen Milieu bis zu zwei Protonen abspalten und Komplexe mit verschiedenen Ionen, z.B. mit Calcium, bilden. Das erklärt die anfangs bei den Portlandzementklinkern verstärkte Calciumaluminathydratbildung bzw. die verstärkte Ettringitbildung bei den Zementen. Die Bildung von Calciumsaccharat-Komplexen verursacht bei Anwesenheit von Sulfat neben der Verstärkung der Ettringitbildung eine Verschiebung der Ettringitbildung von der Aluminatoberfläche in die Porenlösung. Das führte besonders bei Zugabe der Saccharose im Zugabewasser zu großen Ettringitkristallen und bei den Betonen zu schnellem Ansteifen (siehe Abschnitt 5.6). Wurde die Saccharose nachträglich zugegeben, verstärkten die Calciumsaccharat-Komplexe die verzögernde Wirkung der bereits auf den Aluminatoberflächen gebildeten Ettringithülle.

Die Tatsache, dass im Gegensatz zu den Klinkern die Zemente mit allen Verzögerern (VZ 1 bis VZ 3) immer planmäßig verzögert werden konnten, unterstreicht die Bedeutung der Sulfatträgerzugabe im Hinblick auf die erwünschte Bildung einer Ettringitschicht nicht nur für die Erstarrungsregelung des reinen Zements, sondern auch für die erwünschte Wirkungsweise der Verzögerer. Die Wirkung des Verzögerers sowie das Auftreten von Umschlagreaktionen ist stark von der Klinkerzusammensetzung, der Reaktivität der Calciumaluminat, von der Verzögerermenge und dem Zugabezeitpunkt abhängig.

Zur Absicherung dieser Erkenntnisse werden derzeit weitere Versuche u.a. an einzelnen Klinkerphasen und definierten Phasengemischen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse und Röntgenbeugung durchgeführt.

The inversion reactions were observed principally between clinker meals and long-term retarders and were always associated with increased formation of hexagonal calcium aluminate hydrates. The reason for this was apparently the complexing of calcium ions in the pore solution with the result that for a limited time these were not available as reaction partners for the hydration. The resulting changes in the solution equilibria then led to increased conversion of the aluminate phases. With the cements, even with immediate addition of retarder, an ettringite sheath was formed initially and its hydration-inhibiting properties were then reinforced by the sparingly soluble film of calcium phosphonate.

The hydration of clinker K II was retarded by the subsequent addition of the long-term retarder VZ 1. In this case an initial layer of hexagonal calcium aluminate hydrate was formed in the period before the addition through rapid hydration of the tricalcium aluminate. This did not cause setting but, on addition of the long-term retarder, hindered the increased conversion of the calcium aluminates which was observed with direct addition of the retarder. On the other hand, with the less reactive “low-C<sub>3</sub>A” clinker K I no substantial hydration of the calcium aluminoferrites took place in the period between water addition and admixture addition. This meant that no protective layer of calcium aluminate hydrates could form, so the subsequent addition of VZ 1 led to increased conversion of the calcium aluminoferrites and caused rapid setting.

### 6.2 VZ 2 (tetrapotassium pyrophosphate)

VZ 2 (tetrapotassium pyrophosphate) affected the hydration of clinker and cement in a similar way to the long-term retarder based on phosphonic acid. The sorption investigations and the structure of the VZ 2 indicated that the retarding action is attributable to the formation of sparingly soluble calcium phosphate on the particle surfaces [5]. The inversion reactions observed with clinker with the higher addition levels were caused by increased formation of hexagonal calcium aluminate hydrates [12], [36]. In analogy with the reaction mechanisms with VZ 1 the reason for this could be a short-term complexing of calcium ions in the pore solution, especially with large quantities of VZ 2, causing increased short-term conversion of the aluminate phases at an early stage. The inversion reactions with cements which occurred at very high addition quantities of tetrapotassium pyrophosphate described in [5] can, according to initial investigations, be attributed to increased formation of syngenite.

### 6.3 VZ 3 (saccharose)

The increased formation of calcium aluminate hydrates observed with clinker in these investigations, especially with the addition of saccharose with the mixing water, and the increased ettringite formation from the pore solution with cements confirm the results obtained in [18], [36]. In an alkaline environment saccharose can shed up to two protons and form complexes with various ions, such as calcium. This explains the initially increased formation of calcium aluminate hydrates with the Portland cement clinkers and the increased ettringite formation with the cements. In the presence of sulfate the formation of calcium saccharate complexes causes not only increased ettringite formation but also a displacement of the ettringite formation from the aluminate surface to the pore solution. This led, especially with the addition of saccharose in the mixing water, to large ettringite crystals and to rapid stiffening of the concretes (see Section 5.6). When the saccharose was added subsequently the calcium saccharate complexes reinforced the retarding action of the ettringite sheath already formed on the aluminate surfaces.

The fact that, unlike the clinkers, the cements were always retarded as planned by all the retarders (VZ 1 to VZ 3) underlines the importance of the addition of sulfate agent with respect to the required formation of an ettringite layer not only for controlling the setting of the pure cement, but also for the desired mode of action of the retarders. The action of the retarder and the occurrence of inversion reactions is heavily dependent on the clinker composition, the reactivity of the calcium aluminates, the quantity of retarder and the time of addition.

## 7 Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der Verzögerer PBTC (VZ 1), Tetrakaliumpyrophosphat (VZ 2) und Saccharose (VZ 3) auf die Hydratation von Klinker und Zement untersucht. Indem die Untersuchungen gleichzeitig an Klinkermehl und zum Vergleich an daraus durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen durchgeführt wurden, konnte insbesondere der Einfluss der „natürlichen“ Erstarrungsverzögerung, die durch die Reaktion von  $C_3A$ -Anteilen mit dem gelösten Sulfat zum Ettringit eintritt, auf die Wirkungsweise und -mechanismen der Verzögerer untersucht werden.

Der Einfluss der Verzögerer auf das Erstarrungsverhalten wurde an zwei verschiedenen Portlandzementklinkern sowie an daraus hergestellten Portlandzementen untersucht. Die Klinker bzw. Zemente hatten unterschiedliche Gehalte an  $C_3A$ . Für die Erstarrungsuntersuchungen an Mörteln wurde ein Vicat-Gerät entsprechend DIN EN 480-2 modifiziert.

An ausgewählten Proben wurde parallel zu den Erstarrungsuntersuchungen die Porenlösung analysiert und die Gefügeentwicklung rasterelektronenmikroskopisch beobachtet. Weiterhin wurden das Sorptionsverhalten sowie die Entwicklung der Hydratationswärme von Leimen mit einem speziell für die nachträgliche Zugabe von Zusatzmitteln umgebauten Wärmeflusskalorimeter gemessen. Für den Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure (VZ 1) wurden umfangreiche Betonversuche durchgeführt. Zusätzlich wurde die Wirkung von Langzeitverzögerer als Recyclinghilfe für Frischbeton untersucht. Dabei wurden bei langzeitverzögerten Betonen die Hydratation mit Hilfe eines Beschleunigers bzw. durch Vermischung mit der 4fachen Menge an Frischbeton „reaktiviert“.

Anhand der Forschungsergebnisse können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Alle Zemente konnten durch die Verzögerer stets planmäßig verzögert werden, da die ersten Reaktionen der oberflächennahen Aluminatphasen mit gelöstem Sulfat zu feinkörnigem primärem Ettringit durch die Verzögerer nicht beeinträchtigt wurden. Das unterstreicht die Bedeutung der Sulfatträgerzugabe im Hinblick auf die erwünschte Bildung einer Ettringitschicht nicht nur für die Erstarrungsregelung des reinen Zements, sondern auch für die erwünschte Wirkungsweise der Verzögerer.
- Unabhängig von wirkstoffspezifischen Details ist die verzögernde Wirkung der drei Verzögerer Phosphonsäure, Tetrakaliumpyrophosphat und Saccharose vermutlich auf die Bildung von schwer löslichen Oberflächenbelägen zurückzuführen, welche den weiteren Fortschritt der Hydratation stark verlangsamen. Dabei bildet Phosphonsäure vermutlich mit Calcium schwer lösliches Calcium-Phosphonat, Tetrakaliumpyrophosphat bildet schwer lösliches Calcium-Phosphat und Saccharose schwer lösliches Calcium-Saccharat. Die Oberflächenbeläge verstärken die verzögernde Wirkung des Ettringits, insbesondere bei nachträglicher Zugabe der Zusatzmittel.
- Bei Portlandzementklinkern führten die Verzögerer meist zu einer verstärkten Hydratation der Aluminatphasen, was teilweise zu beschleunigtem Erstarren, d.h. zu einer Umschlagreaktion führte. Dabei kam es meist nur zu einem frühen oder verkürzten Erstarren, nicht jedoch zu einer früheren Festigkeitsentwicklung. Zeitgleich zu den Umschlagreaktionen konnten z.T. erhöhte Hydratationswärmegraden festgestellt werden. Die Porenlösungen der Proben, die Umschlagreaktionen zeigten, wiesen zu Beginn der Hydratation im Vergleich zur Referenzprobe meist deutlich höhere Calciumgehalte auf.
- Die Wirkung des Verzögerers sowie das Auftreten von Umschlagreaktionen ist stark von der Klinkerzusammensetzung, der Reaktivität der Calciumaluminat, von der Verzögerermenge und dem Zugabezeitpunkt abhängig.
- Die Hydratation der Silicatphasen wurde durch alle Verzögerer stets verzögert.
- Phosphonsäure und Tetrakaliumpyrophosphat führten unabhängig vom Zugabezeitpunkt zu einer starken Verflüssigung von Mörtel und Beton. Saccharose wirkte bei nachträglicher Zugabe ebenfalls verflüssigend, führte jedoch bei sofortiger Zugabe, aufgrund einer verstärkten Ettringitbildung, zu steiferen Konsistenzen.

Further tests, including tests on individual clinker phases and specific phase mixtures, are currently being carried out with the aid of differential thermal analysis and X-ray diffraction to confirm these results.

## 7 Summary

The influence of the retarders PBTC (VZ 1), tetrapotassium pyrophosphate (VZ 2) and saccharose (VZ 3) on the hydration of clinker and cement was investigated. By carrying out the investigations simultaneously on clinker meals and, for comparison, on cements produced from them by the addition of sulfate it was possible to investigate how “natural” setting retardation, which occurs through the reaction of the  $C_3A$  fractions with the dissolved sulfate to form ettringite, affects the mode and mechanism of action of the retarders.

The influence of the retarders on the setting behaviour was investigated using two different Portland cement clinkers and the Portland cements produced from them. The clinkers and cements contained different levels of  $C_3A$ . A Vicat unit complying with DIN EN 480-2 was modified for investigating the mortar setting times.

The pore solutions in selected samples were analyzed at the same time as the setting investigations, and the development of the microstructure was observed by scanning electron microscope. The sorption behaviour and development of the heat of hydration of pastes were also measured with a heat flow calorimeter converted specifically for subsequent addition of admixtures. Extensive concrete tests were carried out with the long-term retarder based on phosphonic acid (VZ 1). The effect of the long-term retarder as a recycling aid for fresh concrete was also examined. For concretes with long-term retardation the hydration was “reactivated” with the aid of an accelerator and by mixing with 4-times the quantity of fresh concrete.

The following conclusions were drawn from the research results:

- The initial reactions of the aluminate phases close to the surface with the dissolved sulfate to form fine-grained primary ettringite were not adversely affected by the retarders, so all the cements were delayed by the retarders as planned. This underlines the importance of the addition of sulfate agent with respect to the desired formation of an ettringite layer not only for controlling the setting of the pure cement but also for the desired mode of action of the retarders.
- Regardless of details of the specific active material the retarding action of the three retarders, namely phosphonic acid, tetrapotassium pyrophosphate and saccharose, can probably be attributed to the formation of sparingly soluble surface coatings which severely delay further progress of the hydration. With calcium the phosphonic acid probably forms sparingly soluble calcium phosphonate, tetrapotassium pyrophosphate forms sparingly soluble calcium phosphate, and saccharose forms sparingly soluble calcium saccharate. The surface coatings reinforce the retarding action of the ettringite, especially if the admixtures are added subsequently.
- With Portland cement clinkers the retarders usually led to increased hydration of the aluminate phases, which in some cases caused accelerated setting, i.e. an inversion reaction. In most cases this only led to an early or shortened setting but not to earlier strength development. In some cases increased rates of heat of hydration were detected at the same time as the inversion reactions. At the start of hydration most of the pore solutions of the samples which exhibited inversion reactions contained significantly higher levels of calcium and sulfate than the reference sample.
- The effect of the retarder and the occurrence of inversion reactions are heavily dependent on the clinker composition, the reactivity of the calcium aluminates, the quantity of retarder and the time at which it is added.
- In all cases the hydration of the silicate phases was retarded by all the retarders.
- Regardless of the time at which they were added phosphonic acid and tetrapotassium pyrophosphate had a strong plasticizing effect on the mortar and concrete. Saccharose also had a

- Mit Phosphonsäure langzeitverzögerte Betone wiesen mit steigender Verzögerungszeit niedrigere Druckfestigkeiten im Alter von 28 Tagen und 91 Tagen auf.
- Mit bis zu 0,3 M.-% Tetrakaliumpyrophosphat bzw. mit bis zu 0,1 M.-% Saccharose verzögerte Betone wiesen im Vergleich zum Referenzbeton höhere Druckfestigkeiten im Alter von 7 Tagen und 28 Tagen auf. Durch höhere Zugabemengen stärker verzögerte Betone wiesen entsprechend der verlängerten Verzögerungszeit zu diesem Prüfzeitpunkt niedrigere Druckfestigkeiten auf.
- Bei Untersuchungen zum Frischbetonrecycling beeinflussten die zugegebene Verzögerermenge und die Liegezeit der langzeitverzögerten Betone nach dem Vermischen der langzeitverzögerten Betone mit der 4fachen Menge an Frischbeton das Ansteifen und die Betondruckfestigkeiten nicht. Die Wirkung des Langzeitverzögerers konnte auch durch Zugabe eines Beschleunigers aufgehoben werden. Die dadurch beschleunigte Hydratation führte allerdings zu verringerten Betondruckfestigkeiten.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden derzeit weitere Untersuchungen bevorzugt an einzelnen Klinkerphasen und definierten Phasengemischen u.a. mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bzw. Röntgenbeugung durchgeführt. Ziel ist es, eine geschlossene Darstellung der Wirkung von Verzögerern während der Hydratation zu erarbeiten.

*Das Forschungsvorhaben (Nr. 11607N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministers für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) gefördert.*

- plasticizing effect when it was added subsequently, but when added immediately it led to stiffer consistencies because of increased ettringite formation.
- Concretes with long-term retardation using phosphonic acid exhibited lower compressive strengths at 28 and 91 days with increasing retardation time.
- Concretes retarded with up to 0.3 mass % tetrapotassium pyrophosphate or with up to 0.1 mass % saccharose exhibited higher compressive strengths than the reference concrete at 7 and 28 days. Concretes which were more strongly retarded with higher addition quantities exhibited lower compressive strengths at these times corresponding to the extended retardation times.
- In investigations into fresh concrete recycling the quantity of retarder added and the standing time of concretes with long-term retardation did not affect the stiffening and concrete compressive strengths after the concretes with long-term retardation had been mixed with 4-times the quantity of fresh concrete. The effect of the long-term retarder could be removed by adding an accelerator. However, the hydration which had been accelerated in this way led to reduced compressive strengths.

The findings obtained are now being used as the basis for further investigations, mainly on individual clinker phases and specific phase mixes using, among others, differential thermal analysis or X-ray diffraction. The aim is to work out a complete picture of the action of retarders during the hydration.

*The research project (No. 11607N) was supported by funds from the Ministry for Economic Affairs through the "Otto von Guericke" AiF (Federation of Industrial Research Associations)*

## Literatur / Literature

- [1] Spanka, G.; Thielen, G.: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten. In: Beton 45 (1995), H. 5, S. 320/327
- [2] Richtlinie für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinie), Fassung Dezember 1996. „Mitteilungen“ Deutsches Institut für Bautechnik (1997), Nr. 5, S. 122–136
- [3] Lewandowski, R.: Anforderungen des Transportbeton-Herstellers an Betonzusatzmittel. In: Beton 33 (1983), H. 8, S. 285–288
- [4] Johnston, C. D.: Admixture-Cement Incompatibility: A Case History, In: Concrete International 9 (1987) Nr. 4, S. 51–60
- [5] Lieber, W.: Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. In: ZKG Nr.2/1973, 75–79
- [6] Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Betonverflüssiger, Fließmittel und Luftporenbildner). Abschlussbericht AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 8519, Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie, 1993
- [7] Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Fließmittel, Verzögerer und Beschleuniger) Abschlussbericht AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 9797, Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie, 1996
- [8] Wirkungsmechanismen von Zusatzmitteln im Beton und Prüfkriterien (Verzögerer und Beschleuniger). Abschlussbericht AiF-Forschungsvorhaben-Nr. 11607 N, Forschungsinstitut der deutschen Zementindustrie, 2001
- [9] Wischers, G.: Ansteifen und Erstarren von Zement und Beton. In: Beton 31 (1981) H. 9, S. 337/340 und H. 10, S. 385–389
- [10] Locher, Friedrich W.; Richartz, Werner; Sprung, Siegfried: Erstarren von Zement: Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung In: Zement-Kalk-Gips 29 (1976) H. 10, S. 435–442
- [11] Scholz, E.: Zum Einfluß des Calciumsulfats in Portlandzementen auf Konsistenz und Ansteifen von Normmörteln. Mitteilungen aus dem Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung der Universität Hannover, 1990, H. 57
- [12] Richartz, W.: Einfluß von Zusätzen auf das Erstarrungsverhalten von Zement. In: beton 33 (1982) H. 11, S. 425/429 und H. 12, S. 465/471; ebenso Betontechnische Berichte 1982–83, S. 169–198, Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf 1984
- [13] Wierig, H.-J.; Scholz, E.: Über die Einflüsse verschiedener Calciumsulfat-Arten im Zement, chemische definierter Zusatzmittel und der Temperatur auf rheologische Eigenschaften von Zementmörteln. Mitteilungen des Instituts für Baustoffkunde und Materialprüfung, Universität Hannover, 1990, Heft 58.
- [14] Ludwig, V.: Über die Wirkung von Verzögerern auf das Erstarren von Zementen. In: Beton-Informationen 23 (1983) H. 3, S. 31–35
- [15] DAfStb-Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton), August 1995
- [16] Wenquan, L.; Huizhen, L.; Zhen, H.; Yajie, L.: Use of high range Retarder-Plasticizer for Roller-Compacted Concrete of the Three Gorges Project in China. Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete: Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference Rome, Italy, 1997
- [17] Ramachandran, V. S.: Concrete Admixtures Handbook 2. Edition (1995), Noyes Publications, ISBN 0-8155-1373-9, S. 185–285
- [18] Ludwig, U.; Urrutia, C.: Zum Mechanismus der Wirkung von Saccharose auf das Erstarren und Erhärten von Zementen. In: Zement-Kalk-Gips, 42 (1989), H. 8, S. 431/436
- [19] Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung Nr. Z-3.210–1199, DIBt Berlin
- [20] Bodamer, Alexander: Hydratationsgesteuerter Beton im Tunnelbau. In: Straßen- und Tiefbau 51 (1997) 2, S. 14–17
- [21] Okawa, Y.; Yamamiya, H.; Nishibayashi, S.: Study on the reuse of returned concrete. In: Magazine of Concrete Research 52 (2000) 2, S. 109–115
- [22] Patentschrift DE 3727907 C2: Wiederaufbereitung von Betonmischungen. Sandoz (veröffentlicht am 7. 11. 1996)
- [23] Europäisches Patent 0324501 B1: Method for stabilizing concrete residues. Sandoz (veröffentlicht am 21. 11. 1991)
- [24] US Patent 4,964,917: Methods and Compositions for reclaiming concrete. Sandoz (veröffentlicht am 23. 10. 1990)
- [25] Europäisches Patent 0508158 A2: Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren. Sika (veröffentlicht am 14. 10. 1992)
- [26] US Patent 3,964,921: Well cementing composition having improved flow properties containing Phosphonobutane Tricarboxylic Acid, and method of use. Calgon (veröffentlicht am 22. 6. 1976)
- [27] Langenfeld, M.; Stark, J.: Der Einfluß von Verzögerern auf die frühe Hydratation von Portlandzementklinkerphasen, dargestellt in einem ESEM-FEG. In: Thesis 44 (1998) H. 1+2, S. 82–90
- [28] Norm DIN EN 480-2 1997-02. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel Prüfverfahren: Teil 2: Bestimmung der Erstarrungszeit; Deutsche Fassung EN 480-2: 1996
- [29] Norm DIN EN 196-1 1995-05. Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Bestimmung der Festigkeit Deutsche Fassung EN 196-1: 1994
- [30] Norm DIN 4226-1 2001-07. Zuschlag für Beton: Teil 1: Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel: Teil 1: Normale und schwere Gesteinskörnungen
- [31] Norm DIN 1045-2 2001-07. Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton: Teil 2: Beton-Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität; Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1
- [32] Norm DIN EN 196-3 1995-05. Prüfverfahren für Zement: Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit Deutsche Fassung EN 196-3: 1994
- [33] Schäfer E.; Meng, B.: Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion. In: beton 51 (2001), H. 10, S. 577–584
- [34] NORM DIN 1048-1 1991-06. Prüfverfahren für Beton: Frischbeton
- [35] NORM DIN 1048-5 1991-06. Prüfverfahren für Beton: Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper
- [36] Lipus, K.; Rickert, J.; Sylla, M.: ESEM-Untersuchungen zur Hydratation von Portlandzement unter Einfluß von verzögernden Zusatzmitteln In: 14. Internationale Baustofftagung: 20.–23. September 2000 Weimar; Tagungsbericht Band 1 (ibautil: 14 Weimar 20.–23. 9. 2000)/Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.) – Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2000, 2000, S. 301–313
- [37] Spanka, G.; Grube, H.; Thielen, G.: Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel. In: Beton 45 (1995) H. 11, S. 876–881