

Einfluß von Zusätzen auf das Erstarrungsverhalten von Zement*)

Von Werner Richartz, Düsseldorf

Übersicht

Erstarrungsverzögerer sind Zusatzmittel, die dem Beton in geringen Mengen beim Anmachen zugegeben werden, um seine sonst übliche Verarbeitungszeit von wenigen Stunden deutlich zu verlängern. Sie ermöglichen daher unter anderem einen längeren Transport und bei großen Betonierabschnitten einen Einbau frisch auf frisch, der für eine gute, gleichmäßige Verbindung zwischen nacheinander eingebrachten Betonschichten erforderlich ist.

Die verzögernden Zusatzmittel verändern die chemischen Reaktionen, die zwischen den für das Erstarren des Zements verantwortlichen Phasen C_3A und Sulfatträger ablaufen. Sie wirken nur dann deutlich verzögernd, wenn sie unter den vorherrschenden Bedingungen für eine begrenzte Zeit das Längenwachstum des Ettringits blockieren oder die leistenförmige Ausbildung von Sekundärgips verhindern und dadurch die Ausbildung eines starren Gefüges unterdrücken. Diese Reaktionen werden außer von der Stoffart und -menge des Zusatzmittels auch durch die Zusammensetzung des Zements und die Temperatur beeinflusst. Sind Art und Menge eines Zusatzmittels nicht auf die Zusammensetzung des Zements und die Temperatur abgestimmt, so kann sich ihre Wirkung umkehren, d. h. schnelles Erstarren hervorrufen.

Für die praktische Anwendung von Verzögerern ist es daher zur Vermeidung unerwünschter, zu Erstarrungsstörungen führender Reaktionen erforderlich, Art und Menge des Verzögerers auf Verträglichkeit und Wirksamkeit mit dem betreffenden Zement und der Betonzusammensetzung unter den während der Bauausführung zu erwartenden Bedingungen zu prüfen.

1. Einleitung

Unmittelbar nach dem Mischen von Zement und Wasser beginnt eine Reaktion, an der im wesentlichen das Tricalciumaluminat C_3A und das Sulfat des Zements mit dem Anmachwasser beteiligt sind. Diese Reaktion führt zur Bildung von Hydratationsprodukten, die mit fortschreitender Hydratationsdauer ein spezifisches Gefüge im

*) Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der Technisch-wissenschaftlichen Zement-Tagung '81 am 24. September in Nürnberg

Zementleim entwickeln und dadurch das Ansteifen und Erstarren hervorrufen und die Verarbeitbarkeit des Frischbetons zeitlich begrenzen. Das Verarbeiten und Verdichten von Frischbeton muß abgeschlossen sein, bevor das Ansteifen und Erstarren beginnt. Andernfalls können Gefügestörungen auftreten, die Minderungen der Festbetoneigenschaften zur Folge haben.

Für das Ansteifen und Erstarren des Betons ist unter sonst gleichen Bedingungen das Verhalten des Zements maßgebend. Die Anforderungen, die an das Erstarren von Zement gestellt werden, sind je nach Verwendungsart des Betons verschieden. Für spezielle Arbeiten kann es erforderlich sein, die Reaktionsfähigkeit des Zements durch gezielte Maßnahmen zu vermindern, um dadurch die Zeit, in der der Beton transportiert und sachgerecht verarbeitet werden kann, zu verlängern. Dazu eignen sich in erster Linie geringe Mengen erstarrungsverzögernder Zusatzmittel, das sind chemische Stoffe, die auf den Hydratationsprozeß des Zements vom Zeitpunkt der Wasserzugabe an reaktionshemmend einwirken. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß ihre Wirkung von der zugesetzten Menge abhängt, insbesondere aber auch von der Zusammensetzung des Zements, ferner von der des Betons, von dessen Behandlung beim Mischen und Transportieren und insbesondere von der Temperatur des Betons. Bei Zusatz größerer Mengen und/oder bei höheren Temperaturen kann die Wirkung von Zusatzmitteln umschlagen, d. h. ihr Einfluß kann sich umkehren. Die Verwendung von erstarrungsverzögernden Zusätzen ist deshalb mit einem gewissen Risiko behaftet, wenn Art und Menge des Zusatzes nicht auf die Zusammensetzung des Betons, auf seine Behandlung und auf die Frischbetontemperatur abgestimmt sind. Die Vorläufige Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton) vom März 1983 [1] trägt diesen Erkenntnissen Rechnung und schreibt daher bei Verwendung von erstarrungsverzögernden Zusatzmitteln vor, Verträglichkeits- bzw. erweiterte Betoneignungsprüfungen mit dem vorgesehenen Zusatzmittel und der Zementsorte bei verschiedenen Temperaturen auszuführen, damit die gewünschte Erstarrungsverzögerung sicher erzielt und ein Umschlagen des Erstarrens durch Art und Menge des Zusatzmittels verhindert wird.

Aus dem Schrifttum sind bisher systematische Untersuchungen über den Einfluß von Fremdstoffen auf den Ablauf der Zementhydratation sowie über Beschaffenheit und Gefüge der Hydratationsprodukte und deren Zusammenhang mit den rheologischen Eigenschaften des Zementleims nicht bekannt. Viele Veröffentlichungen befassen sich zwar auch mit der chemischen Wirkung verschiedener Zusätze [2 bis 13], im allgemeinen wird jedoch nur die Einwirkung auf die Hydratation und auf die Festigkeitsentwicklung behandelt. Mit dem Einfluß der Gefügeausbildung der Hydratationsprodukte auf die Konsistenz des Zementleims befassen sich nur wenige Arbeiten. Aus den Veröffentlichungen von W. Lieber [2, 3], den Untersuchungen von W. Lieber und W. Richartz [8] sowie aus den Erfahrungen der Praxis geht hervor, daß schon mit Zusätzen von einigen zehntel Prozent, bezogen auf den Zement, das Erstarren und Erhärten in außerordentlich starkem Maß verändert werden kann. Die näheren Zusammenhänge, insbesondere die Ursache der Wirkung, der Einfluß der Zementeigenschaften und der Einfluß der Temperatur, sind jedoch noch nicht bekannt.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sollten Aufschluß geben über den Einfluß der Zusatzmittelart und -menge auf das Erstarrungsverhalten und die Verträglichkeit von bestimmten Zusatzmitteln mit Zementen unterschiedlicher Zusammensetzung. Darüber hinaus war auch das Erstarrungsverhalten verschiedener Zemente mit und ohne Zusatzmittel bei höheren Temperaturen von großem technischen Interesse.

Die Untersuchungen wurden wesentlich gefördert durch finanzielle Mittel des Bundeswirtschaftsministeriums, die über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen AIF zur Verfügung gestellt wurden. Für diese Unterstützung sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Zemente

Für die Untersuchungen wurden zunächst technische, im Zementwerk hergestellte Portlandzemente mit unterschiedlicher Zusammensetzung herangezogen. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß das Erstarrungsverhalten von Zementen ohne und mit Zusatzmitteln sowohl von der Phasenzusammensetzung des Klinkers als auch in starkem Maße durch die Art des Sulfatträgers im Zement beeinflußt wird. Daher wurden aus zwei technischen Zementklinkern A und G mit unterschiedlicher Zusammensetzung sowie aus natürlichem Anhydrit und natürlichem Gipsstein Portlandzemente hergestellt, die alle die gleiche Mahlfineinheit entsprechend $O_{sp} = 4000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ hatten und den gleichen Gesamt- SO_3 -Gehalt von 3,5 Gew.-% aufwiesen, das SO_3 aber in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Sulfatträger enthielten.

Bei der Herstellung von Zementen im Zementwerk wird der als Gipsstein zugesetzte Sulfatanteil während des Mahlens teilweise oder vollständig zu Halbhydrat entwässert. Die Sulfatträger bestehen daher in technischen Zementen insbesondere mit höherer Mahlfineinheit meistens aus natürlichem Anhydrit CaSO_4 und Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Die im Labor aus den technischen Klinkern A und G hergestellten Portlandzemente wurden diesbezüglich den technischen Zementen angepaßt. Sie enthielten nach entsprechender Feinmahlung und Zumischung keinen Gips. Das Sulfat lag in den verschiedenen Zementen aus Klinker A oder G in jeweils folgenden Mischungsverhältnissen von natürlichem Anhydrit und Halbhydrat vor:

90/10; 70/30; 60/40; 40/60; 20/80; 0/100

Die Reaktionsfähigkeit des Sulfats der Zemente aus Klinker A und G variierte infolgedessen deutlich. Bei überwiegendem Anhydritanteil des Sulfatträgers ist die Reaktionsfähigkeit relativ gering. Sie wird mit zunehmendem Halbhydratanteil erhöht.

Aber auch die Klinker unterschieden sich aufgrund ihrer Zusammensetzung in ihrer Reaktionsfähigkeit. Dies geht aus Tafel 1 hervor, die außer der chemischen Zusammensetzung die nach R. H. Bogue [14] berechnete Phasenzusammensetzung und den Sulfatisierungsgrad der Alkalien von Klinker A und G wiedergibt. Außer-

Tafel 1 Zusammensetzung der für die Herstellung verschiedener Zemente verwendeten Klinker und Sulfatträger; Angaben in Gew.-%, glühverlustfrei

	Klinker A	Klinker G	natürlicher Anhydrit	Gips- stein
SiO ₂	22,12	22,90	0,30	1,10
Al ₂ O ₃	5,18	4,07	0,40	0,40
TiO ₂	0,25	0,22	0,0	0,0
P ₂ O ₅	0,11	0,08	0,0	0,0
Fe ₂ O ₃	1,35	1,65	0,0	0,14
Mn ₂ O ₃	0,05	0,03	0,0	0,01
CaO	68,69	68,11	40,80	41,45
MgO	0,54	0,96	0,49	1,48
SO ₃	0,64	0,90	57,65	54,80
K ₂ O	0,79	0,74	0,0	0,0
Na ₂ O	0,43	0,27		
Na ₂ O-Äquiv.	0,95	0,76		
(Glühverlust)	(0,32)	(0,66)	(1,02)	(21,32)
C ₃ S	72	69		
C ₂ S	9	14		
C ₃ A	12,3	8,7		
C ₄ AF	4,3	5,1		
Sulfatisierungs- grad der Alkalien	50 %	92 %		

dem ist die chemische Zusammensetzung des natürlichen Anhydrits und des für die Halbhydratherstellung verwendeten Gipssteins angegeben.

Der Gehalt an Tricalciumaluminat C₃A beträgt in Klinker A 12,3 Gew.-% und ist damit deutlich höher als der von Klinker G mit 8,7 Gew.-%. Außerdem sind die Alkalien von Klinker A zu 50 % als Sulfat gebunden und zur Hälfte in das C₃A eingebaut, wie sich aus dem in der letzten Zeile von Tafel 1 angegebenen Sulfatisierungsgrad der Alkalien erkennen läßt. Klinker G hat einen Sulfatisierungsgrad der Alkalien von 92 %, d. h. es sind nur 8 % der Alkalien im C₃A gebunden. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Hydratationsgeschwindigkeit von C₃A durch Einbau von Alkalien in das Kristallgitter deutlich gesteigert wird [15 bis 17]. Infolgedessen kann man erwarten, daß Klinker A sowohl durch den höheren C₃A-Gehalt als auch durch die höhere Reaktionsfähigkeit dieses C₃A schneller mit Wasser reagiert als das C₃A von Klinker G. Zemente aus Klinker A werden infolgedessen ein anderes Erstarrungsverhalten zeigen als Zemente aus Klinker G.

Alle Zemente wurden jeweils unmittelbar vor den Untersuchungen frisch hergestellt. Dadurch wurde verhindert, daß sie durch Lagerung in ihrer Reaktionsfähigkeit und damit ggf. auch in ihrem Erstarrungsverhalten verändert wurden.

2.2 Zusätze

Als erstarrungsverzögernde Zusätze wurden keine handelsüblichen Verzögerer verwendet, weil diese häufig aus mehreren Komponenten bestehen, so daß der Einfluß auf das Erstarren nicht eindeutig der wirksamen Komponente hätte zugeordnet werden können. Als Zusätze wurden in erster Linie solche Stoffe ausgewählt, die die wirksamen verzögernden Komponenten von handelsüblichen Verzögerern sind oder deren Wirkung auf den Hydratationsverlauf und das Erstarrungsverhalten im Schrifttum z.T. widersprüchlich beschrieben wurden. Folgende Zusätze wurden für die Untersuchungen verwendet:

Organische Stoffe:

Zucker und zuckerähnliche Stoffe, z. B. Gluconate,
Ligninsulfonsäure und deren Salze, z. B. Ligninsulfonate,
Hydroxylierte Carbonsäuren, z. B. Zitronensäure und Weinsäure,
und deren Salze,

Anorganische Stoffe:

Phosphate
Silicofluoride
Borsäure und deren Salze

Jeder Zusatz wurde bei den Untersuchungen in einer bestimmten, auf das Zementgewicht bezogenen Menge im Anmachwasser gelöst.

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß die Dosierung der Zusätze mit dem Anmachwasser erfolgen muß, damit sie ihre Wirkung in vollem Maß entfalten können. Werden Zusatzmittel nach dem Anmachen und Mischen des Zements oder Betons zugesetzt, so bleiben sie nahezu wirkungslos, weil die für das Erstarren des Zements wesentlichen Reaktionen schon weitgehend abgelaufen sind.

3. Ergebnisse

3.1 Einfluß von Zusätzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit von C_3A und Sulfatträgern

An der ersten, für das Erstarren wesentlichen Reaktion nehmen nur die besonders reaktionsfähigen Phasen des Zements teil, und zwar das Tricalciumaluminat C_3A und das als Erstarrungsregler zugesetzte Calciumsulfat $CaSO_4$. Der Alit C_3S , die Hauptkomponente des Zementklinkers, ist trotz seiner hohen Reaktionsfähigkeit in erster Linie für die Festigkeitsentwicklung des Zements verantwortlich. Für das Ansteifen und Erstarren hat er nur sekundäre Bedeutung.

Belit β - C_2S und Aluminatferrit C_4AF sind die Phasen des Zementklinkers mit der geringsten Reaktionsfähigkeit. Sie spielen weder für das Erstarren noch für die Anfangsfestigkeit eine wesentliche Rolle.

Die bei weitem höchste Reaktionsfähigkeit der Klinkerphasen hat das Tricalciumaluminat C_3A , das unmittelbar nach der Wasserzugabe zum Zement mit dem bei der Zementmahlung im Werk zugesetzten Calciumsulfat reagiert. C_3A und die Sulfatträger sind daher in erster Linie für das Erstarren verantwortlich. Die Reaktionsfähig-

keit des Sulfatträgers hängt von der Art ab, in der er im Zement enthalten ist.

Zusätze können in mehr oder weniger starkem Maß die Reaktionsgeschwindigkeit des C_3A und die Lösungsgeschwindigkeit der Sulfatträger verändern und dadurch das Erstarren des Zements deutlich beeinflussen.

3.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit von C_3A

Bild 1 gibt den röntgenographisch ermittelten Reaktionsverlauf des C_3A bei der Hydratation eines Portlandzements aus dem reaktionsfreudigen Klinker A ohne und mit Zusätzen wieder. Daraus ist zu erkennen, daß innerhalb der ersten 10 bis 15 Minuten nach dem Anmachen des zusatzfreien Zements der C_3A -Gehalt von 12,3 auf 10,9 Gew.-%, also um 1,4 Gew.-%, abnahm. Nach dieser ersten Reaktion fand während mehrerer Stunden, der sogenannten Ruheperiode, kein C_3A -Umsatz statt. Erst nach etwa 4 bis 6 Stunden setzte die Hydratation des C_3A erneut ein. Der Abbau des C_3A während des ersten Reaktionsschritts, im Bild mit ΔC_3A bezeichnet, kennzeichnet die Reaktionsfähigkeit des C_3A . Er kann bei technischen Zementen, die ohne Zusätze hydratisieren, zwischen 0,4 und 1,6 Gew.-% betragen. Nur in Extremfällen werden diese Werte über- bzw. unterschritten. Hydratisierte der gleiche Zement mit einem Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure, bezogen auf den Zementanteil, aber sonst unter

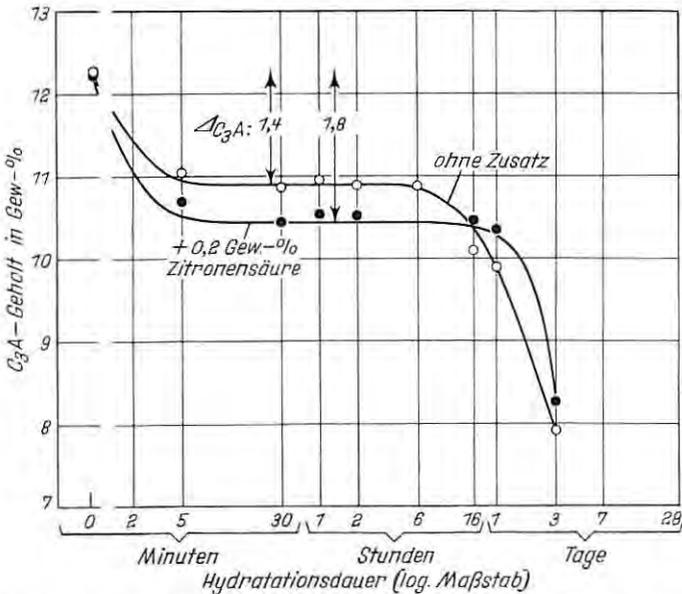


Bild 1 Änderung des C_3A -Gehalts bei der Hydratation eines Portlandzements ohne und mit Zusätzen; Zement aus Klinker A; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 60/40; w/z = 0,40; Hydratationstemperatur 20 °C

gleichen Bedingungen, so wurden im ersten Reaktionsschritt 1,8 Gew.-% C_3A umgesetzt; die Reaktionsfähigkeit wurde also durch den Zusatz deutlich erhöht. Außerdem wurde die Ruheperiode bis zu etwa 16 Stunden verlängert. Ein ähnlicher Hydratationsverlauf des C_3A wurde auch durch Zusatz von 0,2 Gew.-% Zucker hervorgerufen. Untersuchungen von J. Tinnea und J. F. Young [18] haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt.

Auch durch Zusätze von 0,1 bis 0,3 Gew.-% anderer Stoffe, die als wirksame Komponente in handelsüblichen Verzögerern enthalten sein können, wie z. B. Phosphate, Silicofluoride, Borsäure und Weinsäure, wurde stets eine Erhöhung des C_3A -Umsatzes (ΔC_3A) festgestellt.

Nach diesem Befund wäre zunächst von jedem der geprüften Zusätze ein erstarrungsbeschleunigender Einfluß zu erwarten. Daß Zusätze trotzdem das Erstarren des Zements deutlich zu verzögern vermögen, ist auf eine geänderte Gefügeentwicklung des hydratisierenden Zements zurückzuführen, wie in Abschnitt 3.5 noch näher erläutert wird.

3.1.2 Lösungsverhalten der Calciumsulfate

Auch die Lösungsgeschwindigkeit und die Löslichkeit der Calciumsulfate werden durch Zusätze verändert. Dies geht aus Bild 2 hervor. Dort ist die Änderung des SO_3 -Gehalts dargestellt, der sich in Abhängigkeit von der Zeit einstellt, wenn feingemahlener natürlicher Gipsstein oder natürlicher Anhydrit (Tafel 1) mit einer spezifischen Oberfläche von $7500 \text{ cm}^2/\text{g}$ in Wasser von 20°C ohne und mit Zusatz von Zitronensäure gelöst wird. Die Konzentration der Zitronensäure

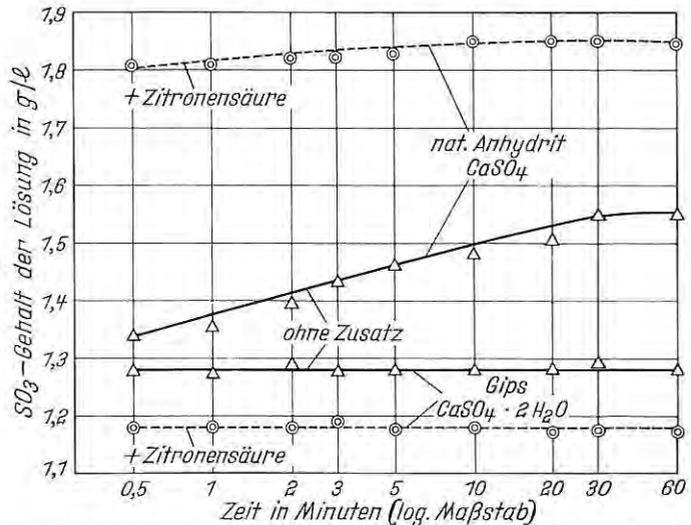


Bild 2 Lösungsverhalten von natürlichem Anhydrit und Gips bei 20°C ohne und mit Zusatz von Zitronensäure

in dieser Lösung war die gleiche, die auch bei den später zu erörternden Erstarrungsprüfungen in der Porenlösung des Zementleims vorlag, wenn dem Anmachwasser 0,2 Gew.-% Zitronensäure, bezogen auf den Zement, zugesetzt wurden. Aus der Darstellung geht hervor, daß Gips auch ohne Zusatz sehr schnell in Lösung geht, denn schon nach $\frac{1}{2}$ Minute hatte sich in der Lösung der maximale mögliche SO_3 -Gehalt von fast 1,3 g/l eingestellt, der auch mit zunehmender Lösungsdauer bis zu 60 Minuten nicht erhöht wurde. Durch einen Zusatz von Zitronensäure wurde die SO_3 -Konzentration der Lösung nur um etwa 0,1 g SO_3 /l vermindert, die Lösungsgeschwindigkeit wird praktisch nicht verändert.

Ein anderes Lösungsverhalten zeigte natürlicher Anhydrit. Seine Lösungsgeschwindigkeit ist ohne Zusatz geringer als von Gips, denn von Reaktionsbeginn an nahm die gelöste SO_3 -Menge stetig zu und erreichte erst zwischen 30 und 60 Minuten den höchstmöglichen Wert von 1,55 g SO_3 /l. Durch Zusatz von Zitronensäure wurde die Löslichkeit von 1,55 auf 1,87 g SO_3 /l erhöht, d. i. eine Steigerung von etwa 20 %. Aber auch die Lösungsgeschwindigkeit nahm deutlich zu, denn der höchstmögliche SO_3 -Gehalt der Lösung wurde schon nach fast $\frac{1}{2}$ Minute erreicht.

Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ löst sich wesentlich schneller und in größeren Mengen als Anhydrit und Gips. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Halbhydrat wurde nicht über den SO_3 -Gehalt der Lösung in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt, sondern röntgenographisch über die Abnahme des Halbhydratgehalts eines Portlandzements in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer. Die Ergebnisse sind in Bild 3 dargestellt. Der Zement hatte im Ausgangszustand einen Gehalt an Halbhydrat von 5,3 Gew.-%. Unmittelbar nach dem Mischen mit Wasser nahm der Halbhydratgehalt der zusatzfreien Zementpaste in 5 Minuten auf fast Null ab. Das während dieser Zeit abgebaute Halbhydrat wurde zum Teil für die Bildung von Ettringit aus C_3A verbraucht. Für diese Reaktion bestand aber ein Überangebot an SO_3 , so daß sich aus der Porenlösung während der ersten 30 Minuten etwa 2 Gew.-% Sekundärgips bildete, der mit zunehmender Hydrationsdauer unter weiterer Ettringitbildung wieder verbraucht wurde. Durch Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure, bezogen auf den Zement, wurde unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich vermindert, wie aus dem Verlauf der gestrichelten Kurven von Bild 3 zu erkennen ist. Nach 5 Minuten war der Halbhydratgehalt im Gegensatz zur zusatzfreien Zementpaste auf nur 3 Gew.-% und nach 30 Minuten auf nur etwa 1 Gew.-% abgesunken. Außerdem wurde durch Zitronensäure die Bildung von Sekundärgips verzögert und die Menge an Sekundärgips deutlich vermindert. F. Massazza und U. Costa berichteten [19], daß auch bei der Hydratation von C_3A -Gips-Gemischen durch andere Zusätze, wie z. B. Na-Ligninsulfonat, die Löslichkeit von Calciumsulfat vermindert wurde.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsfähigkeit der für das Erstarren des Zements verantwortlichen Phasen C_3A und der Sulfat-träger durch Zusätze deutlich verändert werden kann. Infolgedessen kann auch das Erstarrungsverhalten durch Zusätze verändert, ggf. nachteilig beeinflusst werden. Um diese Zusammenhänge näher erläutern zu können, wird zunächst der Einfluß der Zementzusam-

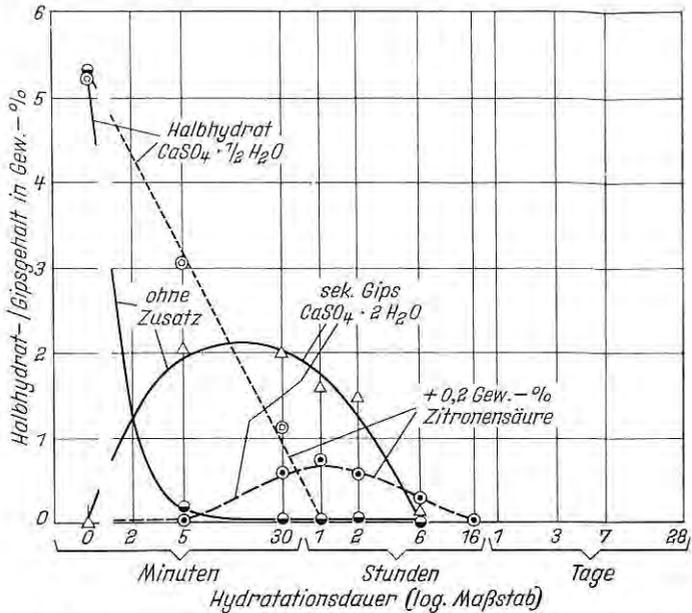


Bild 3 Abbau von Halbhydrat und Bildung von Sekundärgips bei der Hydratation eines Portlandzements ohne und mit Zusatz von Zitronensäure; w/z = 0,40; Hydratationstemperatur 20 °C

mensetzung, insbesondere des Mischungsverhältnisses der Sulfatträger, auf Gefügeentwicklung und Erstarren ohne Zusatz erörtert.

3.2 Erstarren von Zement ohne Zusatz

Um den Erstarrungsbeginn möglichst lange zu verzögern, muß das Sulfatangebot bei Hydratationsbeginn durch Verwendung des geeigneten Sulfatträgers gerade so bemessen sein, daß mit dem hydratisierenden C₃A-Anteil des Zements ausschließlich Ettringit entsteht. Ist das Sulfatangebot zu hoch oder zu niedrig, so kann es auch bei der Hydratation von Zementen ohne Zusatz zu Erstarrungsstörungen kommen, wie frühere Untersuchungen [15 bis 17] gezeigt haben.

Dieser Zusammenhang ist in Bild 4 dargestellt. Es gibt den Erstarrungsbeginn von verschiedenen Portlandzementen wieder, die aus zwei Klinkerproben I und II hergestellt wurden mit jeweils verschiedenen Mischungsverhältnissen der Sulfatträger. Das Erstarren wurde mit dem Penetrometer [20] am Zementleim mit konstantem w/z-Wert von 0,28 geprüft. Die mit „Erstarrungsbeginn“ bezeichneten Werte geben die Zeit an, nach der dieser Zementleim die Konsistenz erreicht hat, die bei Prüfung nach DIN 1164 Blatt 5 den Beginn des Erstarrens kennzeichnet. Der Klinker II hat einen C₃A-Gehalt von 8,5 Gew.-%. Dieses C₃A hatte eine relativ hohe Reaktionsfähig-

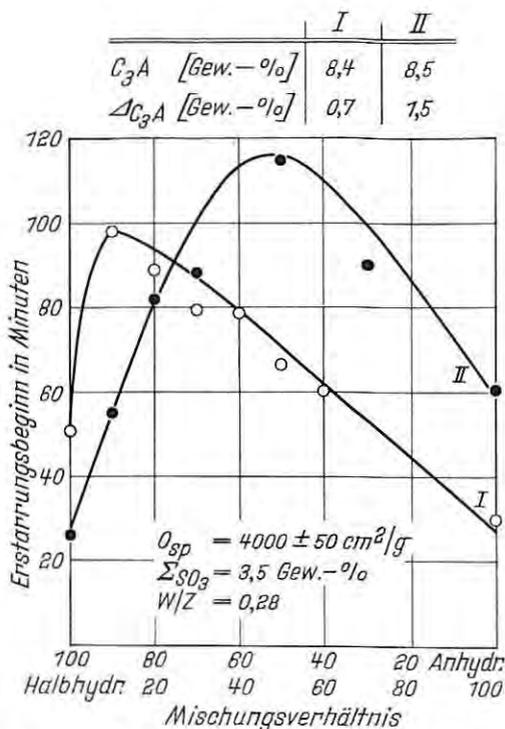


Bild 4 Erstarren von Portlandzementen aus Klinkern mit unterschiedlicher Reaktionsfähigkeit des C_3A (ΔC_3A) und mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von natürlichem Anhydrit $CaSO_4$ und Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ als Erstarrungsregler

keit ΔC_3A , denn bei der Hydratation wurden innerhalb von 10 bis 15 Minuten 1,5 Gew.-% C_3A umgesetzt.

Klinker I hatte zwar den gleichen C_3A -Gehalt (8,4 Gew.-%), das C_3A hatte jedoch eine deutlich geringere Reaktionsfähigkeit ΔC_3A , denn im ersten Reaktionsschritt wurde nur etwa 0,7 Gew.-% C_3A abgebaut. Alle Zemente hatten die gleiche Mahlfineinheit entsprechend einer spezifischen Oberfläche von $4000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$. Der Gesamt- SO_3 -Gehalt von jedem Zement betrug einheitlich 3,5 Gew.-%. Der SO_3 -Gehalt wurde entweder durch Zumischen des reaktionsträgeren natürlichen Anhydrits zum Klinker oder des wesentlich reaktionsfreudigeren Halbhydrats oder aber in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen dieser Sulfatträger eingestellt. Da der w/z -Wert bei allen Erstarrungsprüfungen mit einem Penetrometer einheitlich 0,28 betrug und die Prüfungen einheitlich bei $20^\circ C$ durchgeführt wurden, geben die Meßergebnisse ausschließlich den Einfluß der Art des Sulfatträgers auf den Erstarrungsbeginn wieder.

Aus dem Kurvenverlauf II ist zu erkennen, daß der Zement mit dem reaktiveren C_3A , der als Sulfatträger nur den relativ reaktionsträgeren natürlichen Anhydrit enthielt, schon nach knapp 30 Minuten zu er-

starren begann. Die in Bild 5 wiedergegebene rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahme dieses Zements nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten zeigt, daß in dieser Probe zwar Ettringit in sehr feinteiliger Form unmittelbar auf der Oberfläche der Zementkörner entstanden war, daß sich aber außerdem ein deutlicher Anteil an Monosulfat in Form relativ großer tafelförmiger Kristalle zwischen den Zementkörnern gebildet hatte. Die Bildung dieser Phase in kartenhausähnlicher Anordnung ist für das vorzeitige Erstarren verantwortlich, weil eine geringe Menge ausreicht, um Brückenbildung zwischen Zementkörnern hervorzurufen und dadurch eine entsprechende Steigerung der Konsistenz des Zementleims zu bewirken.



Bild 5 Tafeliges Monosulfat und noppenförmiger Ettringit im Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten; Portlandzement aus Klinker II; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 100/0; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

Wurde der Anhydritanteil in den Zementen aus Klinker II schrittweise durch Halbhydrat ersetzt, so nahm der Monosulfatanteil im Porenraum zwischen den Körnern des Zementleims ab und damit die erstarrungsverzögernde Wirkung des Calciumsulfatgemisches zunächst zu (Kurve II in Bild 4).

Bei einem Verhältnis Anhydrit/Halbhydrat von 50/50 lag der Erstarrungsbeginn bei etwa 120 Minuten. Dieses Mischungsverhältnis bewirkte also das Optimum der Erstarrungsverzögerung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der bei Hydrationsbeginn umgesetzte C_3A -Anteil und die in Lösung gehende Sulfatmenge optimal aufeinander abgestimmt waren, so daß sich nur noppenförmiger Ettringit als Hydrationsprodukt bildete. Dieser Ettringit entstand, wie in der Gefügeaufnahme von Bild 6 zu erkennen ist, ausschließlich in ge-



Bild 6 Noppenförmiger Ettringit im Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten; Portlandzement aus Klinker II, Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 50/50; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

ringer Partikelgröße unmittelbar auf der Oberfläche der Zementkörner und im Gegensatz zum Monosulfat von Bild 5 nicht in den Zwischenräumen, so daß trotz des gleichen Hydratationsgrades der Zementleim plastisch blieb und nicht vorzeitig erstarrte.

Wurde der Halbhydratanteil noch weiter auf Kosten von natürlichem Anhydrit erhöht, so setzte das Erstarren wieder früher ein. Das ist darauf zurückzuführen, daß das für die Ettringitbildung benötigte Sulfatangebot zu hoch war. Folglich wurde mit zunehmendem Halbhydratgehalt des Zements bei der Anfangshydratation in steigendem Maße Sekundärgips in Form relativ großer Leisten gebildet, der den Erstarrungsbeginn stetig verkürzte (Kurve II in Bild 4). Das entsprechende Gefüge von Bild 7 zeigt, daß sich die Kristalle des Sekundärgipses in großer Zahl in den Zwischenräumen zwischen den Zementkörnern bildeten und dadurch Brückenbildung und vorzeitiges Erstarren hervorriefen.

Bei der Hydratation von Zementen, die aus dem Klinker I mit einem praktisch gleichen C_3A -Gehalt von 8,4 Gew.-%, aber einem reaktionsträgeren C_3A entsprechend $\Delta C_3A = 0,7$ hergestellt worden waren, wurde eine in der Tendenz ähnliche Erstarrungscharakteristik festgestellt. Sie ist durch die Kurve I in Bild 4 dargestellt. Die optimale Erstarrungsverzögerung wurde in diesem Fall mit einem Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat von 90/10 erreicht, weil wegen der geringeren Reaktionsfähigkeit des C_3A ein geringeres Sulfatangebot in der Lösung durch den höheren Anhydritanteil bei Hydratationsbeginn ausreichte, um ausschließlich Ettringit zu bilden. Eine Steigerung des Halbhydratanteils auf Kosten von natürlichem Anhydrit führte zur Bildung von Sekundärgips und damit zu einer Verkürzung des Erstarrungsbeginns.

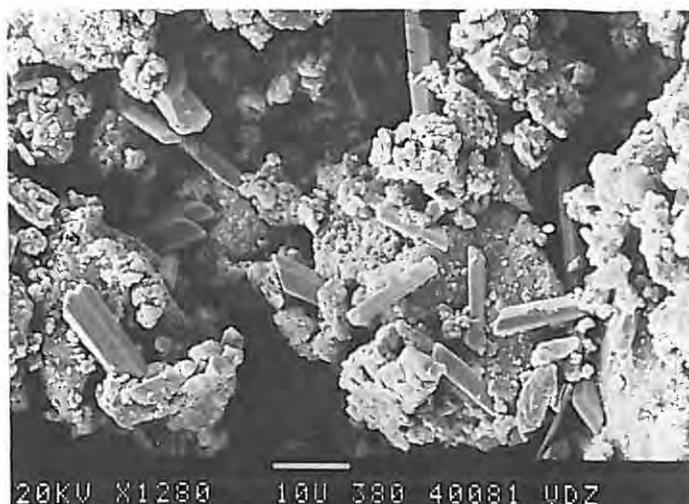


Bild 7 Leistenförmiger Sekundärgips und noppenförmiger Ettringit im Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten; Portlandzement aus Klinker II; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 0/100; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

3.3 Erstarren von Zementen nach Zusatz organischer oder anorganischer Stoffe

3.3.1 Einfluß der Zementzusammensetzung

Die Ergebnisse von Abschnitt 3.2 zeigen, daß das Erstarren des Zements ohne Zusatz in starkem Maße von der Art der Sulfatträger abhängig ist. Dieser Einfluß der Sulfatträger wirkt sich noch wesentlich stärker aus, wenn die Hydratation in Gegenwart von Zusätzen abläuft. Dies geht aus den folgenden Untersuchungen hervor (Bilder 8 und 9), die im Einklang mit Ergebnissen von C. Coulon [21] stehen.

Sechs Portlandzemente, die aus dem reaktionsfreudigeren Klinker A mit verschiedenen Anteilen von natürlichem Anhydrit und Halbhydrat, aber gleichem Gesamt- SO_3 -Gehalt hergestellt wurden, zeigten ohne Zusatz das in Bild 8 dargestellte Erstarrungsverhalten, das dem der Zemente aus Klinker II von Bild 4 ähnlich ist. Eine optimale Erstarrungsverzögerung wurde erreicht, wenn das Verhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 60/40 betrug. Hydratisierten diese Zemente jedoch nach Zusatz von 0,1 Gew.-% Zitronensäure, so wurde die Abhängigkeit des Erstarrungsbeginns vom Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat noch schärfer ausgeprägt, wie ein Vergleich der entsprechenden Kurven zeigt. Das Optimum der Erstarrungsverzögerung wurde durch 0,1 Gew.-% Zitronensäure erreicht, wenn das Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat 40/60 betrug. Die verzögernde Wirkung war jedoch nur gering, denn der Erstarrungsbeginn wurde durch 0,1 Gew.-% Zitronensäure nur von 130 auf 170 Minuten

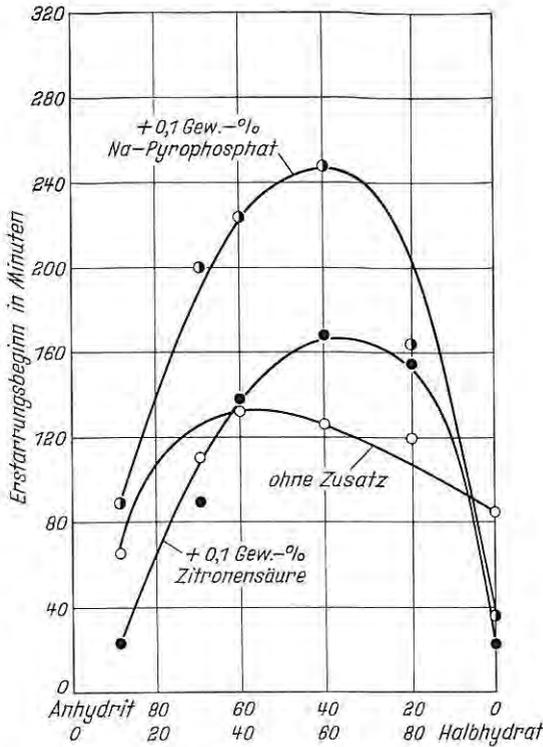


Bild 8 Einfluß von Na-Pyrophosphat und Zitronensäure auf das Erstarren von Portlandzementen aus Klinker A mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Anhydrit/Halbhydrat; Hydratationstemperatur 20 °C

verlängert. Mit Zusatz verschob sich außerdem das für optimale Verzögerung erforderliche Mischungsverhältnis der Sulfate zu höheren Halbhydratanteilen. Diese Verschiebung ist z. T. auf die durch Zitronensäure erhöhte Reaktionsfähigkeit des C_3A , im wesentlichen aber auf die Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit von Halbhydrat zurückzuführen. Dementsprechend muß das SO_3 -Angebot in der Lösung durch höheren Halbhydratanteil erhöht werden, um eine optimale Verzögerung zu erzielen. C. Coulon [21] stellte einen ähnlichen Zusammenhang zwischen dem SO_3 -Gehalt der Lösung und dem Erstarrungsverhalten des Zements nach Zusatz von Ligninsulfonat fest.

Wurden den gleichen sechs Zementen jeweils 0,1 Gew.-% Na-Pyrophosphat bezogen auf das Zementgewicht zugesetzt, so setzte das Erstarren aller Zemente mit Anhydrit/Halbhydrat-Mischungsverhältnissen von 90/10 bis 20/80 später ein. Der verzögernde Einfluß wirkte sich wiederum besonders deutlich auf den Zement mit dem Anhydrit/Halbhydrat-Verhältnis 40/60 aus. Während durch 0,1 Gew.-% Zitronensäure dieser Zement nur um etwa 40 Minuten ver-

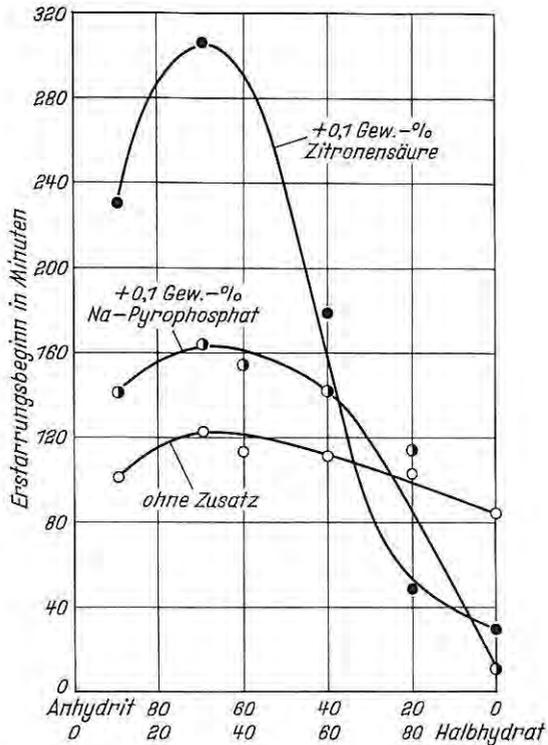


Bild 9 Einfluß von Na-Pyrophosphat und Zitronensäure auf das Erstarren von Portlandzementen aus Klinker G mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Anhydrit/Halbhydrat; Hydratationstemperatur 20 °C

zögert werden konnte, wurde durch 0,1 Gew.-% Na-Pyrophosphat der Erstarrungsbeginn um 130 Minuten auf 250 Minuten verlängert. Na-Pyrophosphat wirkte also auf die Zemente aus Klinker A, die die Sulfatträger im Verhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 40/60 bzw. 60/40 enthielten, stärker verzögernd als die gleiche Menge Zitronensäure.

Die Wirkung der Zusätze auf das Erstarren der Zemente aus dem reaktionsträgeren Klinker G ist in Bild 9 dargestellt. Die sechs Zemente wiesen ohne Zusatz eine ähnliche Abhängigkeit des Erstarrungsbeginns vom Mischungsverhältnis der Sulfatträger auf wie die Zemente aus Klinker A (Bild 8). Das Optimum der Erstarrungsverzögerung war jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, wie aus dem flacheren Verlauf der entsprechenden Kurve zu erkennen ist. Ohne Zusatz wurde die optimale Erstarrungsverzögerung erreicht, wenn das Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 70/30 war. Ein Zusatz von 0,1 Gew.-% Zitronensäure verzögerte das Erstarren der anhydritreichen Zemente deutlich, die halbhydratreichen Zemente erstarrten demgegenüber schon nach 35 bis 50 Minuten, also wesentlich schneller als die gleichen Zemente ohne Zusatz.

Bei optimaler Abstimmung der Sulfatträger (Anhydrit/Halbhydrat = 70/30) wurde jedoch der Erstarrungsbeginn von 120 auf über 300 Minuten verzögert. Der Zusatz von 0,1 Gew.-% Zitronensäure wirkte also auf den im Sulfatanteil optimierten Zement aus Klinker G (Bild 9) stark verzögernd, auf den entsprechenden Zement aus Klinker A (Bild 8) aber nur mäßig verzögernd.

Eine umgekehrte Wirkung hatte Na-Pyrophosphat. Ein Zusatz von 0,1 Gew.-% verzögerte den Erstarrungsbeginn des aus Klinker G hergestellten Zements mit optimierten Anteilen der Sulfatträger nur geringfügig von 120 auf 160 Minuten (Bild 9). Der Erstarrungsbeginn des Zements aus Klinker A mit optimierten Sulfatträgeranteilen (Bild 8) wurde dagegen durch 0,1 Gew.-% Na-Pyrophosphat deutlich von 120 auf 250 Minuten verzögert.

Aus dem Vergleich der in den Bildern 8 und 9 dargestellten Untersuchungsergebnisse geht hervor, daß die Wirkung von Zusätzen auf das Erstarrungsverhalten von Portlandzementen sowohl vom Mischungsverhältnis der Sulfatträger als auch von der Zusammensetzung des Klinkers abhängt. Aus diesem Grunde darf man von einem Zusatzmittel, das sich in der Praxis zur Verzögerung eines bestimmten Zements bewährt hat, nicht vorbehaltlos die gleiche Wirkung auf Zemente mit anderer Zusammensetzung erwarten. Die Verträglichkeit eines Zusatzmittels mit dem vorgesehenen Zement muß daher in jedem Einzelfall entsprechend der vorläufigen Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton), Fassung 1983, [1] ermittelt werden.

3.3.2 *Einfluß der Art und Menge des Zusatzes*

Die verzögernde Wirkung, die ein Zusatz auf einen bestimmten Zement ausübt, gilt nur in seltenen Fällen auch für andere Zusätze. Art und Menge eines Zusatzes müssen deshalb zur Erzielung der gewünschten Verzögerung auf die Zusammensetzung des Zements abgestimmt werden. Dies geht aus Untersuchungen hervor, deren Ergebnisse in den Bildern 10 bis 12 dargestellt sind. In Bild 10 ist zunächst das Erstarrungsverhalten der sechs Portlandzemente aus Klinker A ohne und mit verschiedenen Zusätzen wiedergegeben. Daraus ist erneut zu erkennen, daß der Einfluß von Zusätzen (Zucker, Zitronensäure und Borsäure) auf das Erstarren in starkem Maß vom Mischungsverhältnis der Sulfatträger abhängt. Außerdem zeigt Bild 10 deutlich, daß die verschiedenen Zusätze auf das Erstarren eines bestimmten Zements mit definierter Zusammensetzung sehr unterschiedlich einwirkten. Der Zusatz von 0,2 Gew.-% Zucker oder Zitronensäure wirkte z. B. auf den Zement mit Anhydrit/Halbhydrat = 90/10 erstarrungsbeschleunigend (Erstarrungsbeginn 35 bzw. 5 Minuten), ein Borsäurezusatz von 0,5 Gew.-% verzögerte dagegen den Erstarrungsbeginn des gleichen Zements von 60 auf 140 Minuten. Das Erstarren des Zements mit Anhydrit/Halbhydrat = 60/40 wurde durch Borsäure- oder Zitronensäurezusatz deutlich von 130 auf 275 bzw. 240 Minuten verzögert, Zucker verkürzte dagegen das Erstarren des gleichen Zements von 130 auf 90 Minuten. Auf die beiden Zemente, deren Sulfatträger aus mindestens 80 % Halbhydrat bestand, wirkte Zucker sehr stark verzögernd (Erstarrungsbeginn

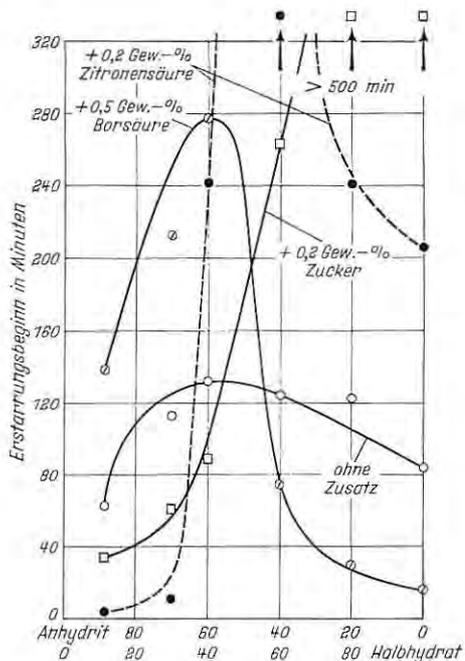


Bild 10
Einfluß von Borsäure, Zitronensäure und Zucker auf das Erstarren von Portlandzementen aus Klinker A mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Anhydrit/Halbhydrat; Hydratationstemperatur 20 °C

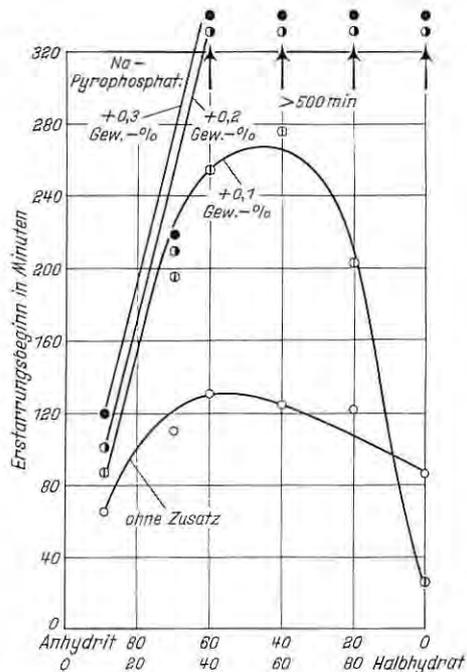


Bild 11
Einfluß der Zusatzmenge (Na-Pyrophosphat) auf das Erstarren von Portlandzementen aus Klinker A mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Anhydrit/Halbhydrat; Hydratationstemperatur 20 °C, Verlängerung des Erstarrungsbeginns mit steigender Zusatzmenge

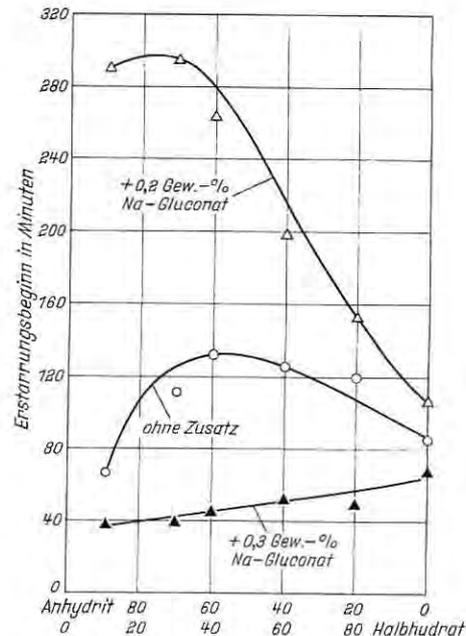


Bild 12
Einfluß der Zusatzmenge (Na-Gluconat) auf das Erstarren von Portlandzementen aus Klinker A mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Anhydrit/Halbhydrat; Hydratationstemperatur 20 °C, Umschlagen des Erstarrungsbeginns mit steigender Zusatzmenge

> 500 Minuten), Zitronensäure noch deutlich verzögernd (240 bzw. 205 Minuten), Borsäure dagegen deutlich beschleunigend (30 bzw. 18 Minuten).

Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die erstarrungsverzögernde Wirkung eines Zusatzes in sehr starkem Maß von der Art des Sulfatträgers im Zement abhängt und daß dieser Zusammenhang je nach Art des Zusatzes verschieden ist. Einige Zusätze wirken dabei erst dann erstarrungsverzögernd, wenn das Sulfatangebot den für den zusatzfreien Zement optimalen Wert wesentlich überschreitet. Bei einem Zement mit optimiertem Sulfatträger kann dann sogar Umschlagen auftreten, d. h. der Zusatz kann bei diesem Zement schnelles Erstarren hervorrufen. Es ist demnach erforderlich, die Art des Zusatzes auf den Zement abzustimmen.

Die Wirksamkeit und Verträglichkeit eines Zusatzes hängt aber nicht nur von der Art des Zusatzes, sondern auch von der Zusatzmenge ab. Häufig ruft eine Erhöhung der Zusatzmenge eine Steigerung der Verzögerungswirkung hervor. Ein Beispiel hierfür ist in Bild 11 für Na-Pyrophosphat wiedergegeben. 0,1 Gew.-% Na-Pyrophosphat verzögerte das Erstarren der Zemente aus Klinker A mit Anhydrit/Halbhydrat-Verhältnissen zwischen 70/30 und 20/80 von etwa 120 bis 130 Minuten auf 200 bis 270 Minuten. Durch Erhöhung der Zusatzmenge von 0,1 auf 0,2 Gew.-% wurde die Verzögerungswirkung auf die Zemente mit einem Halbhydratanteil größer als 40 % beträchtlich gesteigert, denn sie begannen alle frühestens nach 520 Minuten zu erstarren. Eine weitere Steigerung der Zusatzmenge auf 0,3 Gew.-% Na-Pyrophosphat bewirkte dagegen keine wesentliche Veränderung des Erstarrens mehr. Ein ähnlicher Einfluß der Zusatzmenge auf das Erstarren wurde auch mit Zucker oder Zitronensäure auf das Erstarren der Portlandzemente aus Klinker A mit verschiedenen Sulfatträgern festgestellt.

Eine Steigerung der Zusatzmenge kann aber auch statt der erwarteten stärker verzögernden Wirkung eine Beschleunigung des Erstarrens hervorrufen. Bild 12 zeigt dafür ein charakteristisches Beispiel. Das Erstarren aller sechs Zemente aus Klinker A mit unterschiedlichen Anteilen von Anhydrit und Halbhydrat wurde durch einen Zusatz von jeweils 0,2 Gew.-% Na-Gluconat – eine zuckerähnliche Verbindung – verzögert, jedoch in unterschiedlichem Maße. Bei den anhydritreichen Zementen (Anhydrit/Halbhydrat = 90/10 und 70/30) setzte der Erstarrungsbeginn nach etwa 300 Minuten ein, bei den halbhydratreichen Zementen (Anhydrit/Halbhydrat = 20/80 und 0/100) wurde dagegen nur eine geringfügige Verzögerung erzielt im Vergleich zum Erstarren ohne Zusatz. Wurde die Zusatzmenge von 0,2 auf 0,3 Gew.-% Na-Gluconat gesteigert, ergab sich keine Erstarrungsverzögerung mehr, sondern alle Zemente erstarrten schon nach 40 bis 70 Minuten, d. h. schneller als die Zemente ohne Zusatz oder mit der geringeren Zusatzmenge.

Ähnliche Einflüsse der Zusatzmenge auf das Erstarren zeigten sich auch bei anderen Zusätzen, z. B. bei Zucker oder Zitronensäure in Verbindung mit den Zementen aus Klinker G. Die Ursachen dieser verschiedenartigen Wirkung sind bisher noch nicht eindeutig geklärt. Erörterungen über den Einfluß von Zusätzen auf den Reaktionsmechanismus sind u. a. von H. N. Stein [22] und von V. S. Ramachandran [23] gegeben worden.

3.4 Einfluß von Zusätzen auf den Hydratationsverlauf und das Erstarren bei höheren Temperaturen

Einen wesentlichen Einfluß auf die Wirkung von Zusatzmitteln hat auch die Temperatur, da chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen im allgemeinen schneller ablaufen. Dies gilt auch für die Reaktion der Klinkerphasen des Zements, insbesondere des C_3A , mit dem Anmachwasser, jedoch nicht für die Calciumsulfate Anhydrit, Halbhydrat und Gips, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Infolgedessen ist damit zu rechnen, daß sich Hydratationsverlauf und Erstarren des Zements ohne und mit Zusätzen mit steigender Temperatur verändern.

3.4.1 Einfluß von Zusätzen auf die Hydratationsgeschwindigkeit von C_3A bei 35 °C

In Bild 13 ist die C_3A -Hydratation eines Portlandzements mit optimierter Zusammensetzung des Sulfatträgers bei 20 °C und bei 35 °C ohne Zusatz und mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure dargestellt. Die beiden voll ausgezeichneten Kurven geben den Reaktionsverlauf des C_3A ohne Zusatz, die gestrichelten Kurven mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure jeweils bei verschiedenen Temperaturen wieder. Aus der Darstellung geht folgendes hervor: In den ersten 5 bis 10 Minuten der Hydratation nahm bei 20 °C und ohne Zusatz der C_3A -Gehalt von 12,3 auf 10,9 Gew.-% ab, d. h. um 1,4

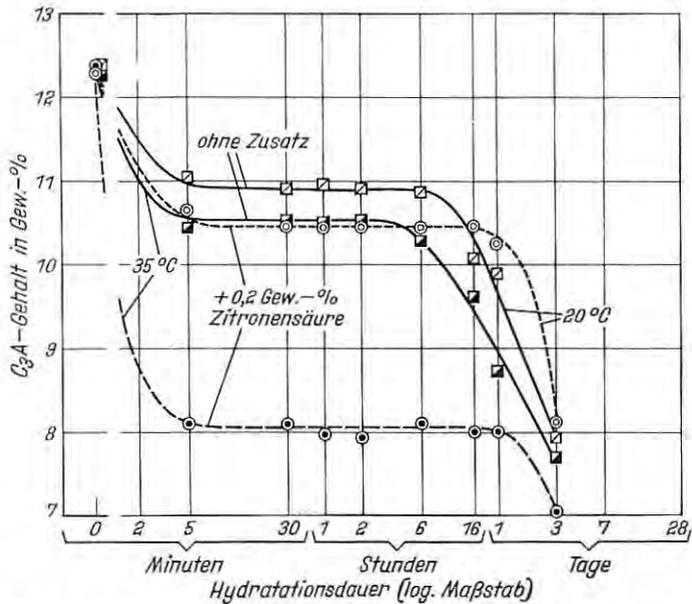


Bild 13 Änderung des C_3A -Gehalts bei der Hydratation eines Portlandzements aus Klinker A bei 20 und 35 °C ohne und mit Zusatz von Zitronensäure; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 60/40; w/z = 0,40

Gew.-%. Bei 35 °C erhöhte sich dieser anfängliche C₃A-Umsatz auf 1,8 Gew.-%. Praktisch die gleiche Erhöhung ergab sich bei 20 °C durch Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure. Der gleiche Zitronensäure-Zusatz bewirkte jedoch bei 35 °C eine Abnahme des C₃A-Gehalts von 12,3 auf rd. 8 Gew.-%, d. h. eine Zunahme des C₃A-Umsatzes auf 4,3 Gew.-%.

Die Ruheperiode war ohne Zusatz und bei 20 °C rd. 6 Stunden lang, sie verkürzte sich bei 35 °C auf 3 bis 4 Stunden. Mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure dauerte sie sowohl bei 20 °C als auch bei 35 °C rd. 1 Tag.

Auch mit anderen Zusatzmitteln wurde bei höheren Temperaturen eine deutliche Steigerung des C₃A-Umsatzes bei Hydratationsbeginn gemessen, jedoch nicht immer so ausgeprägt wie im dargestellten Beispiel.

3.4.2 Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Calciumsulfate

Während der C₃A-Umsatz mit steigender Temperatur zunimmt, wird die Löslichkeit der Calciumsulfate mit steigender Temperatur vermindert. Dies geht aus Bild 14 hervor, das den Temperatureinfluß auf den SO₃-Gehalt von Lösungen wiedergibt, die mit gemahlenem

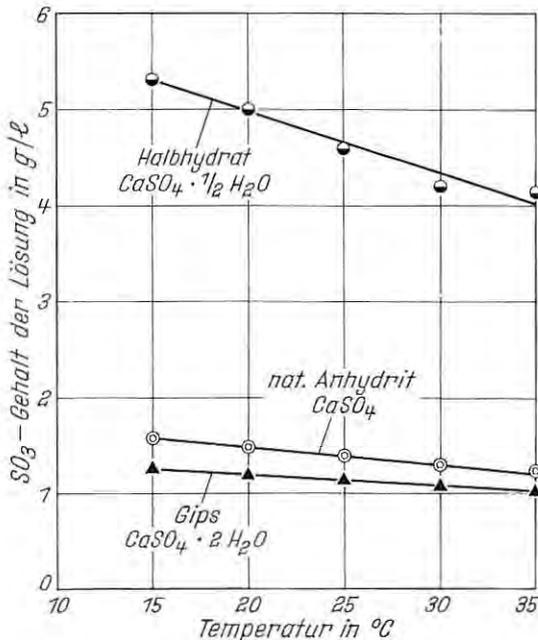


Bild 14 Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von natürlichem Anhydrit, Halbhydrat und Gips

natürlichen Gips oder Anhydritstein oder mit aus Gips hergestelltem Halbhydrat gesättigt wurden. Daraus ist zu ersehen, daß die Löslichkeit der verschiedenen Calciumsulfate im untersuchten Temperaturbereich bei 15 °C am höchsten ist und mit zunehmender Temperatur abfällt. Das Halbhydrat hat die höchste Löslichkeit von den Calciumsulfaten. Bei 15 °C werden 5,3 g SO₃/l gelöst, bei 35 °C noch etwa 4,0 g SO₃/l. Dies entspricht einer Verminderung des SO₃-Gehalts der Lösung von 25 %.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des C₃A und die Löslichkeit der Sulfatträger durch Temperaturerhöhung gegensinnig beeinflußt werden. Dieser Einfluß der Temperatur kann durch Zusatzmittel noch zusätzlich verschärft werden.

3.4.3 Einfluß von Zusätzen auf das Erstarren bei 35 °C

Bei höheren Temperaturen kann durch die veränderte Reaktivität des C₃A und der Sulfatträger die verzögernde Wirkung eines Zusatzmittels drastisch verändert werden. Dies ist u. a. in Bild 15 am Beispiel des Zitronensäure-Zusatzes dargestellt. Die Erstarrungs-

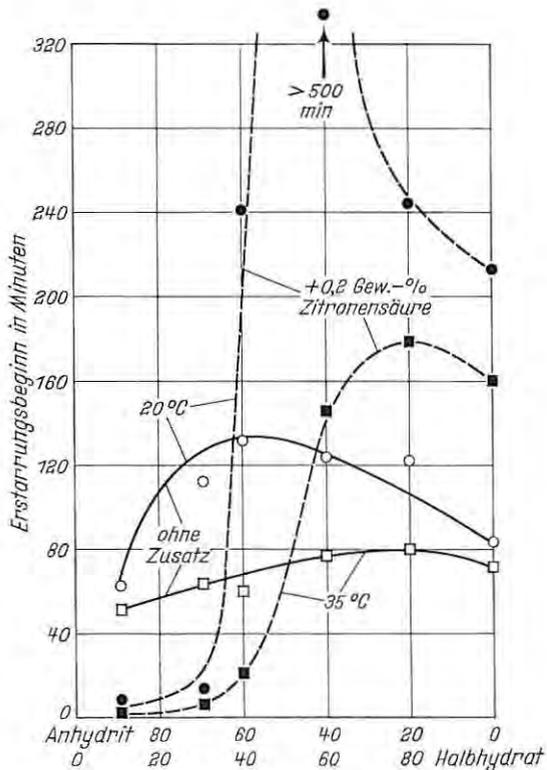


Bild 15 Einfluß von Zitronensäure auf das Erstarren von Portlandzementen aus Klinker A mit verschiedenen Mischungsverhältnissen Anhydrit/Halbhydrat bei 20 und 35 °C

kennwerte der sechs Portlandzemente aus Klinker A bei Hydratationstemperaturen von 20 °C und 35 °C sind durch die voll ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Daraus ist zunächst zu erkennen, daß bei 35 °C das Erstarren aller Zemente z. T. wesentlich früher einsetzte als bei 20 °C. Außerdem geht aus Bild 15 hervor, daß das Optimum des Mischungsverhältnisses der Sulfatträger bei 35 °C zu höheren Halbhydratanteilen (Anhydrit/Halbhydrat \approx 20/80) verschoben wurde und nicht mehr deutlich ausgeprägt ist. Diese Verschiebung ist, wie bereits in Abschnitt 3.3.1 erläutert, auf die verminderte Löslichkeit der Sulfatträger und den erhöhten C_3A -Umsatz bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

Mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure erstarrten die anhydritreicheren Zemente bei 20 °C sehr schnell (5 bis 10 Minuten), während sich der Erstarrungsbeginn des Zements mit Anhydrit/Halbhydrat 40/60 auf über 500 Minuten verzögerte. Hydratisierten die sechs Zemente mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure bei 35 °C, so ergab sich verzögertes Erstarren nur bei den Zementen, die das Sulfat zu mehr als 60 % als Halbhydrat enthielten. Die verzögernde Wirkung des Zusatzes wurde bei 35 °C deutlich vermindert, auch wenn Zusatzart und -menge sowie das Mischungsverhältnis der Sulfatträger aufeinander abgestimmt waren.

Diese Untersuchungsergebnisse verdeutlichen, daß der Einsatz von Erstarrungsverzögerern mit einem gewissen Risiko behaftet sein kann, wenn nicht alle Einflußgrößen berücksichtigt und aufeinander abgestimmt werden, wie nachfolgendes Beispiel zeigt.

Nach Bild 15 begann der Zement mit dem optimierten Mischungsverhältnis der Sulfatträger (Anhydrit/Halbhydrat = 60/40) nach 130 Minuten zu erstarren, wenn die Hydratation bei 20 °C ohne Zusatz abließ. Mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure verzögerte sich bei der gleichen Temperatur der Erstarrungsbeginn deutlich auf 240 Minuten. Hydratisierte der gleiche Zement mit dem gleichen Zusatz bei 35 °C, so erstarrte er schon nach 15 bis 20 Minuten. Der Erstarrungsverzögerer wurde durch seine Verwendung bei höherer Temperatur zum Erstarrungsbeschleuniger, obwohl der Zement optimal abgestimmt war, allerdings für eine Temperatur von 20 °C.

Auch bei den Portlandzementen aus Klinker G (Tafel 1) mit dem reaktionsträgeren C_3A bewirkten die Zusätze bei 35 °C ein anderes Erstarrungsverhalten als bei 20 °C.

Die Untersuchungen über den Einfluß von Zusätzen auf die Hydratationsreaktionen und auf das Erstarrungsverhalten bei höheren Temperaturen haben insgesamt folgendes ergeben: Durch Steigerung der Hydratationstemperatur wird der C_3A -Umsatz erhöht, der Abbau der Sulfatträger dagegen vermindert. Die Abhängigkeit des Erstarrungsbeginns vom Verhältnis der Sulfatträger wirkt sich bei höheren Temperaturen ohne Zusatz nur noch geringfügig aus. Zusätze, die bei einer Hydratationstemperatur von 20 °C auf Zemente mit definierter Zusammensetzung in deutlichem Maß erstarrungsverzögernd wirken, können bei höheren Temperaturen Umschlagen verursachen, d.h. zu schnellem Erstarren führen. Aus diesem Grunde muß vor dem Einsatz eines Erstarrungsverzögerers nicht nur die Verträglichkeit des Zusatzmittels mit dem Zement geprüft werden, sondern auch der Vorläufigen Richtlinie für Beton mit ver-

längerer Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton), März 1983, [1] entsprechend eine erweiterte Eignungsprüfung bei der zu erwartenden Temperatur des Frischbetons durchgeführt werden.

3.5 Gefügeentwicklung und Erstarren

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen lassen noch keine Aussagen über die ursächliche Wirkung der Zusätze zu. Wie die zahlreichen Erstarrungsprüfungen mit und ohne Zusätze gezeigt haben, können die Zusätze je nach Zusammensetzung des Zements und den herrschenden Bedingungen entweder das Erstarren deutlich verzögern, wirkungslos sein oder sogar das Erstarren wesentlich beschleunigen. Ursache ist im allgemeinen stets der Einfluß der Zusätze auf die Morphologie der Hydratationsprodukte, der, wie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen gezeigt haben, zu spezifischen Gefügeentwicklungen des Zementsteins führt. Bei normaler Hydratation des Zements mit optimiertem Sulfatträger und ohne Zusatz bildet sich nach dem Anmachen zunächst noppenförmiger Ettringit auf der Oberfläche der Zementkörner, wie in Bild 6 dargestellt. Während der Ruheperiode findet ein Längenwachstum des Ettringits durch Rekrystallisation statt, das zur Brückenbildung zwischen den Zementkörnern und infolgedessen zum Erstarren führt. Ein entsprechendes Gefüge nach der Hydratationsdauer von 6 Stunden ist in Bild 16 wiedergegeben. Bild 17 zeigt das Gefüge des Zementklinkers nach der gleichen Hydratationsdauer, jedoch mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zitronensäure, der das Erstarren des Ze-

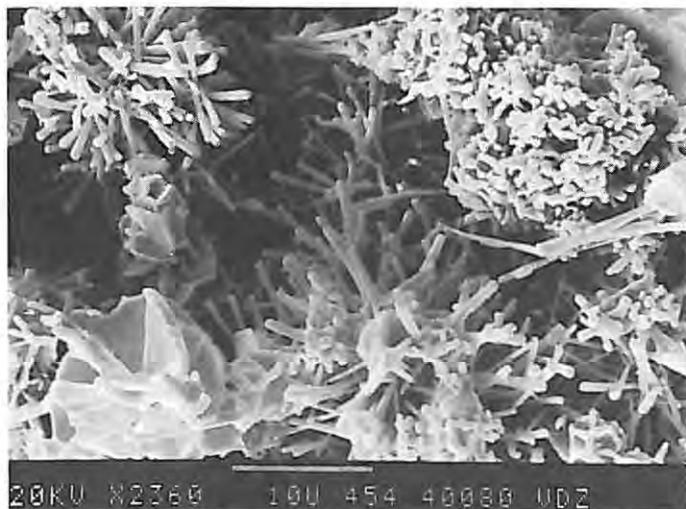


Bild 16 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydratationsdauer von 6 Stunden ohne Zusatz; Längenwachstum des Ettringits während der Ruheperiode führt zum Erstarren des Zements; Portlandzement aus Klinker A, Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 60/40; w/z = 0,40; REM-Aufnahme



Bild 17 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydratationsdauer von 6 Stunden mit Zusatz eines wirksamen Verzögerers; das Längenwachstum des Ettringits wird gehemmt, das Erstarren infolgedessen verzögert; Portlandzement aus Klinker A; Anhydrit/Halbhydrat = 40/60; Zusatz: 0,2 Gew.-% Zitronensäure; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

ments mit der angegebenen Zusammensetzung wirksam verzögerte. Im Vergleich zum Gefüge von Bild 16 ist aus Bild 17 eindeutig zu erkennen, daß unter dem Einfluß des Zusatzes das Längenwachstum des Ettringits stark gehemmt wurde. Dadurch wurde der Ettringit ausschließlich in kurzsäuligen Kristallen auf der Oberfläche der Zementkörner ausgebildet, so daß der Zementleim nach 6 Stunden noch nicht erstarrt war, denn die Länge dieser Ettringitkristalle reichte für eine Überbrückung der Poren nicht aus. Bei stärkerer Vergrößerung ließ sich im Rasterelektronenmikroskop eindeutig erkennen, daß der Ettringit unter dem Einfluß des Zusatzes in unterschiedlichen Partikelgrößen auf der Oberfläche der Zementkörner vorlag, und zwar einerseits als sehr feinteiliger noppenförmiger Ettringit und andererseits als kurzsäuliger, in die Breite gewachsener idiomorpher Ettringit. Die feinteiligen, noppenförmigen Ettringite sind in Auflösung begriffen und ermöglichen das Breitenwachstum der größeren idiomorphen Kristalle.

Ist ein Zusatz nicht nach Art und Menge auf die Zusammensetzung des Zements abgestimmt, so kann er, wie in Abschnitt 3.3.2, Bild 10, dargestellt, anstatt einer Erstarrungsverzögerung eine Beschleunigung des Erstarrens hervorrufen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Zusatz unter den herrschenden Bedingungen die Ettringitbildung durch erhöhten C_3A -Umsatz steigert und das Längenwachstum des Ettringits deutlich fördert. Bild 18 zeigt als Beispiel dafür das Gefüge eines Zementsteins nach einer Hydratationsdauer von 45 Minuten. Der Zusatz hat ein sehr schnelles und ausgeprägtes



Bild 18 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten mit einem für die Zusammensetzung des Zements ungeeigneten Zusatz; Ettringit mit ausgeprägtem Längenwachstum nach relativ kurzer Hydratation; Portlandzement aus Klinker A; Anhydrit/Halbhydrat = 90/10; Zusatz: 0,2 Gew.-% Zitronensäure; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

Längenwachstum des Ettringits bewirkt und folglich zu schnellem Erstarren geführt.

Der Vergleich der Gefügebilder 17 und 18 erklärt anschaulich die unterschiedliche Wirkung eines Zusatzmittels (Zitronensäure) auf Zemente mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Der Zement mit dem Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 40/60 (Bild 17) konnte durch den Zusatz aufgrund der spezifischen Gefügeentwicklung sehr deutlich verzögert werden. Für die Verzögerung des Zements mit dem Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 90/10 (Bild 18) war der gleiche Zusatz ungeeignet, weil er das Ettringitwachstum förderte und infolgedessen die Gefügeentwicklung deutlich veränderte.

Diese Untersuchungsergebnisse geben noch keinen Aufschluß darüber, auf welche Ursachen das verschiedenartige Wachstum des Ettringits unter dem Einfluß des gleichen Zusatzes zurückzuführen ist. Dafür sind umfangreiche Grundlagenuntersuchungen erforderlich, die den Rahmen dieser Untersuchungen überschreiten.

Zusätze können nicht nur das gerichtete Wachstum (Längen- oder Breitenwachstum) des Ettringits beeinflussen, sondern auch die Morphologie des bei der Hydratation von halbhydratreichen Zementen sich bildenden Sekundärgipses verändern. Dies geht aus dem Vergleich der Bilder 19 und 20 hervor. Bild 19 zeigt das Gefüge eines ohne Zusatz 45 Minuten hydratisierten Portlandzements mit relativ reaktionsträgem C₃A, dessen Sulfatträger aber ausschließlich aus



Bild 19 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydratationsdauer von 45 Minuten ohne Zusatz; leistenförmige Ausbildung von Sekundärgips führt zu schnellem Erstarren; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halhydrat = 0/100; w/z = 0,40; REM-Aufnahme



Bild 20 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydratationsdauer von 5 Stunden mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zucker; durch die Ausbildung des Sekundärgipses in Form gedrungener Aggregate wird das Erstarren deutlich verzögert; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halhydrat = 0/100; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

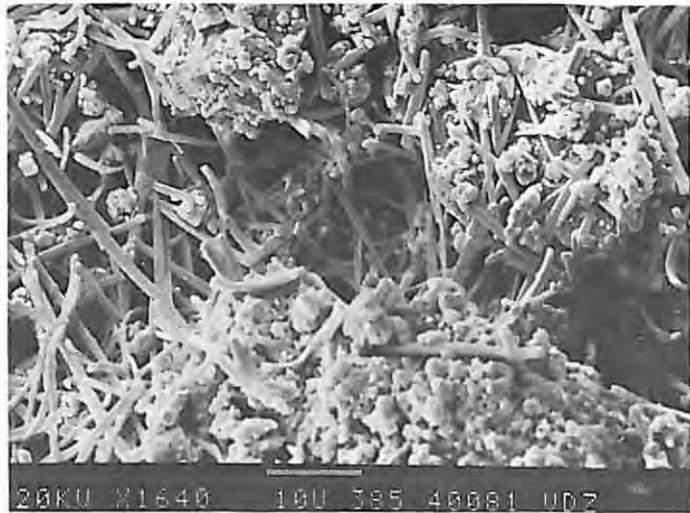


Bild 18 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten mit einem für die Zusammensetzung des Zements ungeeigneten Zusatz; Ettringit mit ausgeprägtem Längenwachstum nach relativ kurzer Hydratation; Portlandzement aus Klinker A; Anhydrit/Halbhydrat = 90/10; Zusatz: 0,2 Gew.-% Zitronensäure; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

Längenwachstum des Ettringits bewirkt und folglich zu schnellem Erstarren geführt.

Der Vergleich der Gefügebilder 17 und 18 erklärt anschaulich die unterschiedliche Wirkung eines Zusatzmittels (Zitronensäure) auf Zemente mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Der Zement mit dem Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 40/60 (Bild 17) konnte durch den Zusatz aufgrund der spezifischen Gefügeentwicklung sehr deutlich verzögert werden. Für die Verzögerung des Zements mit dem Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 90/10 (Bild 18) war der gleiche Zusatz ungeeignet, weil er das Ettringitwachstum förderte und infolgedessen die Gefügeentwicklung deutlich veränderte.

Diese Untersuchungsergebnisse geben noch keinen Aufschluß darüber, auf welche Ursachen das verschiedenartige Wachstum des Ettringits unter dem Einfluß des gleichen Zusatzes zurückzuführen ist. Dafür sind umfangreiche Grundlagenuntersuchungen erforderlich, die den Rahmen dieser Untersuchungen überschreiten.

Zusätze können nicht nur das gerichtete Wachstum (Längen- oder Breitenwachstum) des Ettringits beeinflussen, sondern auch die Morphologie des bei der Hydratation von halbhydratreichen Zementen sich bildenden Sekundärgipses verändern. Dies geht aus dem Vergleich der Bilder 19 und 20 hervor. Bild 19 zeigt das Gefüge eines ohne Zusatz 45 Minuten hydratisierten Portlandzements mit relativ reaktionsträgem C_3A , dessen Sulfatträger aber ausschließlich aus



Bild 19 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 45 Minuten ohne Zusatz; leistenförmige Ausbildung von Sekundärgips führt zu schnellem Erstarren; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 0/100; w/z = 0,40; REM-Aufnahme



Bild 20 Gefüge des Zementsteins nach einer Hydrationsdauer von 5 Stunden mit Zusatz von 0,2 Gew.-% Zucker; durch die Ausbildung des Sekundärgipses in Form gedrungener Aggregate wird das Erstarren deutlich verzögert; Mischungsverhältnis Anhydrit/Halbhydrat = 0/100; w/z = 0,40; REM-Aufnahme

Halbhydrat bestand. Die Reaktionsfähigkeit des C_3A und die Lösungsgeschwindigkeit des Sulfatträgers waren also nicht aufeinander abgestimmt. Wegen des zu hohen Sulfatangebots bildete sich ohne Zusatz von Hydratationsbeginn an Sekundärgips in Form relativ langer Leisten. Infolgedessen erstarrte der Zement schon nach etwa 5 bis 10 Minuten. Hydratisierte der gleiche Zement aber mit einem Zusatz von 0,2 Gew.-% Zucker oder Zitronensäure (Bild 20), so wurde das leistenförmige Wachstum unterdrückt, der Sekundärgips kristallisierte stattdessen in Aggregaten aus gedrunghenen Partikeln. Dies führte zu einer deutlichen Verzögerung des Erstarrens auf über 300 Minuten. Th. Koslowski und U. Ludwig [24] haben ebenfalls diese morphologischen Änderungen von Sekundärgips unter dem Einfluß von Zitronensäurezusatz beobachtet. Sie stellten fest, daß die Zitronensäure in den sich bildenden Sekundärgips fest eingebaut wird. Dies führt zu einem verminderten Längenwachstum des Gipses und folglich zu einer Erstarrungsverzögerung des Zements.

4. Schlußfolgerungen für die Praxis

Erstarrungsverzögerer sind wertvolle Hilfsmittel, um die Zeit, in der Frischbeton sachgerecht verarbeitbar ist, zu verlängern und dadurch einen störungsfreien Transport und Einbau des Betons zu ermöglichen. Der Einsatz von Erstarrungsverzögerern ist jedoch mit einem gewissen Risiko behaftet, wenn Art und Menge des Zusatzes nicht auf die Zusammensetzung des Zements und auf die Hydratationstemperatur abgestimmt sind.

Für eine zuverlässige Beurteilung eines durch Zusatzmittel erstarrungsverzögerten Betons reichen die sonst üblichen Eignungsprüfungen im Labor bei 20 °C bei weitem nicht aus. Für die praktische Anwendung von Verzögerern ist es zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen daher erforderlich, die Verträglichkeit und Wirksamkeit von Art und Menge des Verzögerers mit dem Zement und der Betonzusammensetzung unter den während der Bauausführung zu erwartenden Bedingungen zu prüfen. Dies muß durch eine in der Vorläufigen Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton), Fassung März 1983, [1] festgelegten Verträglichkeits- bzw. erweiterten Eignungsprüfung erfolgen. Außerdem sind Eignungsprüfungen in nicht zu langen Zeitabständen während der Bauausführung erforderlich. Sie sind vor allem immer dann notwendig, wenn relativ geringe Schwankungen der Ausgangsstoffe und der Herstellungsbedingungen sich stark auf die Betoneigenschaften auswirken.

Soll außer einem Erstarrungsverzögerer ein weiteres Zusatzmittel, z. B. ein Verflüssiger oder ein Luftporenbildner, zugesetzt werden, so ist ebenfalls die erweiterte Eignungsprüfung unerläßlich, denn durch einen kombinierten Einsatz kann die verzögernde Wirkung des einen Zusatzes durch das andere Zusatzmittel ins Gegenteil umschlagen und Störungen des Erstarrens hervorrufen.

5. Zusammenfassung

5.1 Die Wirkung anorganischer und organischer Verbindungen, die das Erstarren des Zements verzögern und daher Bestandteil von Zusatzmitteln sind, beruht darauf, daß sie die Ruheperiode des Tricalciumaluminats, die nach einer kurzen Anfangsreaktion beginnt und im Normalfall 2 bis 4 Stunden dauert, wesentlich verlängern, das Wachstum der Hydratationsprodukte beeinflussen und auf diese Weise den Aufbau eines starren Gefüges verzögern.

5.2 Die meisten Zusätze verlängern jedoch nicht nur die Ruheperiode, sondern verstärken auch die Anfangsreaktion des Tricalciumaluminats. Außerdem vermindern sie die Löslichkeit und die Lösungsgeschwindigkeit des Gipses und des Halbhydrats und beschleunigen das Inlösingehen des Anhydrits. Das bedeutet vor allem, daß der Calciumsulfatanteil, der nach Art und Menge für die Verwendung des Zements ohne Zusätze bemessen wurde, in Verbindung mit Zusätzen nicht mehr optimal auf die Reaktionsfähigkeit des Tricalciumaluminats abgestimmt ist.

5.3 Solche Änderungen verursachen zumeist keine Störungen, da das Optimum im allgemeinen nicht scharf ausgeprägt ist und sich infolgedessen dafür ein gewisser Spielraum ergibt. Die Wirkung der Zusätze ändert sich jedoch in starkem Maß mit Menge und Temperatur. Daher können solche Zusätze, die im Normalfall das Erstarren verzögern, unter bestimmten Bedingungen schnelles Ansteifen und Erstarren hervorrufen.

5.4 Das Erstarrungsverhalten der Zemente ohne und mit Zusätzen steht in engem Zusammenhang mit einer charakteristischen Gefügeentwicklung des Zementsteins. Voraussetzung für normales und verzögertes Erstarren ist zunächst die Bildung von sehr feinkörnigem Ettringit auf der Oberfläche der Zementkörner im ersten Hydratationsstadium. Die Bildung von Monosulfat anstelle von feinkörnigem Ettringit, die durch zu geringes Sulfatangebot hervorgerufen wird, oder von leistenförmigem Gips als Folge zu hohen Sulfatangebots bei Hydratationsbeginn führt zu beschleunigtem Erstarren. Zusätze wirken nur dann deutlich erstarrungsverzögernd, wenn sie für eine begrenzte Zeit das Längenwachstum von Ettringit blockieren oder die leistenförmige Ausbildung von Sekundärgips verhindern können. Die Reaktionsmechanismen, die zu diesen morphologischen Änderungen von Ettringit oder Sekundärgips unter dem Einfluß von wirksamen Erstarrungsverzögerern führen, sind noch nicht bekannt.

5.5 Der Einsatz von Erstarrungsverzögerern ist daher mit einem gewissen Risiko behaftet, wenn Art und Menge des Zusatzes nicht auf die Zusammensetzung des Zements und auf die Hydratationstemperatur abgestimmt sind. Für die praktische Anwendung von Verzögerern ist es zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen erforderlich, Art und Menge des Verzögerers auf Verträglichkeit und Wirksamkeit in Verbindung mit dem betreffenden Zement und mit der Betonzusammensetzung unter den während der Bauausführung zu erwartenden Bedingungen zu prüfen. Diese Prüfung muß nach der vorläufigen Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton), Fassung März 1983, [1] durchgeführt werden.

SCHRIFTTUM

- [1] Vorläufige Richtlinie für Beton mit verlängerter Verarbeitbarkeitszeit (Verzögerter Beton); Fassung März 1983. Eignungsprüfung, Herstellung, Verarbeitung und Nachbehandlung. Herausgegeben vom Deutschen Ausschuß für Stahlbeton, DAfStb, Fachbereich VII des NABau im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin 1983, mit Erläuterungen von H. Weigler, Darmstadt.
- [2] Lieber, W.: Einfluß von Zinkoxyd auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen. Zement-Kalk-Gips 20 (1967) Nr. 3, S. 91/95.
- [3] Lieber, W.: The influence of lead and zinc compounds on the hydration of portland cement. Proc. V. Intern. Sympos. Chem. Cem., Tokio (1968) Bd. II, S. 444/453.
- [4] Morgan, D. R., und M. A. Ward: Einfluß ligninhaltiger Verflüssigungsmittel auf die Hydratation und verschiedene physikalische Eigenschaften von Zementpasten. Zement-Kalk-Gips 24 (1971) H. 2, S. 79/82.
- [5] Diamond, S.: Interaction between cement minerals and hydroxy-carboxylic-acid retarders.
Teil I: J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1971) Nr. 6, S. 273/276,
Teil II: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) Nr. 4, S. 177/180,
Teil III: J. Amer. Ceram. Soc. 55 (1972) Nr. 8, S. 405/408,
Teil IV: J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) Nr. 6, S. 323/326.
- [6] Young, Y. F.: A review of the mechanisms of set retardation in portland cement pastes containing organic admixtures. Mag. Concr. Res. 2 (1972) Nr. 4, S. 415/433.
- [7] Gupta, P., S. Chatterji und V. W. Jeffery: Studies of the effects of various additions on the hydration reaction of tricalcium aluminate.
Teil I: Cem. Technol. 1 (1970) Nr. 2, S. 59/ 66,
Teil II: Cem. Technol. 3 (1972) Nr. 1, S. 19/ 26,
Teil III: Cem. Technol. 3 (1972) Nr. 4, S. 146/153,
Teil IV: Cem. Technol. 4 (1973) Nr. 2, S. 63/ 69,
Teil V: Cem. Technol. 4 (1973) Nr. 4, S. 146/149.
- [8] Lieber, W., und W. Richartz: Einfluß von Triäthanolamin, Zucker und Borsäure auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 25 (1972) Nr. 9, S. 403/405.
- [9] Khalil, S. M., und M. A. Ward: Influence of lignin based admixture on the hydration of portland cements. Cem. Concr. Res. 3 (1975) Nr. 6, S. 677/688.
- [10] Tenoutasse, N., und D. Czamarska: L'action de la triéthanolamine sur l'hydratation du ciment Portland. Sil. Ind. 38 (1973) Nr. 11, S. 233/238.
- [11] Lieber, W.: Wirkung organischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 26 (1973) Nr. 2, S. 75/79.
- [12] Müller, L.: Einfluß von Aminverbindungen auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips 27 (1974) Nr. 2, S. 69/74.
- [13] Lieber, W.: The influence of phosphates on the hydration of portland cement. VI. Intern. Congr. Chem. Cem., Moskau (1974), Suppl. Paper.
- [14] Bogue, R. H.: Calculations of the Compounds in Portland Cement. Industrial and Engineering Chemistry 1 (1929) S. 192/197.
- [15] Locher, F. W., W. Richartz und S. Sprung: Erstarren von Zement.
Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung.
Zement-Kalk-Gips 29 (1976) H. 10, S. 435/442.
Teil II: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes.
Zement-Kalk-Gips 33 (1980) H. 6, S. 271/277.

- [16] Locher, F. W., W. Richartz, S. Sprung und H.-M. Sylla: Erstarren von Zement.
Teil III: Einfluß der Klinkerherstellung.
Zement-Kalk-Gips 35 (1982) H. 12, S. 669/676.
- [17] Locher, F. W., W. Richartz, S. Sprung und W. Rechenberg: Erstarren von Zement.
Teil IV: Einfluß der Lösungszusammensetzung.
Zement-Kalk-Gips 36 (1983) H. 4, S. 224/231.
- [18] Tinnea, J., und J. F. Young: Influence of Citric Acid on Reactions in the System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-H}_2\text{O}$. J. Amer. Ceram. Soc. 60 (1977) No. 9, S. 387/389.
- [19] Massazza, F., u. U. Costa: Effect of Superplasticisers on the C_3A -Hydration. 7. Intern. Congr. Chem. Cem. Seminar A, Paris 30.7.1980.
- [20] Reusch, G.: Vergleichende Messungen über das Erstarrungsverhalten von Zementen. Diplomarbeit TU Clausthal, Institut für Steine und Erden (1974).
- [21] Coulon, C.: Anomalies rhéologiques apportées par des plastifiants à base de ligninsulfonate. Silic. Industr. 10 (1979) S. 235.
- [22] Stein, H. N.: Influence of some Additives on the Hydration of Portland Cement. I. Non-Ionic Organic Additives. J. Appl. Chem. 11 (1961) Nr. 12, S. 474/482.
- [23] Ramachandran, V. S.: Effect of Sugar-free Lignosulfonates on Cement Hydration. Zement-Kalk-Gips 31 (1978) H. 4, S. 206/210.
- [24] Kosłowski, Th., und U. Ludwig: Untersuchungen zum Einfluß von Zitronensäure auf die Hydratation und Eigenschaften von Gips (Vortragsreferat). Fortschr. Min. 60 (1982) S. 122/123.