

Jörg Rickert, Gerd Thielen, Düsseldorf

Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation von Klinker und Zement

Influence of a phosphonic-acid-based long-term retarder on the hydration of clinker and cement

Übersicht

Langzeitverzögerer (LVZ) sind Betonzusatzmittel, die die Hydratation von Zement sehr stark hemmen können. Eingesetzt als so genannte Recyclinghilfen ermöglichen sie z.B. im Rahmen des Frischbetonrecyclings eine direkte Wiederverwendung von Waschwasser bzw. Restbeton. Die Auswirkungen derartig stark in den Hydratationsvorgang eingreifender Betonzusatzmittel auf die Hydratation von Klinker und Zement werden meist nur empirisch bestimmt und kontrovers diskutiert. Über die Wirkungsmechanismen von Langzeitverzögerern fehlen wissenschaftlich begründete Kenntnisse noch weitgehend. Um Betone zielsicher und wirtschaftlich über lange Zeiträume verzögern zu können, wurden in mehreren Forschungsvorhaben die Auswirkungen von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure (PBTC) auf die Hydratation verschiedener Klinkerphasen (C_3S , C_3A , C_4AF), Portlandzementklinker und Portlandzemente systematisch untersucht.

Die Untersuchungen an reinen Klinkerphasen ergaben, dass die Langzeitverzögerung im Wesentlichen auf einer Blockierung der Hydratation der Calciumsilikate beruht. Diese Blockade ist auf die Ausbildung einer schwer löslichen Schicht aus Calciumphosphonat zurückzuführen, für dessen Bildung gelöstes Calcium benötigt wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen an reinen Klinkerphasen haben sich bei den Untersuchungen an Portlandzementen bestätigt. Die Anfangsreaktionen der Aluminate mit gelöstem Sulfat zu feinkörnigem primärem Ettringit wurden durch den Langzeitverzögerer nicht beeinträchtigt. Bei sulfatoptimierten Portlandzementen konnte die Hydratation der Calciumaluminat- und -silikate stets planmäßig langzeitverzögert werden. Bei zu geringem Angebot an Calciumsulfat wurde durch Zugabe von LVZ die Hydratation des C_3A stark beschleunigt, was ein besonders schnelles Ansteifen und Erstarren zur Folge hatte. Die weitere Festigkeitsentwicklung wurde jedoch stark gehemmt, da gleichzeitig die reaktionsträgeren Calciumsilikate verzögert wurden. Es hat sich gezeigt, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch LVZ nicht ersetzt werden kann, sondern dass die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit sowie die Bereitstellung von Calcium-Ionen wesentliche Voraussetzungen für eine planmäßige Wirkungsweise des LVZ sind.

1 Einleitung

Heute enthalten die meisten der in Deutschland hergestellten Betone Betonzusatzmittel, mit denen die Betoneigenschaften gezielt gesteuert werden können. Während für die Wirkungsgruppen Betonverflüssiger (BV), Fließmittel (FM) und Verzögerer (VZ) bereits umfangreiche Erkenntnisse bezüglich Identifizierung und Wirkungsweise in Zementleim, Mörtel und Beton in [1-4] erarbeitet wurden, sind die Erkenntnisse für langzeitverzögernde Wirkstoffe bislang noch nicht ausreichend. Das gilt insbesondere für neuartige langzeitverzögernde Zusatzmittel auf der Basis von Phosphonsäure, die beim Frischbetonrecycling (RB) und beim

Abstract

Long-term retarders are concrete admixtures that can have a very strong inhibiting effect on the hydration of cement. When used as recycling aids, for example, they enable wash water and concrete residues to be reused directly when fresh concrete is being recycled. The effects of such concrete admixtures, which interfere strongly in the hydration process, on the hydration of clinker and cement are usually only determined empirically and give rise to conflicting opinions. There is still a substantial lack of scientifically based knowledge about the action mechanisms of long-term retarders. The effects of long-term retarders based on phosphonic acid (PBTC) on the hydration of different clinker phases (C_3S , C_3A , C_4AF), Portland cement clinker and Portland cements were investigated systematically in several research projects so that concretes could be retarded reliably and economically for long periods.

The investigations on pure clinker phases showed that the long-term retardation is based essentially on blocking the hydration of the calcium silicates. This blocking is attributed to the formation of a sparingly soluble layer of calcium phosphonate that needs dissolved calcium for its formation. The results of the investigations on pure clinker phases have been confirmed during the investigations on Portland cements. The initial reactions of the aluminates with dissolved sulfate to form fine-grained primary ettringite were not adversely affected by the long-term retarders. Planned long-term retardation of the hydration of the calcium aluminates and silicates was always possible with sulfate-optimized Portland cements. When the amount of available calcium sulfate was too small the hydration of the C_3A was strongly accelerated by the addition of long-term retarders, resulting in particularly rapid setting and stiffening. However, the further strength development was strongly inhibited because, at the same time, the less reactive calcium silicates were retarded. It became apparent that sulfate optimization of the cement cannot be replaced by long-term retarders and that the formation of primary ettringite initiated by calcium sulfate as well as the provision of calcium ions are essential pre-conditions for planned functioning of long-term retarders.

1 Introduction

Nowadays the majority of concretes produced in Germany contain concrete admixtures for specific control of the concrete properties. Extensive knowledge about the active groups of concrete plasticizers, flow agents and retarders has already been compiled in [1-4] with respect to their identification and functioning in cement paste, mortar and concrete, but there is not yet sufficient understanding of the active substances in long-term retarders. This is particularly true of the new types of long-term retarding admixtures based on phosphonic acid that can be used at high addition levels as recycling aids in the recycling of fresh concrete and wash water.

The interactions of retarding admixtures in fresh concrete are varied and often only empirically known, so inversion reactions, among other things, can occur with individual cements, depending

Waschwasserrecycling als Recyclinghilfen (RH) in hohen Dosierungen eingesetzt werden können.

Wegen der vielfältigen, häufig nur empirisch bekannten Wechselwirkungen von verzögernden Zusatzmitteln im Frischbeton können u.a. abhängig von Temperatur und Zugabezeitpunkt bei einzelnen Zementen Umschlagreaktionen auftreten. Unerwartet können z.B. Verzögerer plötzlich als Erstarrungsbeschleuniger wirken („Umschlagen“) und/oder die Festigkeitsbildung des Betons stark beeinträchtigen [5–11]. In der Praxis kann dies zu aufwendigen Stemm- und Reinigungsarbeiten, dem Verlust der Fahrmischertrommel bis hin zum Abbruch ganzer Brückenfelder führen. Dem kann zurzeit nur durch aufwendige Erstprüfungen begegnet werden, wobei unerwünschte Reaktionen jedoch nicht immer ausreichend sicher ausgeschlossen werden können.

Daher wurde der Einfluss von Langzeitverzögerer (LVZ) auf Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, technischer Klinker und Zemente systematisch in Leim-, Mörtel- und Betonversuchen untersucht. Anhand der Versuchsergebnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem der Wirkungsmechanismus des Langzeitverzögerers erklärt werden kann. Derzeit ist dieser Langzeitverzögerer in Deutschland als Recyclinghilfe (RH) zugelassen.

Der vorliegende Bericht enthält die wichtigsten Ergebnisse einer im Forschungsinstitut der Zementindustrie angefertigten Dissertation zum Thema: „Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente“ [32].

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Langzeitverzögerer

Langzeitverzögerer sind in der Regel organische Verzögerer, die aufgrund ihrer Zusammensetzung die Hydratation von Zement sehr stark, z.B. über mehrere Tage, blockieren können. Beim Einsatz als Recyclinghilfen für Washwasser bzw. Restbeton erleichtern sie die Reinigung von Fahrmischern sowie Betonmischern und ermöglichen die Wiederverwendung des Washwassers bzw. des Restbetons in Werken, die über kein oder nur ein kleines Restwasserbecken verfügen. In Deutschland als Recyclinghilfen zugelassene Langzeitverzögerer bestehen aus Phosphonaten und enthalten hauptsächlich 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) [12–14]. Dieser Langzeitverzögerer greift sehr stark in die Hydratationsreaktionen des Zements mit dem Zugabewasser ein.

Neben dem Washwasser- und Restbetonrecycling werden Langzeitverzögerer auch direkt zur Hydratationssteuerung des Zements, z.B. in Verbindung mit Beschleunigern für Spritzbeton im Nassspritzverfahren im Tunnelbau sowie im Bereich der Tiefbohrtechnik, bei der Herstellung von Bohrpfählen und Walzbeton, verwendet [15–26].

2.2 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)

Die 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) ist eine Hydroxycarbonsäure mit fünf Säurezentren, die im alkalischen Medium dissoziieren können. In Bild 1 ist die Struktur der PBTC im deprotonierten Zustand dargestellt. Ab einem pH-Wert von rd. 12,7 sind fünf Protonen (H^+) abgespalten und es liegt fast ausschließlich die vollständig dissoziierte Form vor.

In dieser Form besitzt PBTC somit fünf Koordinationsstellen, die sich für die Komplexierung von Metall-Ionen eignen. Untersuchungen in [27] ergaben, dass Calcium-, Aluminium-, Cadmium- und Magnesium-Ionen im neutralen pH-Bereich (pH 7) nur zu maximal 3 %, andere Metall-Ionen, wie z.B. Chrom, Kupfer, Eisen, Blei und Zink, zu über 85 % komplexiert werden. PBTC kann im alkalischen Milieu mit steigendem pH-Wert zunehmend Calcium- und Aluminium-Ionen komplexieren [27].

2.3 Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement

In [28] geht man davon aus, dass Moleküle, die Metalle komplexieren und sich dabei durch das Metall-Ion aus der gestreckten Molekülform zu stabilen Ringen formen, so genannte Chelatbildner, die Hydratation von Zement besonders stark verzögern

on the temperature and time of addition. For example, retarders can suddenly and unexpectedly act as setting accelerators (“inversion”) and/or have a severely adverse effect on the strength formation of the concrete [5–11]. In practice this can lead to expensive cutting out and cleaning work, the loss of the mixer truck drum or even the demolition of complete bridge bays. At present this can only be prevented by complicated preliminary testing, and unwanted reactions still cannot always be ruled out with sufficient certainty.

The influence of phosphonic-acid-based long-term retarders on the hydration of individual clinker phases, industrial clinker and cements was therefore examined systematically in paste, mortar and concrete trials. On the basis of the test results a model was derived that can explain the action mechanism of the long-term retarder. At present this long-term retarder is approved in Germany as a recycling aid.

This report contains the most important results of a dissertation prepared at the Research Institute of the Cement Industry on the topic of “The influence of phosphonic-acid-based long-term retarders on the hydration of individual clinker phases, Portland cement clinker and Portland cements” [32].

2 Current state of knowledge

2.1 Long-term retarders

Long-term retarders are, as a rule, organic retarders that, because of their composition, can block the hydration of cement very strongly, e.g. for several days. When used as recycling aids for wash water or concrete residues they make it easier to clean truck mixers and concrete mixers and enable the wash water or concrete residues to be re-used in plants that only have small, or non-existent, recycled water reservoirs. Long-term retarders approved in Germany as recycling aids consist of phosphonates and contain principally 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) [12–14]. These long-term retarders interfere very strongly in the hydration reactions of the cement with the mixing water.

In addition to the recycling of wash water and concrete residues long-term retarders are also used directly for controlling the hydration of cement. For example, they are used in conjunction with accelerators for shotcrete in the wet spraying process in tunnel construction as well as in deep well technology and in the production of bored piles and rolled concrete [15–26].

2.2 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC)

2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) is a hydroxycarboxylic acid with five acid centres that can dissociate in an alkaline medium. Fig. 1 shows the structure of PBTC in the deprotonated state. Above a pH of about 12.7 five protons (H^+) become detached and the PBTC is present almost exclusively in the fully dissociated form.

In this form PBTC therefore has five coordination sites that are suitable for the complexing of metal ions. Investigations in [27] have shown that in the neutral pH range (pH 7) a maximum of only 3 % of calcium, aluminium, cadmium and magnesium ions are complexed, while up to more than 85 % of other metal ions, such as chromium, copper, iron, lead and zinc, are complexed. In an alkaline environment PBTC can form complexes with calcium and aluminium ions increasingly with rising pH [27].

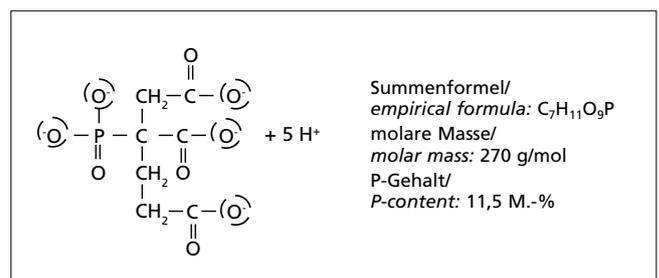


Bild 1: PBTC – vollständig dissoziiert/PBTC – deprotonated

können. Dabei nimmt die Verzögerungswirkung im Allgemeinen mit steigender Anzahl an freien Koordinierungsstellen zu. Nach [28] sind Verbindungen mit einer β -Hydroxyl-Carboxyl-Gruppe, die mit einem Metall-Ion einen stabilen 6-Ring bilden kann, besonders gute Chelatbildner und sehr effektive Verzögerer. PBTC kann durch Komplexierung von z.B. Calcium-Ionen ähnliche Ring-strukturen ausbilden. Nach [16] verzögerte Recyclinghilfe auf Basis von PBTC bei Portlandzement die Hydratation von C_3S stärker als die von C_3A . Man geht davon aus, dass PBTC die Bildung von Calcium-Silicat-Hydraten (C-S-H) und Calciumhydroxid verlangsamt und dadurch feinere und dichtere Hydrate entstehen können.

In [17, 19, 22] wird vermutet, dass die verzögernde Wirkung von Phosphonsäuren auf der Bindung von Calciumionen in Chelaten beruht. Nach [25, 29, 30] verzögerte eine PBTC-haltige Recyclinghilfe die Hydratation von C_3A und C_3S sehr stark. In [29, 30] wurden auf den Oberflächen von C_3A und C_3S nach 20 Minuten anstelle erster Hydratationsprodukte rd. 100 nm große „rundliche Neubildungen“ beobachtet. Dabei soll es sich um Chelatkomplexe handeln. Die Bildung dieser Komplexe führte bei Versuchen mit C_3S in den ersten Minuten zu höheren Hydratationswärmerraten. Bei Versuchen mit C_3A wurde die anfängliche Hydratationswärmereentwicklung durch PBTC verringert.

2.3 Influence of PBTC on the hydration of clinker and cement

In [28] it is assumed that molecules that form complexes with metals and, through the metal ion, form themselves into stable rings from the extended form of the molecule, i.e. so-called chelating agents, can retard the hydration of cement particularly strongly. In general the retarding effect increases with increasing number of free coordination sites. According to [28] compounds with a β -hydroxycarboxyl group that can form a stable 6-ring with a metal ion are particularly good chelating agents and very effective retarders. PBTC can form similar ring structures by, for example, complexing calcium ions. According to [16] recycling aids based on PBTC retarded the hydration of C_3S in Portland cement more strongly than that of C_3A . It is assumed that PBTC slows down the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H) and calcium hydroxide, so that finer and denser hydrates can be formed.

In [17, 19, 22] it is presumed that the retarding action of phosphonic acids is based on the binding of calcium ions in chelates. According to [25, 29, 30] a recycling aid containing PBTC retarded the hydration of C_3A and C_3S very strongly. In [29, 30] “new globular formations” with a size of about 100 nm were observed on the surfaces of C_3A and C_3S after 20 minutes instead of initial hydration products. This is said to involve chelate complexes. The formation of these complexes in trials with C_3S led to higher rates of heat of hydration in the first few minutes. In trials with C_3A the initial development of heat of hydration was reduced by PBTC.

In [4, 31] the recycling aids based on PBTC retarded all further hydration reactions of Portland cement with the exception of the formation of small primary ettringite crystals. The new formations (chelate complexes) observed in [29] were not found on the surfaces of the cement particles.

There are hardly any other references in the literature to the action mechanism of PBTC on the hydration of clinker and cement. Only a few, and sometimes contradictory, findings on the influence of PBTC on the hydration of clinker phases, clinker and cement can be obtained from the literature. Empirical findings on the functioning of the long-term retarders, which often only give a very restricted, one-sided, view, have been collected in the investigations carried out so far. Summarized comparative examinations of the individual investigations are made more difficult by the widely differing test conditions and procedures used.

3 Aim and scope of the investigations

The aim of the investigations was to systematically extend the level of understanding of the effects of PBTC-based long-term retarders on the hydration of clinker phases, clinker and cement.

Tafel 1: Versuche mit Klinkerphasen, Klinkern und Zementen
Table 1: Experiments with clinker phases, clinkers and cements

| | Bezeichnung Term | Zusammensetzung (Massetteile) Composition (mass) | w/f ¹⁾ | LVZ M.-% ⁵⁾ | Untersuchungen Investigations |
|---------------------------------|--|---|-------------------|---------------------------|---|
| Klinkerphasen Clinker phases | C ₃ A-1 | C ₃ A | 1,00 | 0 | ESEM XRD DSC Sorptions Porenlösung ⁶⁾ Pore solution ⁶⁾ |
| | C ₃ A-2 | | | 2 | |
| | C ₃ A-3 ⁷⁾ | | | 5 | |
| | C ₃ A-Ca(OH) ₂ -1 | C ₃ A:Ca(OH) ₂ = 3,3 | | 0 | |
| | C ₃ A-Ca(OH) ₂ -2 | | | 2 | |
| | C ₃ A-SO ₃ -1 | C ₃ A:SO ₃ = 2,6 ²⁾ | | 0 | |
| | C ₃ A-SO ₃ -2 | | | 2 | |
| | C ₃ A-SO ₃ -3 ⁷⁾ | | | 5 | |
| | C ₃ A-SO ₃ -Ca(OH) ₂ -1 | C ₃ A:SO ₃ :Ca(OH) ₂ = 2,6:1:0,8 ³⁾ | | 0 | |
| | C ₃ A-SO ₃ -Ca(OH) ₂ -2 | | | 2 | |
| | C ₃ A-SO ₃ -Ca(OH) ₂ -3 ⁷⁾ | | | 5 | |
| | Klinker Clinkers | C ₃ S-1 | | C ₃ S | |
| C ₃ S-2 | | 2 | | | |
| Zemente Cements | C ₄ AF-1 ⁷⁾ | C ₄ AF | 1,00 | 0 | |
| | C ₄ AF-2 ⁷⁾ | | | 2 | |
| | C ₄ AF-SO ₃ -1 ⁷⁾ | C ₄ AF:SO ₃ = 5,3 ⁴⁾ | | 0 | |
| | C ₄ AF-SO ₃ -2 ⁷⁾ | | | 2 | |
| | K I | | | K I | 0 |
| | | | | | 2 |
| K II | K II | 0 | | | |
| | | 2 | | | |
| Z I | Z I | 0,50 | 0 | | |
| | | | 2 | | |
| | Z II | | Z II | 0 | |
| | | | | 2 | |

¹⁾ Wasser/Feststoff (Zusatzmittel wurde dem Zugabewasser angerechnet)
water/solids (admixture was included in the calculation of the water)

²⁾ C₃A : C₃S : C₃H_{0,5} = 3 : 1 : 1

³⁾ C₃A : C₃S : C₃H_{0,5} : CH = 3 : 1 : 1 : 0,9

⁴⁾ C₄AF : C₃S : C₃H_{0,5} = 6 : 1 : 1

⁵⁾ bezogen auf den jeweiligen Feststoff/relative to solids

⁶⁾ nur Klinker und Zemente/only clinkers and cements

⁷⁾ siehe [32]/see [32]

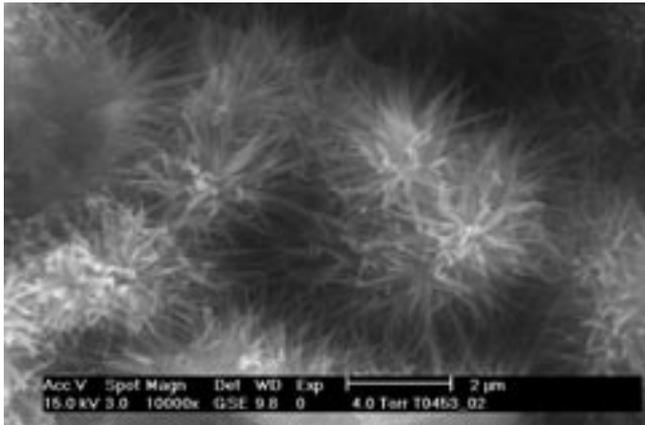


Bild 2: C₃S-1, w/C₃S = 0,50, Alter 28 d, normale Hydratation, Bildung von C-S-H-Phasen – Zementstein erhärtet

Figure 2: C₃S-1, w/C₃S = 0.50, at an age of 28 days, normal hydration, formation of C-S-H phases – paste hardened

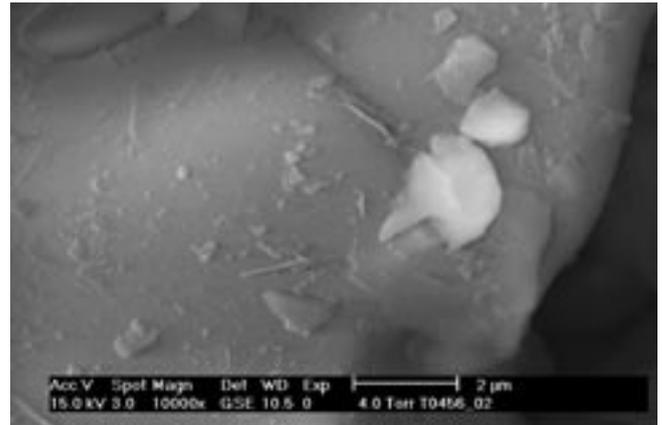


Bild 3: C₃S-2, w/C₃S = 0,50, 2 M.-% v.z LVZ, Alter 180 d, keine Hydratationsprodukte – Leim kann noch verarbeitet werden

Figure 2: C₃S-2, w/C₃S = 0.50, 2 mass % long-term retarder, at an age of 180 days, no hydration products – paste can still be processed

In [4, 31] verzögerte Recyclinghilfe auf Basis von PBTC, bis auf die Bildung kleiner primärer Ettringitkristalle, alle weiteren Hydratationsreaktionen von Portlandzement. Die in [29] beobachteten Neubildungen (Chelatkomplexe) wurden auf der Oberfläche der Zementpartikel nicht festgestellt.

In der Literatur existieren kaum weitere Hinweise zum Wirkungsmechanismus von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement. Aus der Literatur ergeben sich nur wenige und z.T. widersprüchliche Erkenntnisse zum Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement. In den bislang durchgeführten Untersuchungen wurden empirisch Erkenntnisse zur Wirkungsweise des Langzeitverzögerers gesammelt, die oft nur einen sehr begrenzten einseitigen Überblick geben. Zusätzlich werden zusammenfassende vergleichende Betrachtungen zwischen den einzelnen Untersuchungen durch die jeweils recht verschiedenen Versuchsbedingungen und Vorgehensweisen erschwert.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen war es, den Erkenntnisstand über die Auswirkungen von Langzeitverzögerer auf Basis von PBTC systematisch auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement zu erweitern.

Zunächst wurde der Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen (C₃A, C₄AF, C₃S) sowie auf die Hydratation von Gemischen aus Klinkerphasen, Sulfatträgern und/oder Calciumhydroxid, wie in Tafel 1 angegeben, chemisch-mineralogisch untersucht.

Der Frage, ob und wie die „natürliche“ Erstarrungsverzögerung durch die Reaktion von C₃A- bzw. C₄AF-Anteilen mit gelöstem Sulfat zu Ettringit durch Langzeitverzögerer beeinflusst wird, wurde durch vergleichende Untersuchungen zwischen zwei technischen Klinkern und an daraus durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen nachgegangen. Dabei war auch zu prüfen, ob die Bildung von primärem Ettringit eine notwendige Voraussetzung für die weitergehende planmäßige Verzögerung von Zementleimen durch Langzeitverzögerer ist oder ob Langzeitverzögerer die Erstarrungsregelung von Klinkermehl anstelle der Sulfatträgeroptimierung übernehmen kann. Außerdem wurde das Sorptionsverhalten des Langzeitverzögerers an Klinker bzw. Zement untersucht.

Für eine detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Zementpartikel und Langzeitverzögerer ist die Charakterisierung der für die Langzeitverzögerung verantwortlichen chemischen Verbindungen notwendig. Derartige Verbindungen sind aufgrund der i.d.R. relativ geringen Einsatzmengen an Zusatzmittel und insbesondere aufgrund der starken Einbindung und Sorption an z.B. Hydratationsprodukte des Zements kaum nachzuweisen. Deshalb wurde die Verbindung, die zur Langzeitverzögerung führt, separat synthetisiert und chemisch analysiert.

The influence of the long-term retarder on the hydration of individual clinker phases (C₃A, C₄AF, C₃S) and on the hydration of mixtures of clinker phases, sulfate agent and/or calcium hydroxide, as shown in Table 1, was first investigated chemically and mineralogically.

The question as to whether and how the “natural” setting retardation by the reaction of the C₃A and C₄AF fractions with dissolved sulfate to form ettringite is affected by long-term retarders was examined by comparative investigations on two industrial clinkers and on cements produced from them by adding sulfate. The intention was also to check whether the formation of primary ettringite is a necessary precondition for continued planned retardation of cement pastes by long-term retarders or whether long-term retarders can take over the regulation of the setting of clinker meal instead of optimizing the sulfate agent. The sorption behaviour of the long-term retarder on clinker and cement was also investigated.

For a detailed description of the interactions between cement particles and long-term retarders it is necessary to characterize the chemical compounds responsible for the long-term retardation. It is almost impossible to detect such compounds because of the normally relatively small quantities of admixtures used and, in particular, because of the strong bonding and sorption on the hydration products of the cement. The compound that leads to the long-term retardation was therefore synthesized separately and analyzed chemically.

On the basis of the findings a model was derived that can explain the action mechanisms of this admixture.

4 Test procedure

Table 1 provides an overview of the compositions and designations of the samples and of the investigations carried out.

4.1 Starting materials

4.1.1 Clinker phases, industrial clinker and cements

The clinker phases C₃S, C₃A (cubic) and C₄AF were used for the investigation. The clinker granules were finely ground for analysis (< 90 µm) in a vibratory disk mill with tungsten carbide grinding elements. Calcium hydroxide (CH) p.a. as well as β-hemihydrate (C₂S_{H_{0.5}}) and anhydrite (C₂S), produced from gypsum (C₂S_{H₂}) p.a., were also used. C₂S_{H₂} was dewatered for 14 hours at about 140 °C and about 200 °C respectively to produce C₂S_{H_{0.5}} and C₂S.

An unground Portland cement clinker was obtained from each of two cement works. Bogue and Rietveld both indicated that clinker K1 was free from C₃A and contained about 17.6 mass % C₄AF and about 72.7 mass % C₃S. Clinker KII contained by 8.3 mass % C₃A, 9.2 mass % C₄AF and about 66.2 mass % C₃S. Each clinker (K I, K II) was ground in a ball mill to a specific surface area of about 3200 to 3300 cm²/g Blaine. Further analysis

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem die Wirkungsmechanismen dieses Zusatzmittels erklärt werden können.

4 Versuchsdurchführung

Einen Überblick über die Zusammensetzung und Bezeichnung der Proben sowie über die durchgeführten Untersuchungen gibt Tafel 1.

4.1 Ausgangsstoffe

4.1.1 Klinkerphasen, technische Klinker und Zemente

Für die Untersuchungen wurden die Klinkerphasen C_3S , C_3A (kub.) und C_4AF verwendet. Die Klinkergranalien wurden in einer Scheibenschwingmühle mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbidgehärtet ($< 90 \mu m$) gemahlen. Außerdem wurden zusätzlich Calciumhydroxid (CH) p.a. und aus Gips (CSH_2) p.a. hergestelltes β -Halbhydrat ($CSH_{0,5}$) und Anhydrit ($C\bar{S}$) verwendet. Zur Herstellung von $CSH_{0,5}$ bzw. $C\bar{S}$ wurde CSH_2 rd. 14 Stunden bei rd. $140^\circ C$ bzw. bei rd. $200^\circ C$ im Trockenschrank entwässert.

Aus zwei Zementwerken wurde jeweils ein ungemahlener Portlandzementklinker bezogen. Klinker K I war sowohl nach Bogue als auch nach Rietveld C_3A -frei und enthielt rd. 17,6 M.-% C_4AF und rd. 72,7 M.-% C_3S . Klinker K II wies rd. 8,3 M.-% C_3A , 9,2 M.-% C_4AF und rd. 66,2 M.-% C_3S auf. Jeder Klinker (K I, K II) wurde in einer Kugelmühle bis auf eine spezifische Oberfläche nach Blaine von rd. $3\,200\text{ cm}^2/g$ bis $3\,300\text{ cm}^2/g$ gemahlen. Weitere Analysedaten enthält [32]. Aus einem Teil des Klinkermehls wurde jeweils durch Zugabe von praxisüblichen Sulfatträgern Zement Z I und Zement Z II hergestellt. Als Sulfatträger wurden β -Halbhydrat ($CSH_{0,5}$) und natürlicher Anhydrit II ($C\bar{S}$) verwendet. Zur Herstellung des Halbhydrats wurde Gips (CSH_2) entsprechend entwässert. Der Sulfatgehalt wurde auf etwa 3,2 M.-% vom Zement eingestellt. Das entsprach für diese Klinker praxisüblichen Dosierungen des Sulfats.

4.1.2 Langzeitverzögerer

Als Langzeitverzögerer (LVZ) wurde ein handelsüblicher Langzeitverzögerer (Recyclinghilfe für Waschwasser) auf Basis von

data are contained in [32]. Cement Z I and cement Z II were each produced from part of the clinker meal by adding normal sulfate agents. β hemihydrate ($CSH_{0,5}$) and natural anhydrite II ($C\bar{S}$) were used as the sulfate agents. The hemihydrate was produced by appropriate dewatering of gypsum (CSH_2). The sulfate content was set to about 3.2 mass % w.r.t. cement. For these clinkers this corresponded to the normal addition level of sulfate.

4.1.2 Long-term retarder

A normal commercial long-term retarder (recycling aid for wash water) based on 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) was used as the long-term retarder. The content of active substance (PBTC) was about 15 mass %. The addition quantities given below are relative to the respective weights of clinker or cement.

4.2 Test procedure

The pastes made with clinker meal and cement were produced in a Hobart mixer. Because of the small quantities of material the pastes made with clinker phases were mixed in Teflon dishes with a Teflon spatula under an atmosphere of argon. Fully deionized water from the Düsseldorf mains supply was used in all cases as the mixing water. The admixture was added by dissolving it in the mixing water and was included in the calculation of the relevant quantity of water. The total mixing time was approximately 2 min. Appropriate aliquots of the paste were then placed in 50 ml PE wide-neck flasks, flushed with argon and stored at $20^\circ C$ over water in a sealed container. At the relevant test time part of the sample was removed for ESEM examination and the hydration of the remainder of the sample was stopped with acetone and diethyl ether. In addition to the investigations with ESEM the hydrate phases were also investigated thermodynamically (DSC) and by radiography (XRD). The DSC investigations were carried out in a temperature range from 25 to $630^\circ C$ at a heating rate of 30 K/min under an atmosphere of nitrogen. The XRD investigations were carried out on powdered samples with a Bragg-Brentano diffractometer with $CuK\alpha$ radiation in the angular range from 5 to $53^\circ 2\theta$ and with a step width of $0.04^\circ 2\theta$.

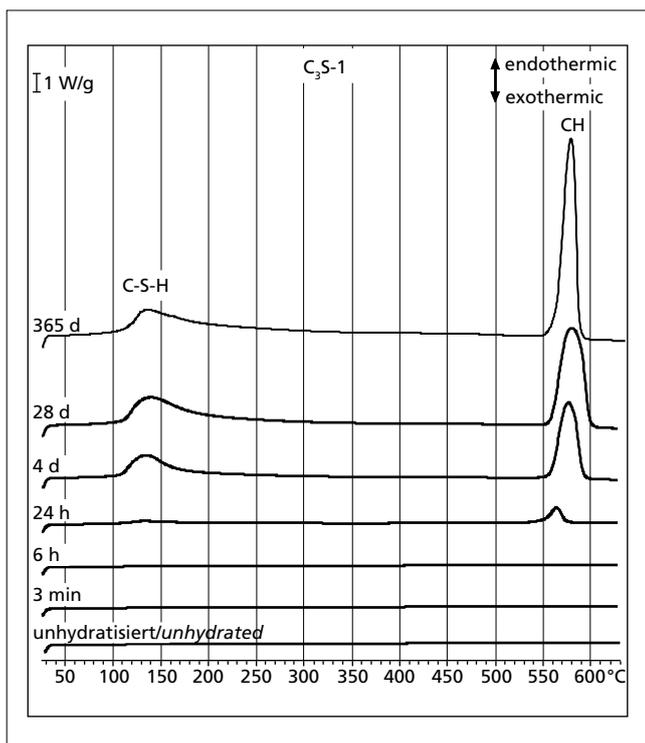


Bild 4: C_3S -1, $w/C_3S = 0,50$, DSC
Figure 4: C_3S -1, $w/C_3S = 0.50$, DSC

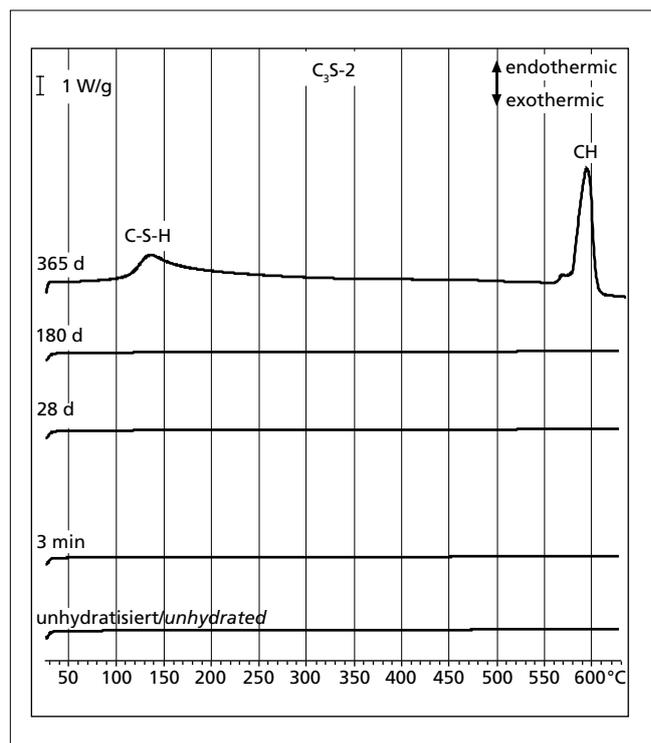


Bild 5: C_3S -2, $w/C_3S = 0,50$, 2 M.-% LVZ, DSC
Figure 5: C_3S -2, $w/C_3S = 0.50$, 2 mass % long-term retarder, DSC

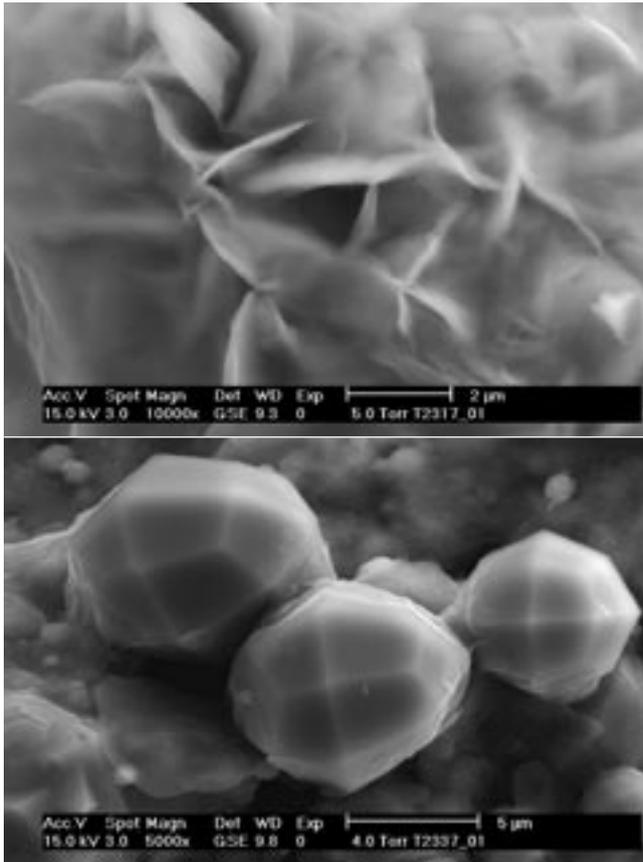


Bild 6: C₃A-1, w/C₃A = 1,00
Oben: Alter 3 min, hexagonale und kubische C-A-H
Unten: Alter 28 d, Umwandlung von hexagonalen C-A-H in kubisches C-A-H (C₃AH₆ – Hydrogarnat)
Figure 6: C₃A-1, w/C₃A = 1.00
top: at an age of 3 min: formation of hexagonal and cubic C-A-H
bottom: at an age of 28 days, conversion of hexagonal C-A-H to cubic C-A-H (C₃AH₆ – hydrogarnet)

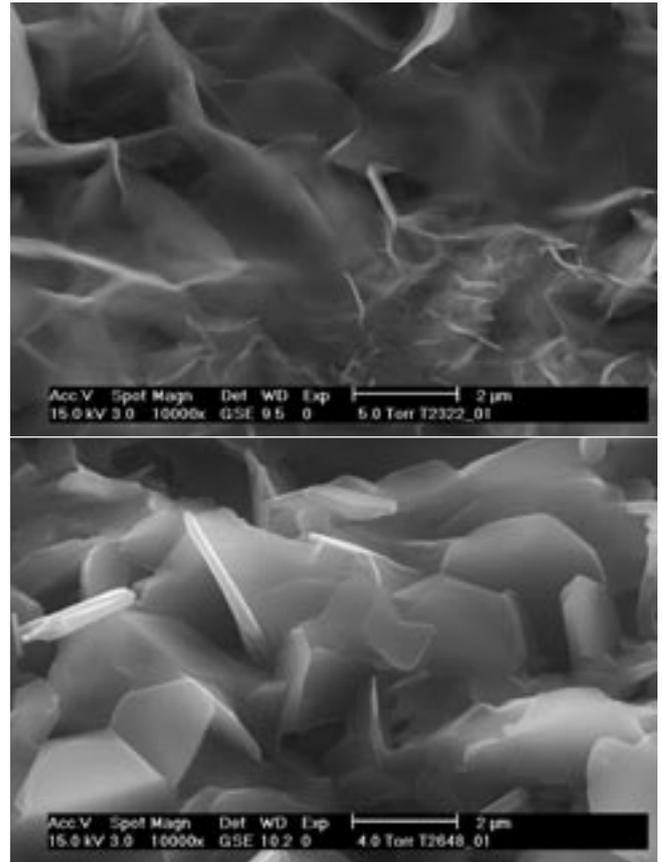


Bild 7: C₃A-2, w/C₃A = 1,00, 2 M.-% v.z LVZ
Oben: Alter 3 min, hexagonale C-A-H
Unten: Alter 28 d, hexagonale C-A-H
Figure 7: C₃A-2, w/C₃A = 1.00, 2 mass % LVZ
top: at an age of 3 min, hexagonal C-A-H
bottom: at an age of 28 days, hexagonal C-A-H

2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) verwendet. Der Wirkstoffgehalt (PBTC) lag bei rd. 15 M.-%. Die im Folgenden angegebenen Dosiermengen beziehen sich auf die jeweilige Klinker- bzw. Zementmasse.

4.2 Versuchsdurchführung

Die Leime mit Klinkermehl und Zement wurden im Hobart-Mischer hergestellt. Die Leime mit Klinkerphasen wurden aufgrund der geringen Stoffmenge in Teflonschalen mit einem Teflonspatel unter Argonatmosphäre angerührt. Als Zugabewasser wurde stets vollentsalztes Wasser aus dem Düsseldorfer Leitungsnetz verwendet. Das Zusatzmittel wurde im Zugabewasser gelöst zugegeben und auf die jeweilige Wassermenge angerechnet. Die Gesamtmischzeit betrug rd. 2 min. Danach wurden entsprechende Teilmengen des Leims in 50-ml-PE-Weithalsflaschen gefüllt, mit Argon überspült und dicht verschlossen bei 20 °C über Wasser im Exsikkator gelagert. Zum jeweiligen Prüftermin wurde ein Teil der Probe für ESEM-Untersuchungen entnommen und beim Rest der Probe die Hydratation mit Aceton und Diethylether gestoppt. Neben den Untersuchungen mit dem ESEM wurden die Hydratphasen thermoanalytisch (DSC) und röntgenografisch (XRD) untersucht. Die DSC-Untersuchungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 630 °C mit einer Heizrate von 30 K/min in Stickstoffatmosphäre. Die XRD-Untersuchungen wurden an pulverförmigen Proben mit einem Bragg-Brentano-Diffraktometer mit CuK α -Strahlung im Winkelbereich von 5 bis 53 °2 θ und mit einer Schrittweite von 0,04 °2 θ durchgeführt.

Das Sorptionsverhalten des Langzeitverzögerers an Klinker und Zement wurde an Suspensionen (w/z = 3,75) über einen Zeitraum

The sorption behaviour of the long-term retarder on clinker and cement was determined on suspensions (w/c = 3.75) over a period of 7 days by measuring the content of organic phosphorous in the solution. The quantities of admixture were 2.0 mass % and 5.0 mass % relative to the clinker or cement.

Pore solutions were filtered from fresh cement paste with a vacuum pump or were expressed from hardened cement paste.

The compound responsible for long-term retardation was prepared by mixing a solids-free solution saturated with calcium hydroxide with long-term retarder (50 % admixture solution, 288 mmol PBTC/l) with constant stirring. The content of long-term retarder was increased in stages. The mixture was filtered with a vacuum pump. The filter residue was then dried to constant weight at 40 °C and its composition was investigated by X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, IR spectroscopy and ESEM/EDX. The levels of carbon and hydrogen were determined by elementary analysis.

5 Test results

5.1 Influence of long-term retarders on the hydration of synthetic clinker phases

5.1.1 C₃S hydration

Figs. 2 and 3 show ESEM photomicrographs at 10000x magnification of the samples C₃S-1 and C₃S-2 at 28 and 180 days respectively.

It is clear from a comparison of the photomicrographs that the addition of 2 mass % long-term retarder (Fig. 3) causes complete blocking of the hydration of C₃S. With the unretarded sample C₃S-1 (Fig. 1) a dense microstructure of needle-like C-S-H phas-

von 7 Tagen durch Bestimmung des Gehalts an organischem Phosphor in der Lösung ermittelt. Die Zusatzmittelmenge betrug 2,0 M.-% und 5,0 M.-% bezogen auf den Klinker bzw. Zement.

Porenlösungen wurden aus frischem Zementleim mittels Vakuumpumpe abfiltriert und bei erhärtetem Zementstein ausgepresst.

Durch Vermischen einer feststofffreien an Calciumhydroxid gesättigten Lösung mit Langzeitverzögerer (50 %ige Zusatzmittellösung, 288 mmol PBTC/l) unter ständigem Rühren wurde die für die Langzeitverzögerung verantwortliche Verbindung hergestellt. Dabei wurde der Gehalt an Langzeitverzögerer schrittweise erhöht. Das Gemisch wurde mittels Vakuumpumpe filtriert. Der Filtrückstand wurde anschließend bei 40 °C bis zur Massekonstanz getrocknet und die Zusammensetzung mittels Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenzanalyse, IR-Spektroskopie und ESEM/EDX untersucht. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde durch eine Elementaranalyse ermittelt.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Einfluss von LVZ auf die Hydratation synthetischer Klinkerphasen

5.1.1 C₃S-Hydratation

Die Bilder 2 bzw. 3 zeigen eine ESEM-Aufnahme der Probe C₃S-1 bzw. C₃S-2 in 10000facher Vergrößerung im Alter von 28 bzw. 180 Tagen.

Ein Vergleich der Aufnahmen macht deutlich, dass die Zugabe von 2 M.-% LVZ (Bild 3) zu einer völligen Blockierung der Hydratation von C₃S führte. Während sich bei der unverzögerten Probe C₃S-1 (Bild 2) infolge der Hydratation ein dichtes Gefüge aus spitznadeligen C-S-H-Phasen gebildet hatte, waren auf den Oberflächen der langzeitverzögerten Probe C₃S-2 selbst nach 180 Tagen keine Hydratationsprodukte zu erkennen. Die Leime wiesen nach dieser Zeit eine weiche Konsistenz auf, wie unmittelbar nach der Wasserzugabe. Die hellen Bereiche auf den Partikeln im Bild 3 wiesen im Vergleich zur übrigen Partikeloberfläche einen höheren Gehalt an Sauerstoff und zusätzlich Kohlenstoff und Phosphor auf. Das weist auf eine phosphorhaltige organische Verbindung auf der Partikeloberfläche hin. Das Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis lag in diesem Bereich zwischen 2,7 und 2,9 und entsprach somit in etwa dem Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis des LVZ von rd.

es has formed as a result of the hydration, but no hydration products can be detected on the surface of the long-term-retarded sample C₃S-2, even after 180 days. After this time the pastes still exhibited a soft consistency like that immediately after the addition of water. The bright areas on the particles in Fig. 3 have a higher content of oxygen and also of carbon and phosphorous than the rest of the particle surface. This indicates an organic compound containing phosphorous on the particle surface. The carbon/phosphorous ratio in this region lay between 2.7 and 2.9 and therefore corresponded approximately to the carbon/phosphorous ratio of the long-term retarder of about 2.7. It has to be assumed that this is an area in which the admixture has become enriched. With the calcium aluminates such organic compounds could not be detected by EDX because of greatly increased surface area due to the sometimes increased formation of hexagonal calcium aluminate hydrates (hex. C-A-H). The C₃S-2 had hardened after a hydration period of a year. In addition to the very dense structure caused by the advance of hydration the microstructure at one year also exhibited relatively porous structures in isolated areas. These areas contained C₃S particles that were only slightly hydrated.

In addition to the ESEM photomicrographs a comparison of the measured DSC curves of the two samples in Figs. 4 and 5 also shows that after one year the unretarded sample C₃S-1 had a significantly higher content of calcium hydroxide than the C₃S-2 sample retarded with long-term retarder. This indicates that the progress of hydration of this sample is still fairly low at this time.

5.1.2 Hydration of C₃A and C₄A

Figs. 6 and 7 show ESEM photomicrographs of the samples C₃A-1 and C₃A-2, in each case after 3 min (top) and 28 days (bottom). Figs. 8 and 9 show the hydration behaviour of samples C₃A-1 and C₃A-2 up to 28 days with the aid of individual DSC curves.

With sample C₃A-1 (Figs. 6 and 8) the main compound observed was cubic C-A-H (C₃AH₆, hydrogarnet) but with sample C₃A-2 (Figs. 7 and 9) the addition of 2 mass % long-term retarder mainly produced hexagonal C-A-Hs, such as CAH₁₀, C₂AH₈ and C₄AH₁₁₋₁₃. The formation of cubic C-A-H and the conversion of hexagonal C-A-H into cubic C-A-H were severely hindered by the long-term retarder. The same was observed during the hydration of

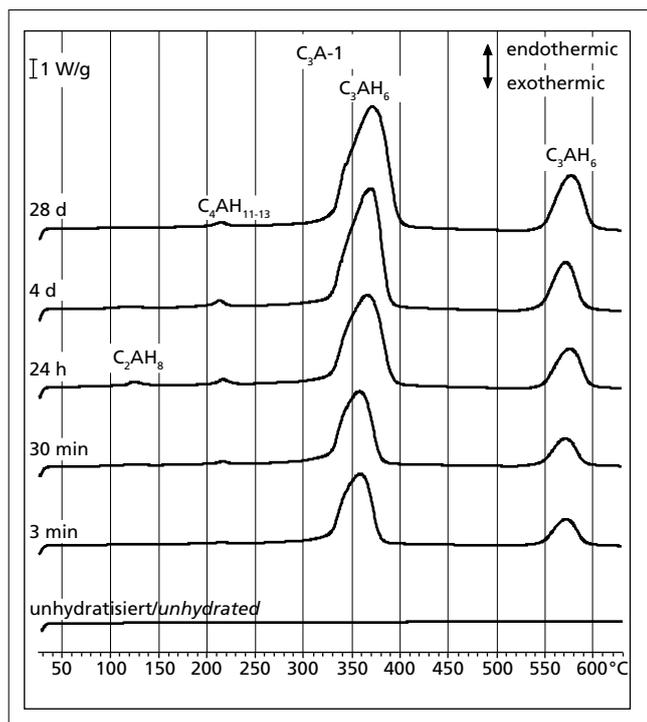


Bild 8: C₃A-1, w/C₃A = 1,00, DSC
Figure 8: C₃A-1, w/C₃A = 1,00, DSC

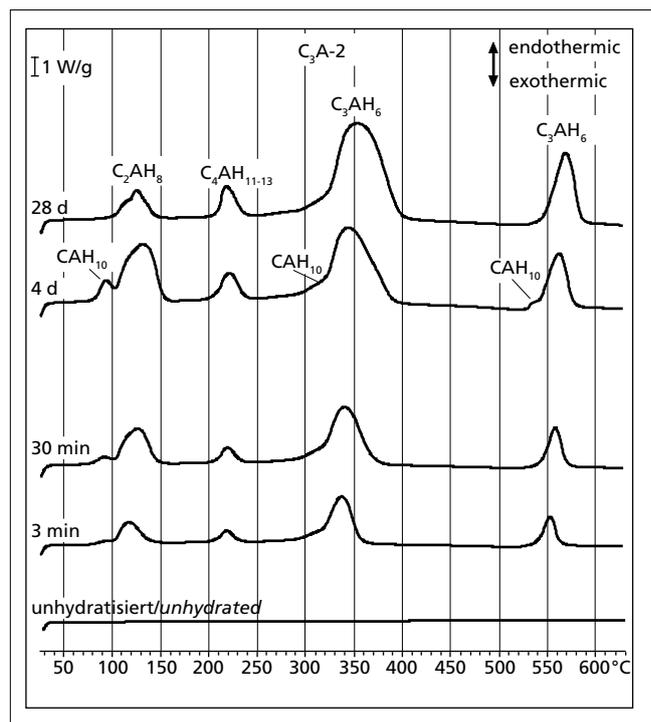


Bild 9: C₃A-2, w/C₃A = 1,00, 2 M.-% LVZ, DSC
Figure 9: C₃A-2, w/C₃A = 1,00, 2 mass % long-term retarder, DSC

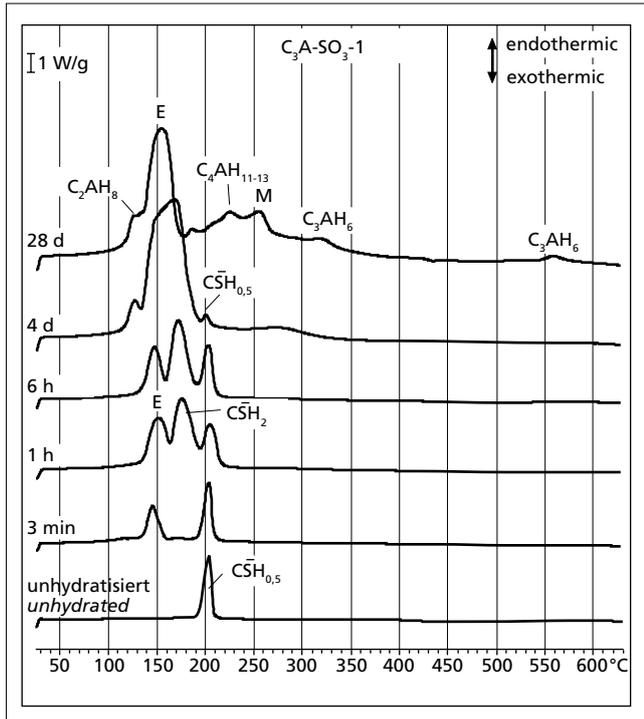


Bild 10: C₃A-SO₃-1, w/Feststoff = 1,00, DSC
Figure 10: C₃A-SO₃-1, w/solid = 1.00, DSC

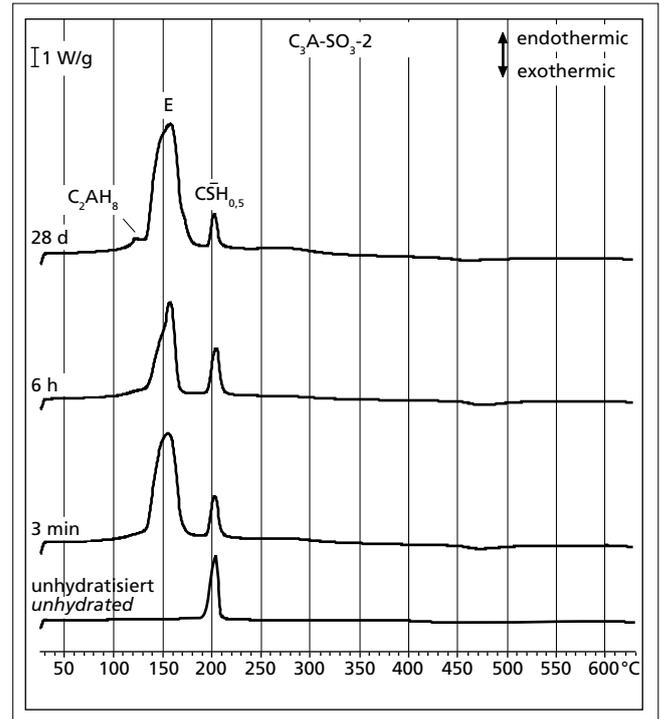


Bild 11: C₃A-SO₃-2, w/Feststoff = 1,00, 2 M.-% LVZ, DSC
Figure 11: C₃A-SO₃-2, w/solid = 1.00, 2 mass % LVZ, DSC

2,7. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich hierbei um einen Bereich handelt, in dem sich das Zusatzmittel angereichert hatte. Bei den Calciumaluminaten konnten mittels EDX derartige organische Verbindungen, aufgrund der durch die z.T. verstärkte Bildung von hexagonalen Calciumaluminathydraten (hex. C-A-H) stark vergrößerten Oberflächen, nicht nachgewiesen werden. Nach einer Hydrationsdauer von einem Jahr war die Probe C₃S-2 erhärtet. Das Gefüge wies im Alter von einem Jahr neben den, infolge des Hydrationsfortschritts sehr dichten Strukturen auch vereinzelt relativ poröse Strukturen auf. In diesen Bereichen lagen wenig hydratisierte C₃S-Partikel vor.

Neben den ESEM-Aufnahmen zeigt auch ein Vergleich der DSC-Meßkurven beider Proben, dargestellt in den Bildern 4 und 5, dass die unverzögerte Probe C₃S-1 nach einem Jahr einen deutlich höheren Anteil an Calciumhydroxid hatte als die mit LVZ verzögerte Probe C₃S-2. Das deutet auf einen zu diesem Zeitpunkt immer noch geringeren Hydrationsfortschritt dieser Probe hin.

5.1.2 C₃A-, C₄AF-Hydratation

Die Bilder 6 bzw. Bild 7 zeigen ESEM-Aufnahmen der Probe C₃A-1 bzw. C₃A-2 jeweils im Alter von 3 min (oben) und 28 Tagen (unten) dargestellt. Die Bilder 8 bzw. 9 zeigen den Hydrationsverlauf der Probe C₃A-1 bzw. C₃A-2 bis zu 28 Tagen anhand einzelner DSC-Kurven.

Während bei Probe C₃A-1 (Bilder 6 und 8) hauptsächlich kubische C-A-H (C₃AH₆, Hydrogranate) zu beobachten waren, entstanden bei Probe C₃A-2 (Bilder 7 und 9) durch die Zugabe von 2 M.-% LVZ insbesondere hexagonale C-A-H, wie z.B. CAH₁₀, C₂AH₈ und C₄AH₁₁₋₁₃. Die Bildung von kubischen C-A-H bzw. die Umwandlung der hexagonalen C-A-H in kubische C-A-H wurde durch den LVZ stark behindert. Gleiches wurde bei der Hydratation von C₄AF in Anwesenheit von LVZ beobachtet.

Röntgenografische Untersuchungen im Alter von 28 Tagen ergaben, dass LVZ bei reinem C₃A (C₃A-2) den Phasenumsatz insgesamt erhöhte. Dagegen wurde der Umsatz von C₄AF durch LVZ verringert (C₄AF-2).

C₄AF in the presence of the long-term retarder.

Radiographic investigations at 28 days showed that with pure C₃A (C₃A-2) the long-term retarder increased the phase conversion as a whole. On the other hand the conversion of C₄AF was reduced by long-term retarder (C₄AF-2).

5.1.3 Hydration of C₃A-Ca(OH)₂

During the hydration of C₃A in the presence of Ca(OH)₂ (sample C₃A-Ca(OH)₂-2) the addition of long-term retarder caused increased formation of hexagonal C-A-H. The conversion of C₃A was reduced.

5.1.4 Hydration of C₃A-SO₃ and C₄AF-SO₃

With the C₃A-SO₃-2 sample the formation of primary ettringite (E) is accelerated at first for a short time by the long-term retarder, as can be seen from a comparison of the DSC curves in Figs. 10 and 11 after hydration times of 3 min and 6 hours. Further progress of the hydration of C₃A was heavily retarded. The retardation that took place after the initially accelerated formation of ettringite affected all hydration reactions, even the reaction of hemihydrate (CSH_{0.5}) with water to form gypsum (CSH₂) that otherwise takes place within a short time. With the C₃A-SO₃-1 sample (Fig. 10) not only ettringite (E) but also hexagonal C-A-H (C₂AH₈, C₄AH₁₁₋₁₃) and cubic C-A-H (C₃AH₆) as well as monosulfate (M) were present after 28 days, but the C₃A-SO₃-2 sample (Fig. 11) still exhibited unhydrated hemihydrate. A similar situation was observed with the C₄AF-SO₃-2 sample.

5.1.5 Hydration of C₃A-SO₃-Ca(OH)₂

A comparison of the DSC curves of the C₃A-SO₃-Ca(OH)₂-1 sample (Fig. 12) with those of the C₃A-SO₃-Ca(OH)₂-2 sample (Fig. 13) shows that all hydration reactions, with the exception of the formation of ettringite, were heavily retarded. Increased formation of ettringite by the long-term retarder, like that with the C₃A-SO₃-2 sample (Fig. 11), was not detected. Hemihydrate was still present in the retarded C₃A-SO₃-Ca(OH)₂-2 sample after 28 days.

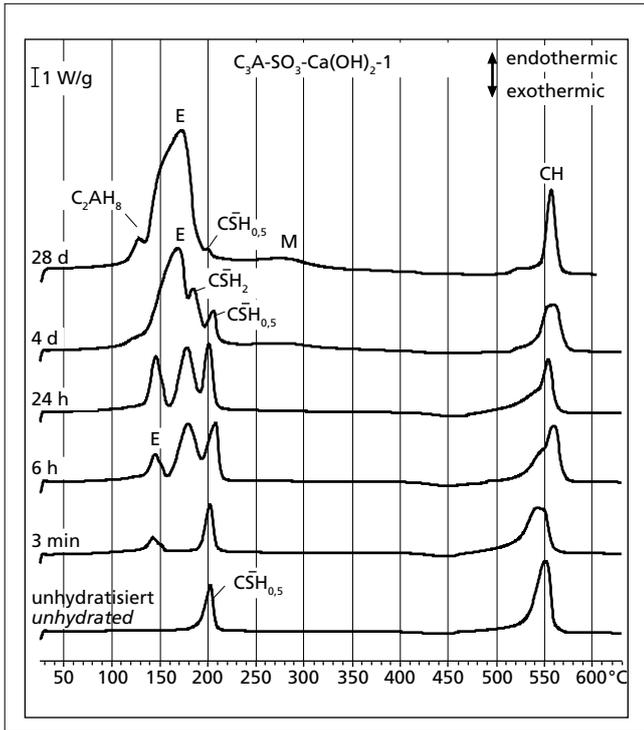


Bild 12: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$, $w/Feststoff = 1,00$, DSC
 Figure 12: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$, $w/solid = 1.00$, DSC

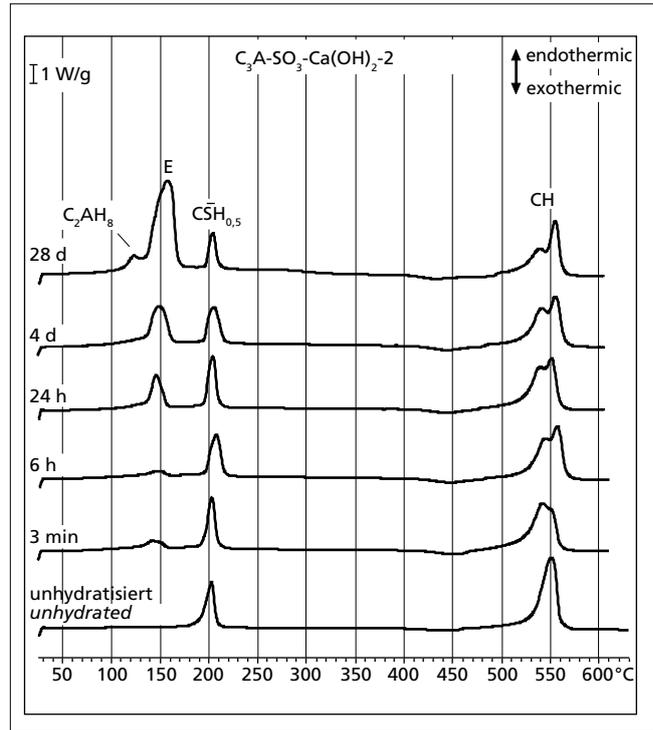


Bild 13: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$, $w/Feststoff = 1,00$, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 13: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$, $w/solid = 1.00$, 2 mass % long-term retarder, DSC

5.1.3 $C_3A-Ca(OH)_2$ -Hydratation

Bei der Hydratation von C_3A in Anwesenheit von $Ca(OH)_2$ (Probe $C_3A-Ca(OH)_2-2$) entstanden bei Zugabe von LVZ verstärkt hexagonale C-A-H. Der Umsatz von C_3A wurde verringert.

5.1.4 C_3A-SO_3 -, C_4AF-SO_3 -Hydratation

Wie aus dem Vergleich der DSC-Kurven der Bilder 10 und 11 nach einer Hydrationszeit von 3 min und 6 Stunden hervorgeht, wurde bei der Probe C_3A-SO_3-2 durch den LVZ zunächst die Bildung von primärem Ettringit (E) kurzzeitig beschleunigt. Der weitere Hydrationsfortschritt von C_3A wurde stark verzögert. Die nach der anfänglich beschleunigten Bildung von Ettringit

5.2 Sorption of the long-term retarder on clinker and cement

The long-term retarder was about 93 % sorbed approximately only half a minute after addition regardless of the type of clinker or cement and of the quantity added or the time of addition. After 7 days the long-term retarder was completely sorbed on the cement and could no longer be detected in the solution that was filtered off.

5.3 Influence on the hydration of Portland cement clinker and Portland cement

The influence of the long-term retarder on hydration was, apart from a few details, virtually identical both for the two clinkers

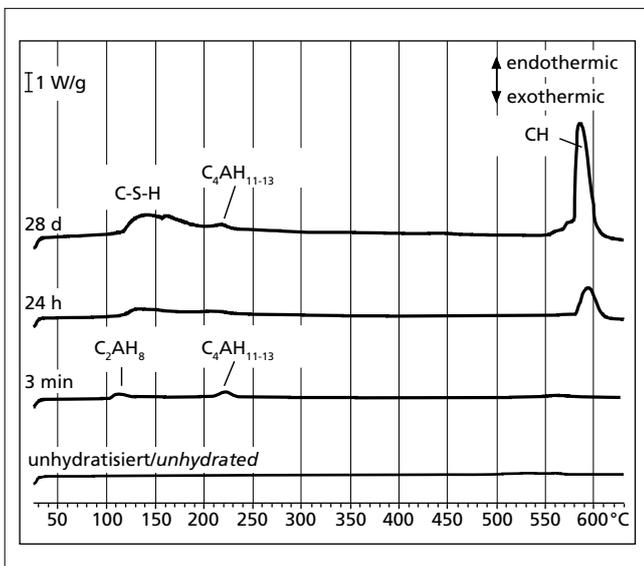


Bild 14: K II-1, $w/z = 0,50$, DSC
 Figure 14: K II-1, $w/c = 0.50$, DSC

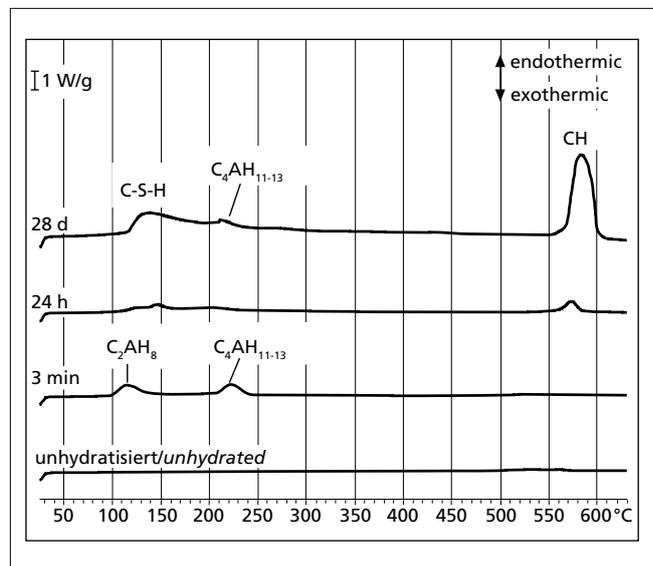


Bild 15: K II-2, $w/z = 0,50$, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 15: K II-2, $w/c = 0.50$, 2 mass % long-term retarder, DSC

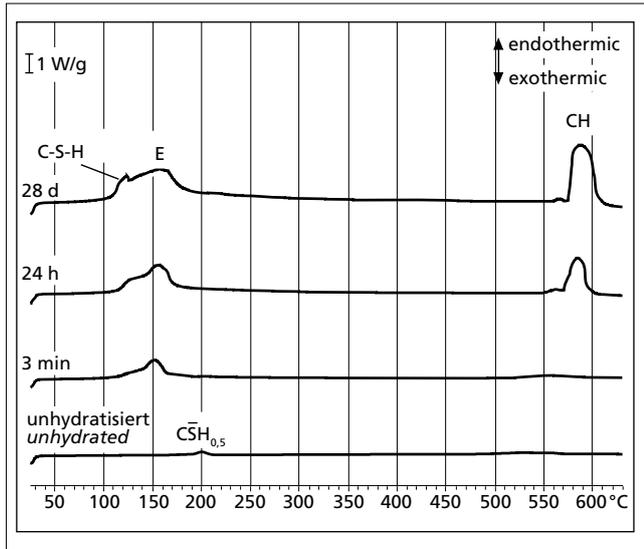


Bild 16: Z II-1, w/z = 0,50, DSC
 Figure 16: Z II-1, w/c = 0,50, DSC

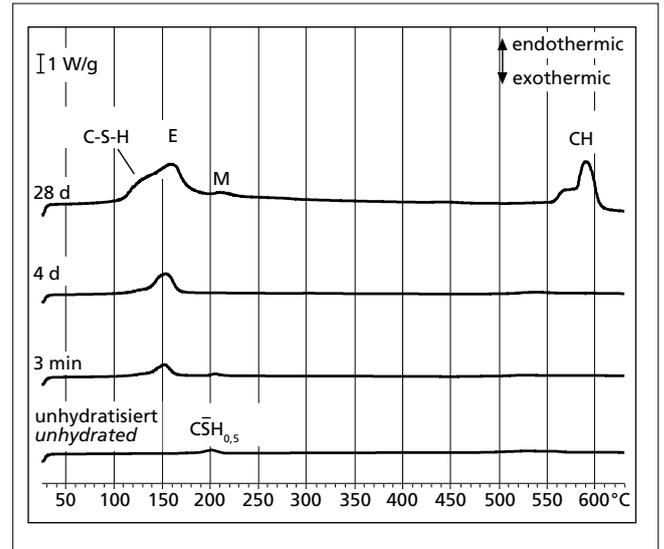


Bild 17: Z II-2, w/z = 0,50, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 17: Z II-2, w/c = 0,50, 2 mass % long-term retarder, DSC

einsetzende Verzögerung betraf alle Hydratationsreaktionen, sogar die sonst innerhalb kurzer Zeit ablaufende Reaktion von Halbhydrat ($C\bar{S}H_{0,5}$) mit Wasser zu Gips (CSH_2). Während bei Probe C_3A-SO_3-1 (Bild 10) nach 28 Tagen neben Ettringit (E) noch hexagonale C-A-H (C_2AH_8 , C_4AH_{11-13}) und kubisches C-A-H (C_3AH_6) sowie Monosulfat (M) vorlagen, wies Probe C_3A-SO_3-2 (Bild 11) noch unhydratisiertes Halbhydrat auf. Ähnliches wurde bei der Probe C_4AF-SO_3-2 beobachtet.

5.1.5 $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2$ -Hydratation

Ein Vergleich der DSC-Kurven der Probe $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$ (Bild 12) mit denen der Probe $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$ (Bild 13) zeigt, dass alle Hydratationsreaktionen, mit Ausnahme der Bildung von Ettringit, stark verzögert wurden. Eine durch LVZ verstärkte Bildung von Ettringit, wie bei Probe C_3A-SO_3-2 (Bild 11), wurde nicht festgestellt. Im Alter von 28 Tagen lag bei der verzögerten Probe $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$ immer noch Halbhydrat vor.

5.2 Sorption des LVZ an Klinker und Zement

Der Langzeitverzögerer war bereits rd. eine halbe Minute nach der Zugabe unabhängig vom Klinker- und Zementtyp und unabhängig von der Zugabemenge und dem Zugabezeitpunkt zu rd. 93 % sorbiert. Nach sieben Tagen war der Langzeitverzögerer vollständig am Zement sorbiert und in der abfiltrierten Lösung nicht mehr nachweisbar.

5.3 Einfluss auf die Hydratation von Portlandzementklinker und Portlandzement

Der Einfluss von LVZ auf die Hydratation war sowohl für die beiden Klinker (K I, K II) als auch für die beiden daraus hergestellten Zemente (Z I, Z II) bis auf wenige Einzelheiten nahezu identisch. Aus diesem Grund werden beispielhaft die Ergebnisse für Klinker K II bzw. Zement Z II dargestellt. Bild 14 enthält die DSC-Kurven der Probe K II-1 ohne LVZ und Bild 15 die DSC-Kurven der Probe K II-2 mit 2 M.-% LVZ.

Ein Vergleich der DSC-Messkurven nach 3 min zeigt, dass LVZ bei den Portlandzementklinkern die Bildung hexagonaler Calciumaluminhydrat, wie z.B. C_2AH_8 und C_4AH_{11-13} , kurzzeitig verstärkte. Dadurch wurde das Ansteifen bzw. Erstarren der Leime und Mörtel beschleunigt. Die Hydratation der Calciumsilikate wurde dagegen sehr stark verzögert.

Während der LVZ bei den Leimen und Mörteln aus Klinkermehl (K I, K II) größtenteils zu beschleunigtem Erstarren führte, konnte die Verarbeitbarkeitszeit der Leime und Mörtel mit Portlandzement durch LVZ stets planmäßig verlängert werden. Ein Vergleich der DSC-Kurven von Probe Z II-1 (Bild 16) mit

(K I, K II) and for the two cements produced from them (Z I, Z II). The results for clinker K II and cement Z II are therefore shown as examples. Fig. 14 contains the DSC curves for the sample K II-1 without long-term retarder and Fig. 15 contains the DSC curves for sample K II-2 with 2 mass % long-term retarder.

Comparison of the DSC curves after 3 minutes shows that with the Portland cement clinkers the long-term retarder briefly reinforced the formation of hexagonal calcium aluminate hydrates, such as C_2AH_8 and C_4AH_{11-13} . This accelerated the stiffening and setting of the pastes and mortars. On the other hand, the hydration of the calcium silicates was very strongly retarded.

With the pastes and mortars made with clinker meal (K I, K II) the long-term retarder led in most cases to accelerated setting, but the workability times of the pastes and mortars made with Portland cement could in all cases be systematically extended by using long-term retarder. It is clear from a comparison of the DSC curves of sample Z II-1 (Fig. 16) with those of sample Z II-2 (Fig. 17) that the formation of primary ettringite is not adversely affected by the long-term retarder.

The ettringite layer reinforced the retarding action of the long-term retarder. The hydration of the silicate phases was particularly strongly retarded by the long-term retarder.

The comparative investigations carried out on Portland cement clinker meal (K I, K II) and on the Portland cements produced from them (Z I, Z II) showed clearly that sulfate optimization of the cements cannot be replaced by the long-term retarder. In fact the formation of primary ettringite initiated by calcium sulfate represents an important precondition for systematic retardation by the long-term retarder.

During the retardation period the pore solutions of the retarded clinker pastes or cement pastes always exhibited higher levels of calcium or of calcium and sulfate respectively than the corresponding unretarded sample. This was attributed partly to the short-term increase in hydrolysis of the calcium aluminates, and partly to the stabilization of sub-microscopic crystal nuclei, e.g. of $CaSO_4$ or ettringite, by the residual long-term retarder in the solution. After the retardation period the concentration of calcium and sulfate in the respective pore solutions fell with the re-establishment of hydration.

With pure C_3S (see Figs. 3 and 5) the long-term retarder caused complete blocking of the hydration up to 180 days, but at 28 days all the pastes and mortars produced with clinker and cement exhibited approximately the same progress of hydration as the corresponding unretarded reference samples (see Figs. 14 to 17). This means that a more rapid hydration takes place after the retardation.

denen der Probe Z II-2 (Bild 17) macht deutlich, dass die Bildung von primärem Ettringit durch LVZ nicht beeinträchtigt wurde.

Die Ettringitschicht verstärkte die verzögernde Wirkung des LVZ. Die Hydratation der Silikatphasen wurde durch LVZ besonders stark verzögert.

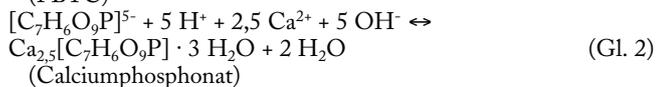
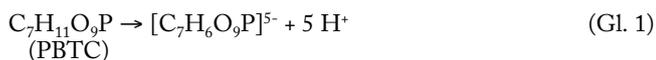
Die vergleichenden Untersuchungen an Portlandzementklinkermehl (K I, K II) und an daraus hergestellten Portlandzementen (Z I, Z II) zeigten deutlich, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch den Langzeitverzögerer nicht ersetzt werden kann, sondern dass die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit eine wesentliche Voraussetzung für eine planmäßige Verzögerung durch den LVZ darstellt.

Die Porenlösungen der verzögerten Klinkerleime bzw. Zementleime wiesen im Verzögerungszeitraum stets höhere Gehalte an Calcium bzw. Calcium und Sulfat auf als die entsprechend unverzögerte Probe. Das war zum einen auf die kurzzeitig verstärkte Hydrolyse der Calciumaluminat- und zum anderen auf die Stabilisierung submikroskopischer Kristallkeime, z.B. von CaSO_4 oder Ettringit, durch den in Lösung befindlichen Rest an LVZ, zurückzuführen. Nach der Verzögerungszeit sank mit wiedereinsetzender Hydratation die Calcium- und Sulfatkonzentration in der jeweiligen Porenlösung ab.

Während der LVZ bei reinem C_3S (Bilder 3 und 5) zu einer vollständigen Blockierung der Hydratation bis zu 180 Tagen führte, wiesen alle mit Klinker und Zement hergestellten Leime und Mörtel im Alter von 28 Tagen in etwa den gleichen Hydratationsfortschritt auf wie die entsprechende unverzögerte Referenzprobe (s. Bild 14 bis 17). Das bedeutet, dass nach der Verzögerung eine schnellere Hydratation einsetzte.

5.4 Synthese von Calciumphosphonat

Bei Zugabe von LVZ (enthält 15 M.-% PBTC) zu einer feststofffreien, gesättigten Calciumhydroxid-Lösung (pH 12,7) trat sofort eine milchige Trübung ein. Bis zu einer Zugabemenge von rd. 6,8 mmol PBTC pro Liter Calciumhydroxid-Lösung (Molverhältnis $\text{Ca}/\text{PBTC} \geq 2,5$) fiel ein weißer Niederschlag aus. Analysen ergaben, dass es sich hierbei um röntgenamorphes in Wasser schwer lösliches Calciumphosphonat handelte, das etwa 2,5 mol Calcium enthielt. Um diese Menge an Calcium binden zu können, muss der Wirkstoff PBTC vollständig dissoziiert vorgelegen haben (s. Gl. 1). Die Bildung von Calciumphosphonat erfolgte vermutlich entsprechend Gl. 2.



Bei weiterer Zugabe von LVZ fiel das Molverhältnis Ca/PBTC unter 2,5 und es bildeten sich calciumärmere lösliche Calciumphosphonat-Komplexe. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Zugabe von LVZ zu Klinker, Zement oder Calciumaluminat- bzw. -silikaten, aufgrund des großen Calciumangebots, immer schwer lösliches Calciumphosphonat entsprechend (Gl. 2) entsteht. Aufgrund der geringen Löslichkeit blockiert es den Wasserzutritt und Ionenaustausch und führt zu einer Langzeitverzögerung der Hydratation.

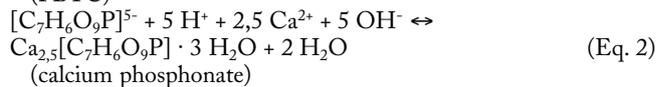
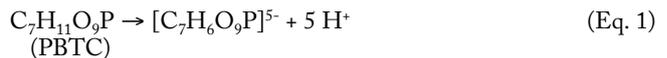
6 Wirkungsmechanismen des LVZ auf Basis von PBTC

Aus den in diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen lassen sich die wesentlichen Wirkungsmechanismen des LVZ ableiten. In Bild 18 sind die Wirkungsmechanismen des LVZ beispielhaft an einem Portlandzementklinker (links) bzw. sulfatoptimierten Portlandzement (rechts) schematisch dargestellt.

Im alkalischen Milieu spaltet PBTC ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}$) fünf Protonen ab und liegt vollständig dissoziiert vor ($[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]^{5-}$). Für die sofortige Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ($\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]$) werden je Mol PBTC 2,5 Mol Calcium benötigt. Bei Portlandzementklinker ohne Sulfatträger (Bild 18, links)

5.4 Synthesis of calcium phosphonate

Milky clouding took place immediately when long-term retarder (containing 15 mass % PBTC) was added to a saturated, solids-free, calcium hydroxide solution (pH 12.7). Up to an addition level of about 6.8 mmol PBTC per litre of calcium hydroxide solution (molar ratio $\text{Ca}/\text{PBTC} \geq 2.5$) there was a deposit of white precipitate. Analyses showed that this was a calcium phosphonate that was amorphous to X-rays and sparingly soluble in water, and contained about 2.5 molecules of calcium. In order to be able to combine this quantity of calcium the active PBTC component must have been present in fully dissociated form (see Equation 1). The formation of calcium phosphonate probably takes place in accordance with Equation 2.



On further addition of long-term retarder the Ca/PBTC molar ratio dropped below 2.5 and soluble, calcium-depleted, calcium phosphonate complexes were formed. It can be assumed that, because of the large supply of available calcium, sparingly soluble calcium phosphonate is always formed in accordance with Equation 2 when long-term retarder is added to clinker, cement or calcium aluminates and silicates. Because of its low solubility this blocks the access of water and ion exchange and leads to long-term retardation of the hydration.

6 Operating mechanisms of PBTC-based long-term retarder

The essential operating mechanisms of the long-term retarder can be deduced from the findings obtained in these investigations. The operating mechanisms of the long-term retarder are shown diagrammatically in Fig. 18 using the example of a Portland cement clinker (left) and a sulfate-optimized Portland cement (right).

In an alkaline environment PBTC ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}$) releases five protons and is present in fully dissociated form ($[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]^{5-}$). 2.5 molecules of calcium are needed per molecule of PBTC for immediate formation of sparingly soluble calcium phosphonate ($\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]$). For Portland cement without sulfate agent (Fig. 18, left) there is as a rule little dissolved calcium present when the long-term retarder is added. Due to the calcium demand of the PBTC there is generally a short-term acceleration of the hydration of reactive clinker phases such as C_3A . The increased formation of hexagonal C-A-H phases leads in most cases to significant stiffening or setting. The calcium ions released during this brief acceleration phase are combined by the PBTC. The resulting sparingly soluble calcium phosphonate ($\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]$) that is formed coats the surfaces of the individual clinker particles to differing extents. A largely continuous coating can be formed by calcium phosphonate on the surfaces of relatively inactive clinker phases, such as C_3S and C_2S , that are still largely free from hydration products during the formation of the sparingly soluble compound. This severely hinders further access by water and further ion exchange, and the hydration is retarded. Surfaces that have already hydrated, such as those of the C_3A , have relatively large surface areas that cannot be completely coated by sparingly soluble calcium phosphonate. The water access and ion exchange therefore cannot be completely blocked. When compared with the more inactive clinker phases the hydration of reactive calcium aluminates is therefore usually only slightly retarded by long-term retarder and by the calcium phosphonate formed from it.

Because of the sulfate agent there are much higher concentrations of calcium and sulfate ions in the pore solution at the start of hydration with Portland cement (Fig. 18, right) than with clinker. A thin layer of primary ettringite can form on the surfaces of the calcium aluminates. There are also sufficient calcium ions available for immediate formation of sparingly soluble calcium phosphonate. The calcium phosphonate coats the surfaces both of the clink-

liegt bei Zugabe von LVZ i.d.R. weniger gelöstes Calcium vor. Bedingt durch den Calciumanspruch der PBTC kommt es im Allgemeinen zu einer kurzzeitig beschleunigten Hydratation reaktiver Klinkerphasen, wie z.B. C_3A . Die dabei verstärkt gebildeten hexagonalen C-A-H-Phasen führen meist zu einem deutlichen Ansteifen oder Erstarren. Die während dieser kurzen Beschleunigungsphase freigesetzten Calciumionen werden durch PBTC gebunden. Das dabei entstehende schwer lösliche Calciumphosphonat ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P]$) belegt die Oberflächen der einzelnen Klinkerpartikel unterschiedlich. Auf den Oberflächen relativ reaktionsträger Klinkerphasen, wie z.B. C_3S und C_2S , die bei Entstehung der schwer löslichen Verbindung noch weitgehend frei von Hydratationsprodukten sind, kann eine weitgehend geschlossene Belegung durch Calciumphosphonat erfolgen. Dadurch wird der weitere Zutritt von Wasser (H) bzw. der weitere Ionenaustausch stark behindert und die Hydratation verzögert. Bereits hydratisierte Oberflächen, wie z.B. die des C_3A , weisen eine relativ große spezifische Oberfläche auf, die nicht vollständig durch schwer lösliches Calciumphosphonat bedeckt werden kann. Der Wasserzutritt und Ionenaustausch kann deshalb nicht vollständig blockiert werden. Aus diesem Grund wird die Hydratation reaktiver Calciumaluminat im Vergleich zu reaktionsträgeren Klinkerphasen durch LVZ bzw. durch daraus gebildetes Calciumphosphonat meist nur gering verzögert.

Bei Portlandzement (Bild 18, rechts) liegt zu Beginn der Hydratation aufgrund der Sulfatträger eine im Vergleich zum Klinker viel höhere Calcium- und Sulfationen-Konzentration in der Porenlösung vor. Auf der Oberfläche der Calciumaluminat kann sich eine dünne Schicht aus primärem Ettringit ausbilden. Daneben stehen für die sofortige Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ausreichend Calciumionen zur Verfügung. Das Calciumphosphonat belegt sowohl die Oberflächen des Klinker

er particles and of the still undissolved sulfate agent, which strongly blocks any further hydration.

The formation of primary ettringite and coating of the surfaces with sparingly soluble calcium phosphate are a basic requirement for systematic extension of the workability time by the long-term retarder. This means that sulfate optimization is not only the basis for regulating the setting of the cements but is also a precondition for the desired functioning of the long-term retarder.

7 Summary

The level of understanding of the effects of long-term retarders based on 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) on the hydration of clinker phases (C_3S , C_3A , C_4AF), clinker and cement has been substantially increased by systematic investigations. The following conclusions can be drawn from the results of the investigations:

During the hydration of pure C_3A and C_4AF the retarder leads to increased formation of hexagonal calcium aluminate hydrates (C-A-H). The conversion of hexagonal C-A-H into cubic hydrates is also strongly retarded. The conversion of C_3A is increased and that of C_4AF is reduced.

The hydration of pure C_3S was completely blocked for 180 days.

The long-term retarding action is attributable to the formation of sparingly soluble calcium phosphonate ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P] \cdot x H_2O$), which seals the surfaces of the particles. This requires 2.5 molecules of calcium for each molecule of PBTC. If the supply of available dissolved calcium is inadequate the calcium demand of the PBTC generally causes short-term acceleration of the hydration of reactive clinker phases, such as C_3A . This leads to significant stiffening or setting. The calcium ions liberated during the short acceleration phase are combined by PBTC. The resulting spar-

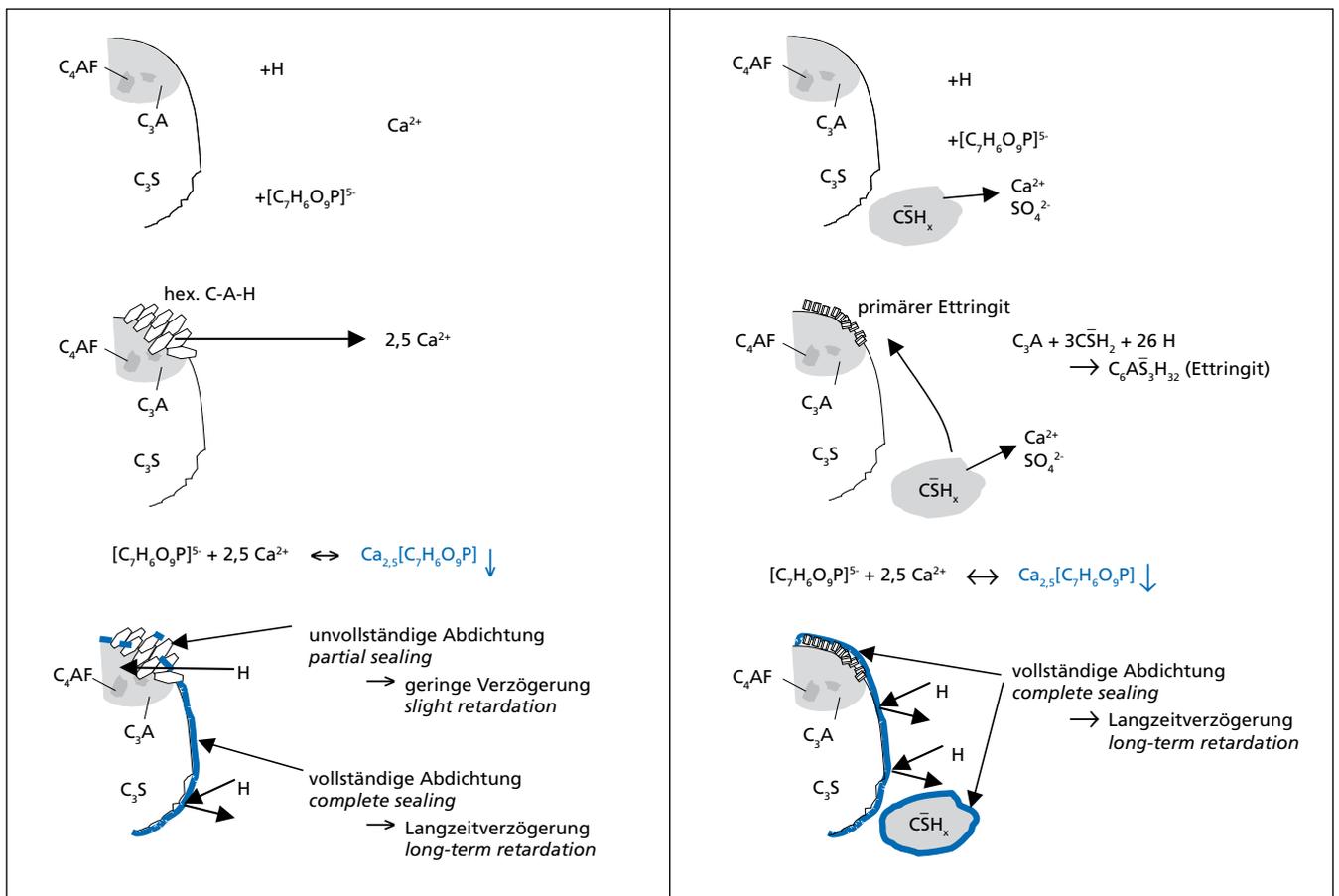


Bild 18: Wirkungsmechanismen von LVZ auf die Hydratation von Portlandzementklinker (links) und sulfatoptimierten Portlandzement (rechts)
 Figure 18: Effects of long-term retarders on the hydration of Portland cement clinker (left) and Portland cement with optimized supply of $CaSO_4$ (right)

kerpartikels als auch die der noch ungelösten Sulfatträger. Dadurch wird die weitere Hydratation stark blockiert.

Die Bildung von primärem Ettringit sowie die Belegung der Oberflächen mit schwer löslichem Calciumphosphonat bilden die Voraussetzung für eine planmäßige Verlängerung der Verarbeitbarkeitszeit durch den Langzeitverzögerer. Das bedeutet, dass die Sulfatträgeroptimierung nicht nur die Grundlage für die Erstarrungsregelung der Zemente ist, sondern auch eine Voraussetzung für die erwünschte Wirkungsweise des Langzeitverzögerers darstellt.

7 Zusammenfassung

Durch systematische Untersuchungen wurde der Kenntnisstand über die Auswirkungen von Langzeitverzögerer (LVZ) auf Basis von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) auf die Hydratation von Klinkerphasen (C_3S , C_3A , C_4AF), Klinker und Zement maßgebend erweitert. Folgende Schlussfolgerungen können aus den Untersuchungsergebnissen abgeleitet werden:

Bei der Hydratation von reinem C_3A und C_4AF führt der Verzögerer zu einer verstärkten Bildung hexagonaler Calciumaluminat-hydrate (C-A-H). Außerdem wird die Umwandlung hexagonaler C-A-H in kubische Hydrate stark verzögert. Der Umsatz von C_3A wird erhöht, der von C_4AF verringert.

Die Hydratation von reinem C_3S wurde bis zu 180 Tagen vollständig blockiert.

Die langzeitverzögernde Wirkung ist auf die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P] \cdot x H_2O$) zurückzuführen, welches die Kornoberfläche abdichtet. Für die Bildung werden je Mol PBTC 2,5 Mol Calcium benötigt. Bei nicht ausreichendem Angebot an gelöstem Calcium bedingt der Calciumanspruch der PBTC im Allgemeinen eine kurzzeitige Beschleunigung der Hydratation reaktiver Klinkerphasen, wie z.B. C_3A . Das führt zu einem deutlichen Ansteifen oder Erstarren. Die während der kurzen Beschleunigungsphase freigesetzten Calciumionen werden durch PBTC gebunden. Das dabei entstehende schwer lösliche Calciumphosphonat ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P]$) belegt die Oberflächen der einzelnen Klinkerpartikel unterschiedlich. Relativ reaktionsträge Klinkerphasen, wie z.B. C_3S und C_2S , können durch das Calciumphosphonat weitgehend geschlossen belegt werden, während bereits hydratisierte Oberflächen, wie z.B. die des C_3A , nicht vollständig bedeckt werden können. Aus diesem Grund wird die Hydratation reaktiver Calciumaluminat im Vergleich zu reaktionsträgeren Klinkerphasen durch LVZ bzw. durch daraus gebildetes Calciumphosphonat meist nur gering verzögert.

Bei sulfatoptimierten Zementen liegen aufgrund der Anteile an Calciumsulfat ausreichende Mengen an gelöstem Calcium zur direkten Bildung von Calciumphosphonat vor. Es hat sich gezeigt, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch LVZ nicht ersetzt werden kann. Die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit sowie die Bereitstellung von Calciumionen sind wesentliche Voraussetzungen für eine planmäßige Wirkungsweise des Langzeitverzögerers.

Der Langzeitverzögerer kann mit dem üblichen Maß an Erstprüfung zielgerecht eingesetzt werden.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) hat einen Teil der Arbeit (AiF-Vorhaben Nr. 11607) mit Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit gefördert. Ein weiterer Teil der Arbeit wurde durch die Dyckerhoff-Stiftung gefördert. Beiden Einrichtungen sei hierfür gedankt.

ingly soluble calcium phosphonate ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P] \cdot x H_2O$) covers the surfaces of the individual clinker particles in different ways. The clinker phases that are relatively slow to react, such as C_3S and C_2S , can be largely encapsulated by the calcium phosphonate, while surfaces that are already hydrated, such as those of the C_3A , cannot be completely covered. When compared with the clinker phases that are slower to react the hydration of reactive calcium aluminates is therefore usually only slightly retarded by the long-term retarder and by the calcium phosphonate formed from it.

Because of their content of calcium sulfate Portland cements contain sufficient quantities of dissolved calcium for direct formation of calcium phosphonate. It is apparent that sulfate optimization of the cements cannot be replaced by long-term retarders. The formation of primary ettringite initiated by calcium sulfate, as well as the provision of calcium ions, are essential preconditions for planned functioning of the long-term retarder.

The long-term retarder can be used purposefully with the usual extent of initial testing.

The AiF (Federation of Industrial Research Associations) supported one section of the work (AiF Project No. 11607) with funds from the Federal Ministry for Economic Affairs and Labour, while another section of the work was supported by the Dyckerhoff foundation. Thanks are due to both establishments.

Literatur / Literature

- [1] Spanka, G.; Thielen, G.: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten. *beton* 45 (1995) H. 5, S. 320–327
- [2] Spanka, G.; Grube, H.; Thielen, G.: Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel. *Beton* 45 (1995) H. 11, S. 802–808, H. 12, S. 876–881
- [3] Thielen, G.; Spanka, G.; Grube, H.: Regelung der Konsistenz von Beton durch Fließmittel. *beton* 47 (1997) H. 8, S. 470–475
- [4] Rickert, J.: Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement. *beton* 52 (2002) H. 2, S. 103–108, H. 3, S. 159–164
- [5] Goetz, H. W.: False set of cement as influenced by hydroxylated-carboxylic-acid-type admixture. *Material Research & Standards*, Juni 1967, S. 246–249
- [6] Seiler, K.: Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluorhaltiger Verbindungen. RWTH Aachen 1969, Dissertation
- [7] Meyer, L. M.; Perenchio, W. F.: Theory of concrete slump loss as related to the use of chemical admixtures. *Concrete International* (1979), Januar, S. 36–43
- [8] Lewandowski, R.: Anforderungen des Transportbeton-Herstellers an Betonzusatzmittel. *beton* 33 (1983), H. 8, S. 285–288
- [9] Richartz, W.: Einfluss von Zusätzen auf das Erstarrungsverhalten von Zement. *beton* 33 (1983) H. 11, S. 425–429, H. 12, S. 465–471
- [10] Ramachandran, V. S.: *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, 2nd ed., 1995, Noyes Publications, New Jersey
- [11] Müller, L.: Verzögerter Beton. *Beton-Informationen* (1999) H. 3, S. 11–14
- [12] BAYHIBIT-Anwendungen, Wirkungen, Eigenschaften. Bayer AG, Anorganische Industrieprodukte, Leverkusen, Germany, 4/1998
- [13] Betonzusatzmittel und Umwelt. Sachstandsbericht, Deutsche Bauchemie e.V., Mai 1999, 3. Ausgabe, BAUCOM, Boehl-Iggelheim
- [14] Deutsches Institut für Bautechnik, Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung, Nr. Z-3.210-1199, DIBT-Berlin, 2000
- [15] Persinski, L. J.; Martin, F. D.; Adams, S. L.: Well cementing composition having improved flow properties, containing phosphonobutane tricarboxylic acid, and method of use, 1976, United States Patent 3,964,921
- [16] Kinney, F. D.: Reuse of Returned Concrete by Hydration Control: Characterization of a new Concept. Third CANMET/ACI Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Canada, 1989, SP 119-2, pp. 19–40
- [17] Bobrowski, G. S.; Guecia, G. C. J.; Lupyan, D. A.; Kinney, F. D.: Methods and Composition for Reclaiming Concrete. United States Patent 4,964,917, 1990
- [18] Fischer, H.: Steuerung der Zementhydratation von Spritzbeton. *Schweizer Baublatt* (1991), Nr. 4
- [19] Bobrowski, G. S.; Ryan, R. J.: Method for stabilizing concrete residues, 1991, European Patent 0 324 501 B1
- [20] Bürge, T. A.; Mäder, U.: Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren. *European Patent* 0 508 158 A2, 1992
- [21] Master Builder Technologies (MBT): DELVO Betonwaschwasser-Recycling
- [22] Bobrowski, G. S.; Guecia, G. C. J.; Lupyan, D. A.; Kinney, F. D.: Wiederaufbereitung von Betonmischungen, Deutsches Patent DE 3727907, 1996
- [23] Bodamer, A.: Hydratationsgesteuerter Beton im Tunnelbau. *Straßen- und Tiefbau* 51 (1997), Nr. 2, S.14–17
- [24] 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. Fifth CANMET/ACI Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 1997, Rome, Italy, S. 835–845
- [25] Paolini, M.; Khurana, R.: Admixtures for Recycling of Waste Concrete. *Cement Concrete Composites*, Vol. 20, 1998, Nr. 2/3, S. 221–229
- [26] Okawa, Y.; Yamamiya, H.; Nishibayashi, S.: Study on the reuse of returned concrete. *Mag. of Concr. Res.*, Vol. 52, 2000, Nr. 2, S. 109–115
- [27] Bier, A.W.: Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1993, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation
- [28] Skalny J.; Young, J. F.: Mechanisms of portland cement hydration. *Proc. 7th Int. Symp. Chem. of Cem.*, Paris, 1980, S. II 1/3–45
- [29] Langenfeld, M.; Stark, J.: Der Einfluss von Verzögerern auf die frühe Hydratation von Portlandzementklinkerphasen, dargestellt in einem ESEM-FEG. *Thesis*, Vol. 44, 1998, Nr. 1, S. 82–90
- [30] Moeser, B.; Langenfeld, M.; Stark J.: Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluss, dargestellt im ESEM-FEG. 37th DAfStb-Forschungskolloquium, 1999, Inst. f. Konstruktiven Ingenieurbau F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, S. 123–134
- [31] Lipus, K., Rickert, J.; Sylla, H.-M.: ESEM-Untersuchungen zur Hydratation von Portlandzement unter Einfluß von verzögernden Zusatzmitteln. 14th ibausil, Weimar, 2000, Bauhaus-Universität Weimar, S. 301–313
- [32] Rickert, J.: Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente, Bauhaus-Universität Weimar, Dissertation, Schriftenreihe der Zementindustrie, Verlag Bau+Technik GmbH, 2004, H. 65 (<http://e-pub.uni-weimar.de/volltexte/2004/23/>)