

Christoph Müller, Düsseldorf und Eberhard Lang, Duisburg

Dauerhaftigkeit von Beton mit Portlandkalkstein- und Portlandkompositzementen CEM II-M (S-LL)

Durability of concrete made with Portland-limestone and Portland-composite cements CEM II-M (S-LL)

Übersicht

Der Einsatz von Portlandkompositzementen erhöht die Ökoeffizienz der Betonbauweise, da diese Zemente durch die Verringerung des Klinkergehalts als Folge des erhöhten Einsatzes anderer Hauptbestandteile eine Möglichkeit bieten, die auf die Tonne Zement bezogenen CO₂-Emissionen bei der Herstellung von Zement zu senken. Sollen neue Zemente nach DIN EN 197-1 bzw. DIN 1164 in Anwendungsbereichen, d.h. Expositionsklassen nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2, eingesetzt werden, für die die Betonnorm keine Anwendung dieser Zemente zulässt, so ist eine allgemeine bauaufsichtliche Anwendungszulassung erforderlich. Einige deutsche Zementhersteller entwickeln derzeit neue CEM II-M-Zemente. Erste bauaufsichtliche Zulassungen wurden erteilt. Mit zunehmender Praxisbewährung der für bestimmte Anwendungen bauaufsichtlich zugelassenen Zemente kann die Notwendigkeit solcher Zulassungen – unterlegt durch die im Rahmen von Forschungsvorhaben geschaffene Datenbasis – durch eine Änderung der Anwendungsregeln der Norm ggf. langfristig entfallen. Vor diesem Hintergrund war es das Ziel der im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Zusammenarbeit mit dem FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. durchgeführten Untersuchungen, eine erweiterte Datengrundlage für Betone unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit Kalksteingehalten bis 35 M.-% (CEM II/B-LL) sowie Portlandkompositzementen mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein (CEM II/B-M (S-LL)) zu erarbeiten und dabei insbesondere dauerhaftigkeitsrelevante Parameter zu ermitteln.

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Zementindustrie gehört zu den energieintensiven Industriebranchen und war aufgrund des hohen Anteils der Energiekosten an den Herstellkosten für Zement aus wirtschaftlichen Gründen stets bemüht, den Bedarf an Brennstoffen und elektrischer Energie zu reduzieren. Anfang der 90er-Jahre des vergangenen Jahrhunderts kam mit der Forderung nach konkreten Klimaschutzzielen ein weiterer Aspekt hinzu. Die Zementindustrie hat sich zusammen mit anderen energieintensiven Branchen verpflichtet, ihren Beitrag zum Klimaschutz zu leisten. Bezogen auf das Basisjahr 1990 sollen bis zum Jahr 2012 die energiebedingten spezifischen CO₂-Emissionen um 28 % und unter Berücksichtigung der rohstoffbedingten Anteile die gesamten spezifischen CO₂-Emissionen um 16 % gesenkt werden.

Da das verfahrenstechnische Potenzial der CO₂-Minderung durch eine weitere Optimierung der Ofen- und Mahlanlagen praktisch erschöpft ist, kommt neben dem Einsatz sekundärer Brennstoffe insbesondere der Herstellung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen eine besondere Bedeutung zu. Diese Zemente bieten durch die Verringerung des Klinkergehalts als Folge des Einsatzes anderer Hauptbestandteile eine Möglichkeit, die auf die Tonne Zement bezogenen CO₂-Emissionen bei der Herstellung von Zement zu senken. In einer Abschätzung der Minderungspotenziale können dabei in erster Näherung die vergleichsweise geringfügigen Unterschiede im Bereitstellungsaufwand der ver-

Abstract

The use of Portland-composite cements increases the ecological efficiency of concrete construction because these cements make it possible to reduce the CO₂ emissions per tonne of cement during cement production. This is achieved by the reduction in clinker content as a result of the increased use of other main constituents. If new cements conforming to DIN EN 197-1 and DIN 1164 are to be used in areas of application, such as exposure classes as defined in DIN EN 206-1 and DIN 1045-2, for which the concrete standard does not permit the use of these cements then general building inspectorate approval is necessary. Some German cement manufacturers are currently developing new CEM II-M cements and the first building inspectorate approvals have been issued. With increasing practical proof of the effectiveness of the cements that have been granted building inspectorate approval for specific applications it may be possible in the long term to eliminate the need for such approvals – supported by the database created during research projects – by changing the application regulations in the standard. Against this background it was the aim of the investigations carried out at the Research Institute of the Cement Industry in conjunction with the FEhS Institute for Building Materials Research to compile an extended database for concretes made with Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone (CEM II/ B-LL) and with Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone (CEM II/B-M (S-LL)) and to establish particular parameters that are relevant to durability.

1 Introduction

1.1 General

The cement industry is one of the most energy-intensive branches of industry. Energy costs account for a high proportion of the production costs of cement so efforts are always being made for economic reasons to reduce the demand for fuels and electrical energy. A further aspect was added to this at the start of the 90s in the previous century with the requirement for specific climate protection objectives. The cement industry, together with other energy-intensive industries, has pledged to make its contribution to climate protection. By 2012 the specific energy-related CO₂ emissions are to be lowered by 28 % relative to the base year, 1990, and the total specific CO₂ emissions, including the contribution from the raw materials, are to be lowered by 16 %.

The process engineering potential for CO₂ abatement by further optimization of the kiln and grinding plants is practically exhausted so, in addition to the use of secondary fuels, particular importance is being placed on producing cements with several main constituents. These cements offer an opportunity to lower the specific CO₂ emissions per tonne of cement during the production of cement by reducing the clinker content and using other main constituents. The comparatively slight differences in the costs of providing the various potential alternative main and secondary constituents that replace Portland cement clinker can, to a first approximation, be ignored when estimating the potential for reduction. It has been calculated, for example, that for the annual domestic des-

schiedenen potenziellen anderen Haupt- und Nebenbestandteile, die Portlandzementklinker ersetzen, vernachlässigt werden. Es zeigt sich, dass beispielsweise bei einer Abnahme des durchschnittlichen Klinkeranteils um 5 % hochgerechnet auf den jährlichen Inlandsversand der deutschen Zementwerke von rund 30 Mio. t (Durchschnitt 1999 bis 2003) die CO₂-Emissionen pro Jahr um mehr als 1 Mio. t reduziert werden.

1.1 Normative Voraussetzungen und baupraktische Anwendungsgebiete

Zur Abschätzung zukünftiger Potenziale für neue Zemente hilft ein Blick auf die Versandanteile von Zementen in Deutschland nach baupraktischen Anwendungsgebieten. Tafel 1 gibt einen ungefähren Überblick für das Bezugsjahr 2000. Unterschieden wird nach den Kategorien üblicher Hochbau, Ingenieur- und Tiefbau, Verkehrsflächen sowie sonstige Anwendungen. Die Übersicht macht deutlich, dass rd. 50 % der in Deutschland produzierten Zemente zur Herstellung von Transportbeton für Innen- und Außenbauteile des üblichen Hochbaus, d.h. im Wohnungsbau und im gewerblichen Hochbau eingesetzt werden. 14 % des Zementversands werden zur Herstellung von Fertigteilen für den Hochbau benötigt. Der im Ingenieur- und Tiefbau verwendete Anteil der in Deutschland versandten Zemente beträgt rd. 10 %, während rd. 19 % der Zemente zur Herstellung von Betonprodukten für Verkehrsflächen sowie für den Betonstraßenbau eingesetzt werden. Die verbleibenden 8 % Versandanteil kommen in unbewehrtem Beton als Transportbeton bzw. Baustellenbeton oder als Sackware zum Einsatz.

Portlandzemente und Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen weisen eine Spannweite charakteristischer Eigenschaften auf, die es dem Anwender erlauben, den Zement gezielt im Hinblick auf die Bedürfnisse seiner Betonproduktion auszuwählen. So erfüllen die bisher in Deutschland produzierten Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen der Festigkeitsklasse 32,5 alle wesentlichen Anforderungen zur Herstellung von Ortbeton – sei es als Transportbeton oder als Baustellenbeton – für den üblichen Hochbau. Diese Zemente weisen ein für praxisübliche Herstellverfahren ausreichend schnelles Festigkeitsbildungsvermögen, die mit ihnen hergestellten Betone einen ausreichenden Schutz gegen carbonatisierungs- und chloridinduzierte Korrosion von Stahl im Beton sowie einen unter den hiesigen Klimabedingungen ausreichenden Frostwiderstand auf.

Ortbeton für Ingenieurbauwerke wie Brücken oder Tunneln wird i.d.R. mit Zementen höherer Festigkeitsklassen und damit heute meist mit Portlandzement CEM I hergestellt. Aber auch in diesem Bereich können CEM II- und CEM III-Zemente eingesetzt werden und weisen zunehmende Marktanteile auf. Der Bereich des üblichen Hochbaus einschließlich des Wohnungsbaus und des gewerblichen Hochbaus bildet damit ein wesentliches Marktsegment. Erfüllen neue Zemente die Anforderungen für diese Anwendungsbereiche, können große Bereiche des Markts für diese Zemente erschlossen werden.

Im Jahre 2002 wurden die neuen Betonnormen DIN EN 206-1:2001-07 und DIN 1045-2:2001-07 bauaufsichtlich eingeführt. Allgemein sind zur Herstellung von Beton nach diesen Normen alle Zemente nach DIN EN 197-1 und DIN 1164 geeignet. Im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit der mit diesen Zementen hergestellten Betone müssen jedoch je nach Anwendungsbereich zementartabhängige Unterschiede beachtet werden. Hierzu sind in den Betonnormen je nach Expositionsklasse, denen ein Bauteil zuzuordnen ist, unterschiedliche Anwendungsregeln festgelegt. Für die bereits in der Vorgängernorm DIN 1164-1 enthaltenen Zemente wurden die bislang gültigen Regeln fortgeschrieben.

Einschränkungen in der Verwendbarkeit bestehen für eine Reihe bisher in Deutschland nicht angewandeter CEM II-Zemente, wie z.B. Portlandkalksteinzemente mit Kalksteingehalten bis 35 M.-% (CEM II/B-LL) und Portlandkompositzemente mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein (CEM II/B-M (S-LL)). Die Einschränkungen betreffen besonders die Verwendung für frostbeanspruchte sowie chloridbeaufschlagte Bauteile (Expositionsklassen XS, XD, XF) (Tafel 2). Sollen neue Zemente nach DIN EN 197-1

patches from German cement works of about 30 million t (average for 1999 to 2003) a drop in the average clinker content by 5 % would reduce the annual CO₂ emissions by more than 1 million t.

1.1 Normative preconditions and applications in building practice

A glance at the proportions of the cements despatched in Germany to the different applications in building practice is helpful for estimating the future potential of new cements. Table 1 provides an approximate overview for the reference year 2000. Distinctions are made between the categories of normal building construction, structural and civil engineering, traffic areas and other applications. It is clear from the overview that about 50 % of the cements produced in Germany are used for making ready-mixed concrete for interior and exterior structural elements in normal, i.e. in residential and commercial, building construction. 14 % of the cement despatches are needed for producing precast elements for building construction. The proportion of cement despatches used for structural and civil engineering in German amounts to about 10 %, while about 19 % of the cements are used for producing concrete products for traffic areas and for building concrete roads. The remaining 8 % of the despatches are used as bagged products or as ready-mixed or site-mixed concrete for unreinforced concrete.

Portland cements and cements with several main constituents have a range of characteristic properties that allow the users to choose the cement to suit the specific needs of their concrete production. The cements with several main constituents already produced in Germany in the 32,5 strength class, for example, fulfil all the essential requirements for producing in-situ concrete for normal building construction – whether as ready-mixed concrete or site-mixed concrete. These cements have a sufficiently rapid strength-forming ability for normal practical production processes, and the concretes produced with them provide adequate protection against corrosion of the steel in the concrete induced by carbonation and chlorides as well as adequate freeze-thaw resistance under the local climatic conditions.

In-situ concrete for structural engineering, such as bridges or tunnels, is usually produced with cements of higher strength classes and therefore nowadays usually with CEM I Portland cement. However, CEM II and CEM III cements can also be used in this sector and are taking up an increasing share of the market. The normal building construction sector, including residential and commercial building construction, therefore forms an important segment of the market. If new cements fulfil the requirements for these areas of application then large sectors of the market may open up for these cements.

The new DIN EN 206-1:2001-7 and DIN 1045-2:2001-07 concrete standards were introduced by the building inspectorate in 2002. In general, all cements conforming to DIN EN 197-1 and DIN 1164 are suitable for producing concrete conforming to these standards. As far as the durability of concretes produced with these cements is concerned any differences that depend on the type of cement must be taken into account for the specific area of application. Different application rules are stipulated in the concrete standards to suit the particular exposure class to which a structural element is assigned. The rules that applied previously have been updated for the cements already covered in the preceding DIN 1164-1 standard.

Restrictions on usability exist for a number of CEM II cements that have not yet been used in Germany, such as Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone (CEM II/B-LL) and Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace cement and limestone (CEM II/B-M (S-LL)). The restrictions apply in particular to the use for structural elements exposed to freeze-thaw and chloride attack (exposure classes XS, XD, XF) (Table 2). If new cements complying with DIN EN 197-1 or DIN 1164 are to be used in application areas, such as the exposure classes defined in DIN EN 206-1 and DIN 1045-2, for which the concrete standard does not approve application of these cements then a general building inspectorate application approval is necessary. Some German cement producers are currently devel-

Tafel 1: Anwendungsgebiete und Versandanteile des Inlandversands von Zementen in Deutschland in % [1]
 Table 1: Areas of application and levels of domestic sales of cement in Germany in % [1]

Anwendungsgebiet <i>Area of application</i>	Bauwerke <i>Structures</i>	Exposition nach DIN FB 100 <i>Exposure class acc. to DIN FB 100 [2]</i>	Betonherstellung <i>Concrete production</i>	Zement- festigkeits- klasse <i>Cement strength class</i>	Zementart <i>Cement type</i>	Ortbeton <i>In-situ concrete</i>	Betonwerks- beton <i>Concrete plant concrete</i>
Diverse Anwendungen <i>Various applications</i>	Unbewehrter Beton <i>Unreinforced concrete</i>	X0	Ortbeton als Transportbeton, Sackware <i>In-situ concrete as ready mixed concrete, bagged products</i>	32,5 N/R	CEM I CEM II CEM III CEM IV CEM V	8	–
Üblicher Hochbau (einschließlich Mörtel und Estrich) <i>Normal building construction (including mortars and screeds)</i>	Innenbauteile (frostgeschützt) <i>Interior components (protected from frost)</i>	XC	Ortbeton als Transportbeton oder Betonfertigteile <i>In-situ concrete as ready mixed concrete or precast concrete elements</i>	32,5 N/R 42,5 N/R	CEM I CEM II CEM III	47	14
Wohnungsbau, Gewerblicher Hochbau <i>House construction, commercial building construction</i>	Außenbauteile <i>Exterior components</i>	XC, XF1					
Ingenieurbau, Tiefbau <i>Structural engineering, civil engineering</i>	Brücken, Tunnel, Wasser- und Meeresbau- werke, Rohre <i>Bridges, tunnels, hydraulic engineering and marine structures, pipes</i>	XC, XF, XD, XS, XA, XM	Ortbeton als Transportbeton <i>In-situ concrete as ready mixed concrete</i>	52,5 N/R 42,5 N/R 32,5 N/R	CEM I CEM II CEM III	9	3
Verkehrsflächen <i>Traffic areas</i>	Pflastersteine, Gehwegplatten <i>Paving blocks, paving flags</i>	XF3, XF4, XM	Betonwerksbeton (Betonwaren) <i>Concrete plant concrete (concrete products)</i>	42,5 N/R 52,5 N/R	CEM I CEM II CEM III	–	16
	Straßen, Flug- platzflächen, Feste Fahrbahn <i>Roads, airport runways, ballastless track</i>	XF3, XF4 (LP), XM	Ortbeton als Baustellen- oder Transportbeton <i>In-situ concrete as site- or ready-mixed concrete</i>	32,5 R	CEM I CEM II CEM III	3	–

Tafel 2: Beispiele für die Anwendungsbereiche von Zementen nach EN 197-1 und DIN 1164 in Beton nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2
 Table 2: Examples of areas of application of cements conforming to EN 197-1 and DIN 1164 in concrete conforming to DIN EN 206-1/DIN 1045-2

nach DIN Fachbericht 100 „Beton“ <i>Acc. to DIN Technical Report 100 „Beton“ [2]</i>		Zemente nach DIN EN 197-1 und DIN 1164 <i>Cements conforming to DIN EN 197-1 and DIN 1164</i>				
Einsetzbar <i>Usable</i>	X		CEM I	CEM II		
				A/B-S A-LL	A-M (S-LL)	B-LL B-M (S-LL)
nicht einsetzbar <i>Not usable</i>	O					
Unbewehrter Beton ohne Angriffsrisiko <i>Unreinforced concrete with no risk of attack</i>		X0	X	X	X	X
Frostgeschützte Bauteile (innen oder unter Wasser) <i>Components protected from frost (interior or underwater)</i>		XC1–XC4	X	X	X	X
Außenbauteile, Wasserbauwerke <i>Exterior components, hydraulic engineering structures</i>		XC1, XF1, XF3	X	X	X	O
Außenbauteile unter Taumittleinwirkung <i>Exterior components exposed to de-icing salt</i>		XC, XD, XF2, XF4	X	X	X	O
Meerwasserbauwerke <i>Marine structures</i>		XC, XS, XF2, XF4	X	X	X	O
Chemischer Angriff <i>Chemical attack</i>		XA	X	X	X	O

bzw. DIN 1164 in Anwendungsbereichen, d.h. Expositionsclassen nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2, eingesetzt werden, für die die Betonnorm keine Anwendung dieser Zemente zulässt, so ist eine allgemeine bauaufsichtliche Anwendungszulassung erforderlich. Einige deutsche Zementhersteller entwickeln derzeit neue CEM II-M-Zemente. Erste bauaufsichtliche Zulassungen wurden erteilt (vgl. z.B. [3, 4]). Mit zunehmender Praxisbewährung der für bestimmte Anwendungen bauaufsichtlich zugelassenen Zemente kann die Notwendigkeit solcher Zulassungen – unterlegt durch die im Rahmen von Forschungsvorhaben geschaffene Datenbasis – durch eine Änderung der Anwendungsregeln der Norm ggf. langfristig entfallen.

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel der im Forschungsinstitut der Zementindustrie (Forschungsstelle 1) in Zusammenarbeit mit dem FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. (Forschungsstelle 2) durchgeführten Untersuchungen war es, eine erweiterte Datengrundlage für Betone unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit Kalksteingehalten bis 35 M.-% (CEM II/B-LL) sowie Portlandkompositzementen mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein (CEM II/B-M (S-LL)) zu erarbeiten und dabei insbesondere dauerhaftigkeitsrelevante Parameter zu ermitteln.

Für die angestrebten Zementeigenschaften waren die folgenden Randbedingungen zu berücksichtigen: Wie erwähnt, ist das Potenzial für den Einsatz von Portlandkompositzementen CEM II/A und CEM II/B insbesondere in den Festigkeitsklassen 32,5 N und 32,5 R zu sehen. Vergleichende Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Betonen setzen ein vergleichbares Festigkeitsniveau als Kennwert für eine ähnliche Gefügeausbildung der Betone zum Zeitpunkt der Prüfung – i.d.R. 28 d – voraus. Die herzustellenden Zemente sollten daher eine vergleichbare 28-d-Druckfestigkeit im praxisrelevanten Bereich der Festigkeitsklasse 32,5 R in Deutschland zwischen 44 MPa und 48 MPa aufweisen. Die Zementhauptbestandteile Portlandzementklinker, Hüttensand und Kalkstein mussten daher in ihrer Feinheit so variiert werden, dass bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Zemente das angegebene Festigkeitsniveau in etwa erreicht wird. Vergleichsweise geringere Frühfestigkeiten als in der Praxis üblich wurden dabei akzeptiert, solange die Anforderungen der DIN EN 197-1 erfüllt werden. Wenn möglich, sollte jedoch die Frühfestigkeit im Alter von 2 d zwischen 17 MPa und 23 MPa liegen.

Als Ausgangsstoffe wurden zwei Portlandzementklinker K1 und K2 (mit unterschiedlichen Alkaligehalten), drei Hüttensande S1 bis S3 (unterschiedlicher Reaktivität), drei Kalksteinmehle LL1 bis LL3 (unterschiedliche Provenienz) und Sulfatträger eingesetzt. Nach ihrer geologischen Herkunft können die Kalksteinmehle dem Jura, dem Devon und der Kreide zugeordnet werden. Die ausgewählten Hüttensande unterschieden sich u.a. in der Basizität (CaO/SiO_2), im Aluminiumoxidgehalt und im Titandioxidgehalt. Unterschiede im Gehalt dieser Oxide können sich auf die Festigkeitsentwicklung hüttensandhaltiger Zemente auswirken. Die Auswahl der Klinker erfolgte anhand des Alkaligehalts (Na_2O -Äquivalent).

Der überwiegende Teil der Versuche wurde mit dem Klinker K1 durchgeführt. Der zweite Klinker wurde punktuell eingesetzt. Für alle Betone wurden Gesteinskörnungen (Rheinkiesand aus den Beständen der Forschungsstellen) mit der Kornzusammensetzung A16/B16 nach DIN 1045-2, Anhang L, verwendet. Die groben Gesteinskörnungen erfüllten die Anforderungen der Kategorie F_2 für den Frostwiderstand und die Kategorie MS_{18} für den Frost-Tausalz-Widerstand nach DIN EN 12 620 und DIN V 20 000-103.

Die Mischungszusammensetzungen der Betone orientierten sich an den Grenzwerten für die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Betonen nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung der Zemente

Die Portlandzementklinker wurden i.d.R. auf einer halbtechnischen Labormahlanlage gemahlen, die als Durchlaufmahanlage

opening new CEM II-M cements, and initial building inspectorate approvals have been granted (cf., for example, [3, 4]). With increasing practical proof of the reliability of the cements with building inspectorate approvals for certain applications – supported by the database created during research projects – the need for such approvals can possibly be dropped in the long term by an amendment to the application rules.

2 Aim and scope of the investigations

The aim of the investigations carried out at the Research Institute of the Cement Industry (Research Centre 1) in conjunction with the FEhS Institute for Building Materials Research (Research Centre 2) was to compile an extended database for concretes made using Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone (CEM II/B-LL) and Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone (CEM II/B-M (S-LL)) and, in particular, to determine any parameters that are relevant to durability.

The following constraints had to be taken into account for the required cement properties. As already mentioned, the main potential for the use of CEM II/A and CEM II/B Portland-composite cements is thought to lie in the 32,5 N and 32,5 R strength classes. Comparative durability investigations on concretes require a comparable strength level as a characteristic value for the formation of a similar concrete microstructure at the time of testing – as a rule 28 d. It was therefore intended that the cements to be produced for this purpose should have comparable 28 d compressive strengths in the 44 MPa and 48 MPa range of the 32,5 R strength class that is relevant to practical applications in Germany. The fineness of the main cement constituents, namely Portland cement clinker, granulated blastfurnace slag and limestone, therefore had to be varied so that the different cement compositions could come close to the specified strength level. Early strengths that are lower than is usual in practice have been accepted provided the requirements of DIN EN 197-1 are fulfilled. However, the intention was that, where possible, the early strength at 2 d should lie between 17 MPa and 23 MPa.

Two Portland cement clinkers K1 and K2 (with different alkali contents), three granulated blastfurnace slags S1 to S3 (of varying activity), three limestone meals LL1 to LL3 (of differing provenance) and sulfate agents were used as the constituent materials. The limestone meals were classified as Jurassic, Devonian or Cretaceous on the basis of their geological origins. The chosen granulated blastfurnace slags differed in, among other things, their basicity (CaO/SiO_2), aluminium oxide content and titanium oxide content. Differences in the levels of these oxides can affect the strength development of cements containing granulated blastfurnace slag. The clinker was selected on the basis of the alkali content (Na_2O equivalent).

Most of the tests were carried out with clinker K1. The second clinker was used selectively. Aggregates (gravelly Rhine sand from the stocks at the Research Agencies) with the A16/B16 particle size composition as defined in DIN 1045-2, Appendix L, was used for all the concretes. The coarse aggregates fulfilled the requirements of category F_2 for the freeze-thaw resistance and of category MS_{18} for the resistance to freeze-thaw with de-icing salt as defined in DIN EN 12620 and DIN V 20000-103.

The limits for the composition and properties of concrete complying with DIN EN 206-1 and DIN 1045-2 were taken into account in the mix compositions of the concretes.

3 Test procedure

3.1 Production of the cements

As a rule the Portland cement clinker was ground in an open-circuit semi-industrial laboratory grinding plant. Operation of the ball mill as an open-circuit mill usually produces particle size distributions with an RRSB slope of about $n = 0.9$. The granulated blastfurnace slag meals as well as the Portland cement clinker for three cements (cements 2-4, 4-2 and 5-3 as listed in Table 4) were produced in a discontinuous ball mill (= batch mill). The batch mill was also used for grinding the sulfate agent. The LL1 and LL3

betrieben wurde. Bei einem Betrieb der Kugelmühle als Durchlaufmühle entstehen in der Regel Korngrößenverteilungen mit einem RRSB-Steigungsmaß von etwa $n = 0,9$. Die Hüttensandmehle sowie der Portlandzementklinker von drei Zementen (Zemente 2-4, 4-2 und 5-3 nach Tafel 4) wurden auf einer diskontinuierlichen Kugelmühle (= Chargenmühle) erzeugt. Zur Mahlung der Sulfatträger wurde ebenfalls die Chargenmühle verwendet. Die Kalksteinmehle LL1 und LL3 mit der Feinheit $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine wurden auf einer halbtechnischen Vertikal-Wälzmühlen-Anlage erzeugt. Kalkstein LL2 wies bereits im Anlieferungszustand eine erhöhte Feinheit von $\geq 10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ auf. Die Zemente wurden schließlich durch Mischen der mehlfine Komponenten und eines Sulfatträgergemischs hergestellt. Dabei wurde der Gesamtsulfatgehalt auf einen Zielwert von $3,5 \text{ M.-%}$ eingestellt, der zu 50 % aus schwerlöslichem Sulfat (Anhydrit II) und zu 50 % aus leichtlöslichem Sulfat (Halbhydrat) bestand. Das Halbhydrat wurde aus gemahlenem und im Trockenschrank entwässertem REA-Gips hergestellt.

3.2 Ausgangsstoffe und Zemente

Die chemischen Eigenschaften der Zemente und Hauptbestandteile wurden nach DIN EN 196-2 und DIN EN 196-21 ermittelt. Die Normdruckfestigkeit der Zemente wurde im Alter von 2 d, 7 d, 28 d und 91 d nach DIN EN 196-1 bestimmt. Erstarrungsbeginn, Raumbeständigkeit und der Wasseranspruch bei Normsteife wurden nach DIN EN 196-3 ermittelt. Die Bestimmung der Mahlfeinheit erfolgte nach DIN EN 196-6.

Die Korngrößenverteilung der Zemente wurde in der Forschungsstelle 1 mit einem Laserbeugungsspektrometer (Lasergranulometer HR 850 der Firma Cilas) bestimmt. Dieses Verfahren liefert für Partikel im Bereich zwischen $1 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$ befriedigende Ergebnisse [5]. In der Forschungsstelle 2 erfolgten die Untersuchungen unter Verwendung eines Lasergranulometers vom Typ Horiba LA 300.

3.3 Porosität und Porengrößenverteilung

Zur Prüfung von Wasseraufnahme und Sättigungswert nach DIN 52103 wurden Mörtelprismen der Abmessungen $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ nach DIN EN 196-1 hergestellt. Die Mischungszusammensetzung der Mörtel betrug:

$$\begin{aligned} \text{M1 (w/z = 0,50)} \quad z &= (450 \pm 2) \text{ g} \\ w/z &= 0,50 \\ w &= (225 \pm 1) \text{ g} \\ \text{Normsand} &= (1350 \pm 5) \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{M2 (w/z = 0,65)} \quad z &= (450 \pm 0,2) \text{ g} \\ w/z &= 0,65 \\ w &= (292,5 \pm 1) \text{ g} \\ \text{Normsand} &= (1350 \pm 5) \text{ g} \end{aligned}$$

Die Prismen wurden zum jeweiligen Prüfalter bei 105 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die weitere Prüfung erfolgte nach DIN 52103. Die Wasseraufnahme bei einem Druck von 15 MPa ($W_{15\text{MPa}}$) gemäß DIN 52103 ist gleichzeitig ein Maß für die gesamte offene Porosität der Mörtel. Die Feststellung der Porenradialverteilung an Mörteln und Zementstein erfolgte mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie. Die Untersuchungen wurden mit einem Hg-Porosimeter „Porosimeter 2000 WS“ der Firma Fison Instruments durchgeführt. Es wurden Intrusionskurven im Druckbereich von $0,1 \text{ MPa}$ bis 200 MPa aufgezeichnet. Dies entspricht einem Radialbereich von $50 \mu\text{m}$ bis 4 nm .

Aus den Messkurven wurden die Dichte, die Rohdichte und die Porosität berechnet. Weiterhin wurden als charakteristische Kennwerte der Medianradius, der Grenzradius und die innere Oberfläche ermittelt. Der Medianradius ist der Radius, bei dem 50 % des Gesamtintrusionsvolumens eingedrungen sind. Er ist somit ein wichtiger Lageparameter der Porenradialverteilung. Der Grenzradius charakterisiert, bei welchem Radius erstmals größere Mengen Quecksilber in die Probe eindringen. Man geht davon aus, dass bei dem zugehörigen Druck Quecksilber alle größeren Poren füllt. Deshalb ist dieser Radius ein Kennwert, der

limestone meals with a fineness of $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine were produced in a semi-industrial vertical roller mill plant. The fineness of the LL2 limestone of $\geq 10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ was already very high as delivered. The cements were then produced by mixing the meal-fine components and a sulfate agent mix. The total sulfate content was adjusted to a target value of 3.5 mass % and consisted of 50 % sparingly soluble sulfate (anhydrite II) and 50 % readily soluble sulfate (hemihydrate). The hemihydrate was produced from ground FGD gypsum that had been dehydrated in a drying cabinet.

3.2 Constituent materials and cements

The chemical properties of the cements and the main constituents were measured in accordance with DIN EN 196-2 and DIN EN 196-21. The standard compressive strengths of the cements were measured at 2 d, 7 d, 28 d and 91 d in accordance with DIN EN 196-1. Initial setting time, soundness and water demand for standard stiffness were determined in accordance with DIN EN 196-3. The fineness was measured in accordance with DIN EN 196-6.

The particle size distributions of the cements were measured at Research Centre 1 with a laser diffraction spectrometer (HR 850 laser granulometer from Cilas). This method provides satisfactory results for particles in the range between $1 \mu\text{m}$ and $200 \mu\text{m}$ [5]. The investigations using a Horiba LA 300 laser granulometer were carried out at Research Centre 2.

3.3 Porosity and pore size distribution

$40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ mortar prisms were produced in accordance with DIN EN 196-1 for testing the water absorption and saturation value as specified in DIN 52103. The mix compositions of the mortars were:

$$\begin{aligned} \text{M1 (w/c = 0.50)} \quad c &= (450 \pm 2) \text{ g} \\ w/c &= 0,50 \\ w &= (225 \pm 1) \text{ g} \\ \text{standard sand} &= (1350 \pm 5) \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{M2 (w/c = 0,65)} \quad c &= (450 \pm 0,2) \text{ g} \\ w/c &= 0,65 \\ w &= (292,5 \pm 1) \text{ g} \\ \text{standard sand} &= (1350 \pm 5) \text{ g} \end{aligned}$$

The prisms were dried to constant weight at 105 °C at their respective test ages. The testing then continued in accordance with DIN 52103. The water absorption at a pressure of 15 MPa ($W_{15\text{MPa}}$) as defined in DIN 52103 is also a measure of the open porosity of the mortar. The pore radius distribution in the mortars and hardened cement paste was measured using mercury intrusion porosimetry. The investigations were carried out with a „Porosimeter 2000 WS“ mercury porosimeter from Fison Instruments. Intrusion curves were recorded in the range from 0.1 MPa to 200 MPa . This corresponds to a radius range of $50 \mu\text{m}$ to 4 nm .

The density, bulk density and porosity were calculated from the curves. The median radius, threshold radius and internal surface area were also determined as characteristic values. The median radius is the radius at which 50 % of the total intrusion volume has been penetrated. It is therefore an important positional parameter in the pore radius distribution. The threshold radius characterizes the radius at which fairly large quantities of mercury first penetrate into the sample. It is assumed that mercury fills all the larger voids at the associated pressure. This radius is therefore a characteristic value that provides a good description of the size of the linking channels between the larger voids.

3.4 Fresh concrete properties and compressive strength

The fresh concrete temperature, the fresh concrete bulk density as specified in DIN EN 12350-6 and the air content based on the pressure equalization method in the air void test vessel as specified in DIN EN 12350-7 were measured for all the concretes. The flow diameter (α_{10}) of the fresh concrete 10 minutes after the end of mixing was also measured by the flow diameter test as specified in DIN EN 12350-5. In those cases where the flow diameter was not

die Größe der Verbindungskanäle zwischen den größeren Poren gut charakterisiert.

3.4 Frischbetoneigenschaften und Druckfestigkeit

Bei allen Betonen wurden die Frischbetontemperatur, die Frischbetonrohichte nach DIN EN 12 350-6 und der Luftgehalt mittels Druckausgleichsverfahren im Luftporentopf nach DIN EN 12 350-7 gemessen. Weiterhin wurde 10 Minuten nach Mischende das Ausbreitmaß (a_{10}) des Frischbetons mit dem Ausbreitversuch nach DIN EN 12 350-5 ermittelt. In den Fällen, bei denen das Ausbreitmaß zur Bestimmung der Konsistenz nicht geeignet war, wurde zu diesem Zeitpunkt stattdessen das Verdichtungsmaß (v_{10}) mit dem Verdichtungskasten nach DIN EN 12 350-4 bestimmt. Am Festbeton wurde bei allen Betonen die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12 390-3 und ferner die Rohdichte im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12 390-7 an Würfeln mit der Kantenlänge 150 mm bestimmt.

Die Lagerung der Probekörper erfolgte nach DIN EN 12 390-2, Anhang NA, d.h. die Probekörper lagerten zunächst (24 ± 2) h in den Formen vor Zugluft und Austrocknung geschützt bei einer Lufttemperatur von 15°C bis 22°C . Nach (24 ± 2) h wurden die Probekörper entformt und 1 (bei 2-d-Druckfestigkeit) bzw. 6 Tage in einem Wasserbad mit Leitungswasser von (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ gelagert. Im Alter von 7 Tagen nach der Herstellung wurden die Probekörper aus dem Wasserbad entnommen und bis zur Prüfung bei einer Temperatur von (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von (65 ± 5) % gelagert.

3.5 Carbonatisierung

Die Bestimmung der Carbonatisierungstiefe d_c erfolgte nach dem in [6] angegebenen Prüfverfahren an Betonbalken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 500 mm. Die Probekörper wurden – wenn nichts anderes vermerkt ist – 1 d abgedeckt in der Schalung, 6 d unter Wasser bei (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ (Vorlagerung) und anschließend bei einer Temperatur von (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von (65 ± 5) % (Hauptlagerung) gelagert.

Um Hinweise auf einen ggf. vorhandenen erhöhten Nachbehandlungsbedarf der Portlandkalkstein- bzw. Portlandkompositzemente zu erhalten, wurde bei Verwendung einiger Zemente die Vorlagerung variiert:

Lagerung LW7: 24 h feucht, 6 d Wasserlagerung, danach $20^\circ\text{C}/65$ r.F. bis zur Prüfung
 Lagerung LW2: 24 h feucht, 1 d Wasserlagerung, danach $20^\circ\text{C}/65$ r.F. bis zur Prüfung

An den Betonen wurden die Druckfestigkeiten im Alter von 28 d und die Carbonatisierungstiefen im Alter von 14 d, 28 d, 56 d, 90 d und 180 d sowie 1 und 2 Jahren ermittelt.

3.6 Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden

Der Widerstand des Betons gegenüber eindringenden Chloriden wurde hier mithilfe eines Schnellverfahrens (Migrationstest) ermittelt. Das Grundprinzip des Migrationstests [7] basiert auf der Beschleunigung des Ionentransports durch das Anlegen einer elektrischen Spannung. Die angelegte Spannung und die entsprechende Versuchsdauer sind auf den zu erwartenden Diffusionswiderstand abzustimmen. Die Probekörper (Zylinder $D = 100$ mm, $H = 200$ mm) zur Bestimmung des Migrationskoeffizienten wurden 1 d abgedeckt in der Schalung und anschließend bis zur Prüfung bei einer Temperatur von (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ unter Wasser gelagert (Lagerung W). Im Alter von 28 d bzw. 91 d wurde jeweils aus dem mittleren Bereich jedes Zylinders durch Sägen ein Probekörper mit einer Höhe von 50 mm gewonnen. Die Probekörper wurden weiter unter Wasser gelagert.

Der Beginn der Messung erfolgte im Alter von 35 d sowie 97 d. Nach Beendigung des Migrationsversuches wurden die Probekörper parallel zur Mantelfläche gespalten und die Eindringfront des Chlorids durch Aufsprühen einer Indikator- (Fluoreszin in Ethanol) und AgNO_3 -Lösung bestimmt. Zusätzlich zur Diffusion infolge des Konzentrationsgefälles ist bei der Formulierung des

suitable for determining the consistency the compacting factor (v_{10}) was measured instead at the same time using the compaction box as defined in DIN EN 12350-4. With all the concretes the compressive strength of the hardened concrete was measured at 28 days in accordance with DIN EN 12390-3, and the bulk density at 28 days was also measured in accordance with DIN EN 12390-7 on cubes of 150 mm edge length.

The test pieces were stored as specified in DIN EN 12390-2, Appendix NA, i.e. the test pieces were first stored for (24 ± 2) h in the mould at a temperature of 15°C to 22°C , protected from draughts and drying. After (24 ± 2) h the test pieces were removed from the moulds and stored for 1 d (for 2 d compressive strength) or 6 days in a water bath filled with tap water at (20 ± 2) $^\circ\text{C}$. At 7 days after casting the test pieces were removed from the water bath and stored at a temperature of (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ and a relative air humidity of (65 ± 5) % until tested.

3.5 Carbonation

The depth of carbonation d_c was determined on 100 mm x 100 mm x 500 mm concrete beams using the test method specified in [6]. The test pieces were – unless indicated otherwise – covered for 1 d in the mould and stored for 6 d under water at (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ (preliminary storage) and then at a temperature of (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ and a relative humidity of (65 ± 5) % (main storage).

The preliminary storage was varied when using some cements in order to gain an indication of any need for increased curing for Portland-limestone and Portland-composite cements:

Storage LW7: 24 h moist, 6 d water storage, then $20^\circ\text{C}/65$ r.h. until tested
 Storage LW2: 24 h moist, 1 d water storage, then $20^\circ\text{C}/65$ r.h. until tested

The concretes were tested for compressive strength at 28 d and for depth of carbonation at 14 d, 28 d, 56 d, 90 d and 180 d as well as at 1 and 2 years.

3.6 Resistance to penetration by chlorides

The resistance of the concrete to penetrating chlorides was determined here with the aid of an accelerated method (migration test). The principle of the migration test [7] is based on acceleration of the ion transport by applying an electric voltage. The applied voltage and the corresponding test time have to be matched to the expected diffusion resistance. The test pieces (cylinder $D = 100$ mm, $H = 200$ mm) for determining the migration coefficients were covered in the mould for 1 d and then stored under water (storage W) at a temperature of (20 ± 2) $^\circ\text{C}$ until tested. At 28 d or 91 d a test piece with a height of 50 mm was sawn from the central part of each cylinder. The test pieces then continued to be stored under water.

The measurements started at 35 d or 97 d. After the end of the migration test the test pieces were split parallel to the circumferential surface and the chloride penetration front was determined by spraying on an indicator (fluorescein in ethanol) and AgNO_3 solution. Not only the diffusion caused by the concentration gradient but also the ion transport, caused by the applied electrical field, have to be taken into account when formulating the transport law for a migration cell. An exact description of the test procedure and evaluation is given in, for example, [8].

3.7 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt

The freeze-thaw resistance of concrete – defined as scaling – was tested by the cube method with water (WF_W) and two freeze-thaw cycles per day as well as by the CF method [9]. The resistance to freeze-thaw with de-icing salt was tested using the CDF method [9].

In the cube method four cubes with an edge length of 100 mm were tested for each mix. In the CF and CDF methods five 150 mm x 110 mm x 70 mm test pieces were tested for each mix. In all the freeze-thaw tests the change in relative dynamic elastic modulus was determined as a characteristic value of any possible internal damage to the concrete by measuring the acoustic transit

Transportgesetzes für eine Migrationszelle der Ionentransport, der durch das angelegte elektrische Feld verursacht wird, zu berücksichtigen. Eine genaue Beschreibung der Versuchsdurchführung und -auswertung enthält z.B. [8].

3.7 Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand

Der Frostwiderstand des Betons – definiert als Abwitterung – wurde mit dem Würfelverfahren mit Wasser (WF_W) und zwei Frost-Tauwechsellagen pro Tag sowie dem CF-Verfahren [9] geprüft. Die Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands erfolgte mithilfe des CDF-Verfahrens [9].

Im Würfelverfahren wurden pro Mischung jeweils vier Würfel mit einer Kantenlänge von 100 mm geprüft. Im CF- und CDF-Verfahren wurden pro Mischung jeweils fünf Probekörper mit den Abmessungen 150 mm x 110 mm x 70 mm geprüft. Bei allen Frostprüfungen wurde jeweils durch die Messung der Schalllaufzeit auch die Änderung des relativen dynamischen E-Moduls als Kennwert für eine ggf. vorliegende innere Schädigung des Betons ermittelt. Die Verfahrensweise ist für das CIF-Verfahren in [10] und für das Würfelverfahren in [11] beschrieben.

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Ausgangsstoffe

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe Portlandzementklinker K, Hüttensand S und Kalkstein LL ist in Tafel 3 angegeben. Alle Ausgangsstoffe erfüllten die Anforderungen der DIN EN 197-1.

4.2 Eigenschaften der Zemente

Wie in Abschnitt 2 ausgeführt, sollten die Zemente eine vergleichbare 28-d-Norm-Druckfestigkeit im praxisrelevanten Bereich

time. The procedure for the CIF method is described in [10] and for the cube method in [11].

4 Description and discussion of the results

4.1 Constituent materials

The chemical compositions of the constituent materials, namely Portland cement clinker K, granulated blastfurnace slag S and limestone LL, are given in Table 3. All the constituent materials fulfilled the requirements of DIN EN 197-1.

4.2 Properties of the cements

As mentioned in Section 2, the cements were intended to have comparable 28 d standard compressive strengths in the range between 44 MPa and 48 MPa that is relevant to practical applications. Where possible the early strengths at 2 d were to lie between 17 MPa and 23 MPa. To achieve these objectives the finenesses of the main cement constituents, namely Portland cement clinker, granulated blastfurnace slag and limestone, were varied so that the different cement compositions could be expected to achieve the specified strength level.

In some cases the required cement properties could not be achieved immediately with the component finenesses initially planned. Sometimes, for example, the early strength was too low. In isolated cases the cements exhibited a significant tendency to bleeding in standard mortar because of the relatively low fineness chosen initially for the granulated blastfurnace slag. Further optimization of the cements was needed in these cases. The properties of the cements with which further investigations on mortars and concretes were carried out are listed in Tables 4 and 5.

The measured values of the particle size distributions of the cements determined with a laser diffraction spectrometer were ad-

Tafel 3: Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe Portlandzementklinker K, Hüttensand S und Kalkstein LL

Table 3: Chemical compositions of the constituents: Portland cement clinker K, granulated blastfurnace slag S and limestone LL

Messwerte Measured values	Einheit Unit	K1	K2	S1	S2	S3	LL1	LL2	LL3
SiO ₂	M.-% ¹⁾ /mass % ¹⁾	21,2	20,9	35,3	34,7	31,3	0,15	3,47	0,43
Al ₂ O ₃		5,91	5,11	12,1	15,7	16,7	0,01	0,59	0,43
TiO ₂		0,27	0,24	0,76	0,69	1,84	0,03	0,05	0,17
P ₂ O ₅		0,10	0,17	0,02	0,01	0,02	0,01	0,06	0,05
Fe ₂ O ₃		2,61	3,60	0,38	0,65	0,50	0,01	0,16	0,03
CaO		66,1	64,1	40,6	35,2	36,8	55,5	53,4	56,3
MgO		1,44	2,07	8,88	10,9	9,99	0,42	0,28	0,16
SO ₃ ²⁾		0,80	0,87	0,25	0,06	0,26	0,03	0,61	0,02
S ²⁻		–	–	0,78	1,26	0,90	–	–	–
K ₂ O		0,95	1,27	0,44	0,70	0,37	0,02	0,15	0,02
Na ₂ O		0,18	0,33	0,31	0,36	0,40	0,02	0,04	0,01
Na ₂ O-Äqu./Na ₂ O-equiv.		0,81	1,17	0,60	0,82	0,64	0,03	0,14	0,02
CO ₂		0,14	0,65	0,11	0,09	0,30	43,4	40,3	42,5
H ₂ O		0,24	0,70	0,12	0,15	0,52	0,16	0,75	0,25
TOC		–	–	–	–	–	0,013	0,074	0,013
Glasgehalt/glass content		–	–	97,9	98,9	99,3	–	–	–
(CaO+MgO)/SiO ₂		–	–	1,40	1,33	1,49	–	–	–
Methylenblauwert methylene blue value	g/100 g	–	–	–	–	–	0,03	0,40	0,13
C ₃ S	M.-% ¹⁾ /mass % ¹⁾	64,5	63,5	–	–	–	–	–	–
C ₂ S		12,4	12,8	–	–	–	–	–	–
C ₃ A		11,3	7,55	–	–	–	–	–	–
C ₄ AF		7,97	11,1	–	–	–	–	–	–
CaCO ₃		–	–	–	–	–	98,6	91,6	96,6

¹⁾ Bezogen auf die glühverlusthaltige Substanz/relative to the substance inclusive of LOI

²⁾ Sulfatschwefel/Sulfate sulfur

–: nicht bestimmt/not determined

zwischen 44 MPa und 48 MPa aufweisen. Wenn möglich, sollte die Frühfestigkeit im Alter von 2 d zwischen 17 MPa und 23 MPa liegen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die Zementhauptbestandteile Portlandzementklinker, Hüttensand und Kalkstein in ihrer Feinheit so variiert, dass bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Zemente das angegebene Festigkeitsniveau zu erwarten war.

In einigen Fällen konnten mit den hierzu zunächst projektierten Feinheiten der Komponenten nicht unmittelbar die notwendigen Zementeigenschaften erzielt werden. So fielen z.T. die Frühfestigkeiten zu gering aus. Vereinzelt zeigten die Zemente aufgrund der zunächst relativ niedrig gewählten Hüttensandfeinheit eine deutliche Tendenz zur Wasserabsonderung („Bluten“) am Normmörtel. In diesen Fällen war eine weitere Optimierung der Zemente notwendig. Die Eigenschaften der Zemente, mit denen weitere Untersuchungen an Mörteln und Betonen durchgeführt wurden, sind in den Tafeln 4 und 5 zusammengestellt.

Die Anpassung der mit einem Laserbeugungsspektrometer ermittelten Messwerte der Korngrößenverteilung der Zemente an eine RRSB-Verteilung erfolgte mittels gewichteter linearer Re-

justed to fit an RRSB distribution using weighted linear regression as described in [12]. The adjusted parameters x' and n and the correlation coefficients sq are listed in Table 4.

As a rule the cements were produced by separate grinding of the components with subsequent mixing. In two cases Portland-limestone cements were produced by intergrinding Portland cement clinker and limestone in the batch mill. For cements 2-1 (20 mass % limestone LL1) and 5-1 (35 mass % limestone LL1) the Portland cement clinker K1, which had been ground in advance in the batch mill to a fineness of 3000 cm^2/g Blaine, was inter-ground with the limestone to fineness target values of 4000 cm^2/g Blaine for cement 2-1 and 5000 cm^2/g Blaine for cement 5-1.

Apart from cement 5-1 all the cements fulfilled the mechanical and physical requirements of DIN EN 197-1 for cements of the 32,5 R strength class. Most of the compressive strengths of the CEM II cements at 28 d lay in the required range between 44 MPa and 48 MPa. The compressive strength of the Portland cement 1-1 was higher, but still below the upper limit of 52.5 MPa for cements of the 32,5 strength class. The early strengths of cements that are to be offered for sale can be optimized further but even so it is ba-

Tafel 4: Eigenschaften von Laborzementen – Spezifische Oberfläche nach Blaine, Dichte und Feinheitsparameter der RRSB-Funktion (Lageparameter x' , Steigungsmaß n und relativer Durchschnittsfehler s_q)

Table 4: Properties of laboratory cements: specific surface area (Blaine), density and fineness parameters of the RRSB function: position parameter x' , slope n and relative average error s_q

Zement/Cement			Einzelfinheiten (Soll-Werte) Individual finenesses (target values)	Feinheit Fineness Blaine	Dichte Density	$x'^{1)}$	$n^1)$	$sq^1)$	
Nr.	Art/Type	Zusammensetzung [%] Composition [%]	[cm^2/g]	[cm^2/g]	[g/cm^3]	[μm]	[-]	[%]	
1-1	CEM I	100 K1	K1: 2700	2900	3,16	21,3	0,79	1,7	
1a		100 K2	K2: 2700	3115	3,14	22,7	0,77	2,3	
2-1	CEM II/A-LL	80 K1, 20 LL1	g. M.	4340	3,05	17,5	0,75	2,4	
2-4		80 K1, 20 LL1	K1: 3500, LL1: 7000	4435	3,07	13,3	0,80	2,4	
3-1	CEM II/B-LL	75 K1, 25 LL1	K1: 4000, LL1: 7000	4900	3,03	12,4	0,84	2,5	
4-1		70 K1, 30 LL1	K1: 4500, LL1: 7000	5290	3,00	11,5	0,85	2,5	
4-2		70 K1, 30 LL1	K1: 4500, LL1: 7000	5450	3,03	10,1	0,81	2,5	
5-1		65 K1, 35 LL1	g. M.	5380	2,99	13,6	0,77	3,3	
5-3		65 K1, 35 LL1	K1: 4500, LL1: 7000	5580	3,00	10,6	0,84	2,8	
5b		65 K2, 35 LL2	K1: 4500, LL2: 10000	7130	2,97	10,1	0,77	2,9	
6		65 K1, 5 S1, 30 LL1	K1: 4500, S1: 4500, LL1: 7000	5310	3,00	11,4	0,84	2,5	
7		CEM II/B-M (S-LL)	65 K1, 10 S1, 25 LL1	K1: 4000, S1: 4000, LL1: 7000	4830	3,00	12,6	0,84	2,6
8-3			65 K1, 15 S1, 20 LL1	K1: 3500, S1: 3000, LL1: 7000	4220	3,00	15,3	0,80	2,2
9-3			65 K1, 35 S1	K1: 3500, S1: 3000	3630	3,05	17,8	0,81	2,1
9a-2			65 K1, 35 S2	K1: 3000, S2: 3000	3260	3,30	20,2	0,84	2,3
13-3			65 K1, 25 S1, 10 LL1	K1: 3500, S1: 3000, LL1: 7000	3890	3,06	18,9	1,03	2,9
14-3			65 K1, 35 S3	K1: 3500, S3: 3000	3600	3,09	21,2	0,96	2,8
15			65 K1, 15 S2, 20 LL1	K1: 3000, S2: 3000, LL1: 7000	3930	3,02	18,8	0,96	2,8
16-3	65 K1, 25 S2, 10 LL1		K1: 3500, S2: 3000, LL1: 7000	3890	3,06	20,8	0,92	2,9	
17	65 K1, 15 S2, 20 LL2		K1: 3000, S2: 3000, LL2: 10000 ²⁾	4460	3,02	17,5	0,84	2,1	
18-3	65 K1, 25 S2, 10 LL2		K1: 3500, S2: 3000, LL2: 10000 ²⁾	4320	3,06	18,0	0,96	2,5	
19	65 K1, 15 S2, 20 LL3		K1: 3000, S2: 3000, LL3: 7000	3850	3,03	19,6	0,92	1,9	
20-3	65 K1, 25 S2, 10 LL3		K1: 3500, S2: 3000, LL3: 7000	3870	3,06	19,2	0,96	2,4	
21	65 K1, 15 S3, 20 LL1		K1: 3000, S3: 3000, LL1: 7000	3950	3,03	18,7	0,96	2,2	
22-3	65 K1, 25 S3, 10 LL1		K1: 3500, S3: 3000, LL1: 7000	3850	3,06	19,0	1,01	1,8	
23	65 K1, 15 S3, 20 LL2	K1: 3000, S3: 3000, LL2: 10000 ²⁾	4760	3,02	18,0	0,85	2,6		
24	65 K1, 25 S3, 10 LL2	K1: 2600, S3: 2600, LL2: 10000 ²⁾	3640	3,05	22,8	0,89	2,5		
25	65 K1, 15 S3, 20 LL3	K1: 3000, S3: 3000, LL3: 7000	3840	3,02	20,0	0,91	1,9		
26-3	65 K1, 25 S3, 10 LL3	K1: 3500, S3: 3000, LL3: 7000	3870	3,06	18,5	0,97	2,2		

g. M.: Gemeinsame Mahlung/Interground

¹⁾ Feinheitsparameter der RRSB-Funktion bei gewichteter linearer Regression/Fineness parameters of the RRSB function with weighted linear regression

²⁾ Kalkstein wurde bereits mit höherer Feinheit angeliefert/Limestone already very fine as supplied

gression nach [12]. Die Anpassungsparameter x' und n sowie der Korrelationskoeffizient s_q der Zemente sind in Tafel 4 angegeben.

In der Regel wurden die Zemente durch getrenntes Mahlen der Komponenten und anschließendes Mischen hergestellt. In zwei Fällen wurden Portlandkalksteinzemente durch die gemeinsame Mahlung von Portlandzementklinker und Kalkstein in der Chargenmühle hergestellt. Bei den Zementen 2-1 (20 M.-% Kalkstein LL1) und 5-1 (35 M.-% Kalkstein LL1) wurden hierzu der in der Chargenmühle auf eine Feinheit von 3 000 cm²/g nach Blaine vorgemahlene Portlandzementklinker K1 gemeinsam mit dem Kalkstein auf Zielwerte der Feinheit von 4 000 cm²/g nach Blaine für Zement 2-1 und 5 000 cm²/g nach Blaine für Zement 5-1 gemahlen.

Bis auf den Zement 5-1 erfüllten alle Zemente die mechanischen und physikalischen Anforderungen der DIN EN 197-1 an Zemente der Festigkeitsklasse 32,5 R. Die Druckfestigkeiten der CEM II-Zemente im Alter von 28 d lagen überwiegend im angestrebten Bereich zwischen 44 MPa und 48 MPa. Die Druckfestigkeit des Portlandzements 1-1 war höher, jedoch noch unterhalb der Obergrenze von 52,5 MPa für Zemente der Festigkeitsklasse 32,5. Auch wenn im Hinblick auf die Frühfestigkeit marktgängiger Zemente weitere Optimierungsmöglichkeiten gegeben sind, kann

sichtlich möglich zu sein, den Einfluss dieser Zemente auf die Eigenschaften von Betonen, die für die Dauerhaftigkeit relevant sind, zu bewerten.

4.3 Porosity and pore radius distribution

Porosity and pore size distribution are of fundamental importance for practically all the durability-relevant properties of cement-bonded building materials. Harmful effects usually find their way into the building material via the pore system. The resistance of the concrete to penetration by harmful substances, i.e. the impermeability of the concrete, therefore plays a special part in its durability.

By way of example the characteristic values of mortars, measured by mercury intrusion porosimetry, are listed in Tables 6 and 7 for some of the mixes. These also give the percentages of voids $\leq 0.01 \mu\text{m}$, $\leq 0.1 \mu\text{m}$ and $> 0.1 \mu\text{m}$ in addition to the density, bulk density, porosity, median radius, threshold radius and internal surface area. The threshold radius of the pore radius distribution is an informative characteristic value for assessing the resistance to chloride ions in mixes containing fly ash and/or granulated slag. The percentage of voids $> 0.1 \mu\text{m}$ ($> 100 \text{ nm}$) can be taken as the void fraction that is relevant to the penetration of CO₂ [13].

Regardless of age the total porosity determined using mercury intrusion porosimetry was larger when using CEM II cements than

Tafel 5: Eigenschaften von Laborzementen – Wasseranspruch (WA), Erstarrungsanfang (EA), Erstarrungsende (EE), Raumbeständigkeit (RB), Zementnormdruckfestigkeit im Alter von 2 d, 7 d, 28 d und 90 d

Table 5: Properties of laboratory cements: water demand (WA), initial set (EA), final set (EE), soundness (RB), cement standard compressive strengths at 2 d, 7 d, 28 d and 90 d

Zement Cement	WA	EA	EE	RB	Druckfestigkeit/Compressive strength			
					2 d	7 d	28 d	90 d
Nr.	[M.-%/mass %]	[min]		[mm]	[MPa]			
1-1	23,2	140	185	2	23,9	39,4	51,2	59,2
1a	25,0	245	355	1	22,4	37,6	51,6	57,2
2-1	21,5	165	180	2	21,5	34,5	43,9	n.b.
2-4	24,5	105	175	n.b.	24,2	35,4	46,2	n.b.
3-1	31,2	135	170	0	27,9	42,6	49,6	54,9
4-1	32,0	122	160	1	28,3	39,4	45,3	49,7
4-2	25,5	85	120	n.b.	24,1	32,8	42,8	n.b.
5-1	24,0	210	240	1	9,8	19,3	27,5	35,6
5-3	26,5	75	130	n.b.	22,1	32,2	39,7	n.b.
5b	34,2	125	180	n.b.	25,0	36,9	44,4	47,3
6	30,6	138	180	1	23,3	36,6	46,5	51,4
7	29,8	135	175	0	21,7	36,7	47,0	56,0
8-3	26,3	140	195	n.b.	20,9	35,2	47,4	49,1
9-3	26,0	195	235	n.b.	18,6	35,1	53,7	62,6
9a-2	26,5	195	245	0	16,2	32,7	53,2	64,2
13-3	26,5	185	185	1,3	18,9	36,0	50,0	63,8
14-3	27,0	215	250	0,5	19,9	39,0	58,0	63,1
15	26,5	185	230	1,5	16,5	31,8	45,6	56,3
16-3	26,5	180	220	0,5	19,6	36,6	51,5	62,9
17	27,0	160	195	0,5	18,9	33,6	48,1	56,4
18-3	26,5	155	220	1,0	20,5	39,0	52,1	63,5
19	26,0	185	215	1,0	18,0	33,4	47,7	54,5
20-3	26,0	160	210	1,0	19,4	36,5	52,0	63,6
21	26,0	175	215	1,0	20,3	35,7	49,3	57,0
22-3	26,5	165	205	1,0	21,2	39,1	54,1	61,1
23	28,0	175	215	0,8	20,6	35,6	48,7	55,7
24	25,5	190	220	0,5	16,3	30,4	50,2	58,7
25	26,0	180	210	1,0	18,7	33,4	46,5	54,3
26-3	27,0	180	220	0,0	19,4	38,5	51,4	58,4

n.b.: nicht bestimmt/not determined

der Einfluss dieser Zemente auf dauerhaftigkeitsrelevante Eigenschaften von Betonen grundsätzlich beurteilt werden.

4.3 Porosität und Porenradienverteilung

Porosität und Porengrößenverteilung sind für praktisch alle dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften zementgebundener Baustoffe von grundlegender Bedeutung. Schädigende Einflüsse finden in der Regel ihren Weg über das Porensystem in den Baustoff. Dem Widerstand des Betons gegen das Eindringen schädigender Stoffe, der Dichtheit des Betons, kommt daher für dessen Dauerhaftigkeit eine besondere Rolle zu.

Die an Mörteln mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Kennwerte sind beispielhaft für einige Mischungen in den Tafeln 6 und 7 zusammengestellt. Neben der Dichte, der Rohdichte, der Porosität, dem Medianradius, dem Grenzradius und der inneren Oberfläche sind dort auch die Porenanteile $\leq 0,01 \mu\text{m}$, $\leq 0,1 \mu\text{m}$ und $> 0,1 \mu\text{m}$ angegeben. Während der Grenzradius der Porenradienverteilung bei Mischungen mit Flugasche und/oder Hüttensand ein aussagekräftiger Kennwert zur Beurteilung des Diffusionswiderstands gegenüber Chloridionen ist, kann der Porenanteil $> 0,1 \mu\text{m}$ ($> 100 \text{ nm}$) als der für das Eindringen von CO_2 relevante Porenanteil angenommen werden [13].

Unabhängig vom Alter waren die mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Gesamtporositäten bei Verwendung der CEM II-Zemente im Vergleich zum Portlandzement 1-1 größer. Im Alter von 28 d betrug die mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie an Mörtel M1 ermittelte Gesamtporosität mit Portlandzement 1-1 rd. 12 Vol.-%. Die Werte für die untersuchten Portlandkalksteinzemente lagen zwischen 14,7 Vol.-% und 16,5 Vol.-%. Die Mörtel mit Portlandkompositzementen wiesen Gesamtporositäten zwischen 13,8 Vol.-% und 15,5 Vol.-% auf.

Der kleinste mit dem verwendeten Hg-Porosimeter auflösbare Radius liegt bei 4 nm. Da im Zementstein noch erhebliche Porositätsanteile unterhalb von 4 nm enthalten sind, wurde an einigen Mörteln zusätzlich die Gesamtporosität unter Druck von 15 MPa ermittelt. Bei Anwendung der Kelvin-Gleichung unter Berücksichtigung der Trocknung bei 105 °C kann diesem Wert ein Radius von 0,25 nm zugeordnet werden [14].

In Bild 1 ist neben ausgewählten Ergebnissen der Quecksilberdruckmessungen bei einem Radius von 0,25 nm (0,00025 μm) ebenfalls die über die Wasseraufnahme unter Druck ermittelte Gesamtporosität eingezeichnet. Verbindet man die Gesamtporosität bei einem unteren Radius von 4 nm (0,004 μm) mit der über die Wasseraufnahme unter Druck ermittelte gesamte offene Mörtelporosität bei einem Radius von 0,25 nm (0,00025 μm), so ergibt sich für die untersuchten Mörtel in Bild 1 eine weitgehend kontinuierliche Fortsetzung der Summenkurven. Bei dem Mörtel mit dem Portlandzement 1-1 beträgt der mit der Quecksilberdruckporosimetrie erfasste Porenanteil im Alter von 28 d rd. 60 % der über die Wasseraufnahme unter Druck ermittelten gesamten offenen Mörtelporosität. Für die Mörtel mit den Zementen 3-1, 5-3, 6 und 17 liegt der Anteil bei 66 % bis 71 %. Diese Mörtel weisen damit einen etwas geringeren Anteil sehr feiner Gelporen auf, was mit dem verringerten Klinkeranteil in Verbindung zu bringen ist. Dass das Porensystem der hier untersuchten Mörtel mit kalksteinhaltigen Zementen gröber war als das Porensystem des Mörtels mit dem Portlandzement 1-1, zeigte auch die zeitliche Entwicklung des Medianradius der Mörtel (Tafeln 6 und 7).

Eine wesentliche Verringerung des Grenzradius der Porenradienverteilung, der bei Mischungen mit Flugasche und/oder höheren Hüttensandgehalten ein aussagekräftiger Kennwert zur Beurteilung des Diffusionswiderstands gegenüber Chloridionen ist, konnte bei den in den Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) verwendeten Hüttensandgehalten bis 15 M.-% noch nicht festgestellt werden.

4.4 Carbonatisierung

Die Diffusion von CO_2 durch das Porensystem des Betons ist der geschwindigkeitsbestimmende Parameter der Carbonatisierung. Da sich mit steigendem Wasserzementwert (w/z-Wert) der Kapillarporenraum und damit die Gasdurchlässigkeit des Zementsteins

with Portland cement 1-1. At 28 d the total porosity of mortar M1 made with Portland cement 1-1 and measured using mercury intrusion porosimetry was about 12 vol.%. The values for the Portland-limestone cements examined lay between 14.7 vol.% and 16.5 vol.%. The mortars made with Portland-composite cements had total porosities of between 13.8 vol.% and 15.5 vol.%.

The smallest radius that can be differentiated with the mercury porosimeter used is 4 nm. A considerable percentage of the porosity in the hardened cement paste lies below 4 nm so the total porosity under a pressure of 15 MPa was also determined for some mortars. A radius of 0.25 nm can be assigned to this value when using the Kelvin equation and taking the drying at 105 °C into consideration [14].

Fig. 1 shows not only selected results from the mercury intrusion porosimetry but also the total porosity at a radius of 0.25 nm (0.00025 μm) determined by water absorption under pressure. If the total porosity at a lower radius of 4 nm (0.004 μm) is joined to the total open mortar porosity at a radius of 0.25 nm (0.00025 μm) determined by water absorption under pressure then this forms a substantially continuous extension of the cumulative curves for the mortars examined in Fig. 1. For the mortar made with Portland cement 1-1 the percentage of voids measured by mercury intrusion porosimetry at 28 d was about 60 % of the total open mortar porosity measured by water absorption under pressure. For the mortars made with cements 3-1, 5-3, 6 and 17 this percentage was 66 % to 71 %. These mortars therefore had a somewhat smaller percentage of very fine gel pores, which is associated with the reduced percentage of clinker. The change with time of the median radius of the mortars (Tables 6 and 7) also shows that the pore systems of the mortars investigated here made with cements containing limestone were coarser than the pore system of the mortar made with Portland cement 1-1.

The threshold radius of the pore radius distribution is a meaningful characteristic value for assessing the resistance to the diffusion of chloride ions in mixes containing fly ash and/or larger quantities of granulated blastfurnace slag. However, it has not yet been possible to establish any substantial reduction of the threshold radius for the levels of granulated blastfurnace slag of up to 15 % used in the CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements

4.4 Carbonation

The diffusion of CO_2 through the pore system of the concrete is the rate-determining parameter for carbonation. The capillary

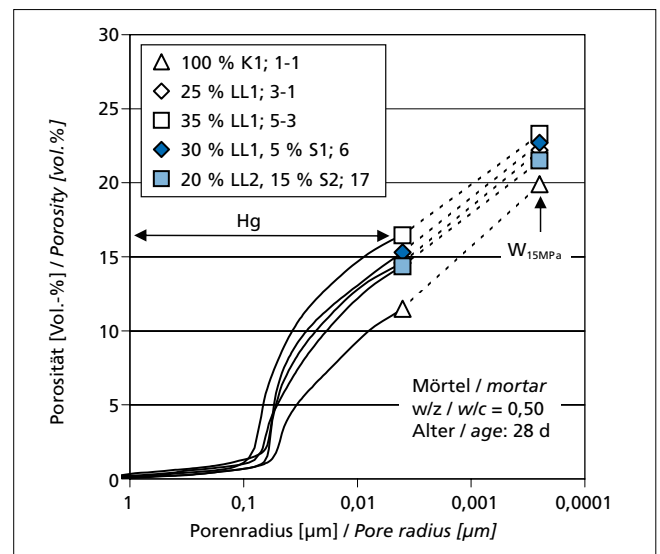


Bild 1: Kumulative Porengrößenverteilung ermittelt durch Quecksilberdruckporosimetrie (Hg) und Wasseraufnahme unter Druck an Mörteln $W_{15\text{MPa}}$
Figure 1: Cumulative pore size distribution determined by mercury intrusion porosimetry (Hg) and by water absorption $W_{15\text{MPa}}$ of mortars under pressure

Tafel 6: Ergebnisse der Quecksilberdruckmessungen an Mörteln M1 mit w/z = 0,50
 Table 6: Results of mercury intrusion porosimetry on M1 mortars with w/c = 0.50

Zement Cement	Alter Age	ρ_{Hg}	$\rho_{g, Hg}$	Porosität/Porosity				Median- radius <i>Median radius</i>	Grenz- radius <i>Threshold radius</i>	Innere Oberfläche <i>Internal surface area</i>
				Gesamt Total	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$	$> 0,1$			
					μm					
		[g/cm ³]		[Vol.-%]				[μm]		[m ² /g]
1-1	2d	2,59	2,17	16,0	2,3	10,8	5,2	0,069	0,20	6,3
	28d	2,49	2,20	11,6	2,3	11,0	0,7	0,047	0,06	6,6
	90d	2,47	2,18	11,7	2,3	11,1	0,6	0,044	0,06	6,6
2-1	28d	2,47	2,10	14,9	3,3	13,3	1,6	0,030	0,07	9,2
2-4	2d	2,52	2,08	17,1	2,0	10,0	7,2	0,239	0,36	6,2
	28d	2,49	2,13	14,7	1,8	13,6	1,1	0,064	0,07	6,2
	90d	2,48	2,13	14,1	1,7	13,1	1,0	0,054	0,06	6,1
3-1	2d	2,50	2,08	17,0	2,2	11,5	5,4	0,136	0,21	6,8
	28d	2,49	2,12	14,7	1,9	14,0	0,7	0,060	0,06	6,7
	91d	2,48	2,12	14,4	1,9	13,6	0,8	0,052	0,53	6,4
4-1	28d	2,46	2,10	14,7	2,4	14,0	0,7	0,051	0,05	7,2
4-2	28d	2,48	2,09	15,8	1,8	14,8	1,0	0,060	0,07	6,4
5-1	2d	2,55	2,04	19,7	1,6	8,1	11,5	0,426	0,53	5,1
	28d	2,50	2,09	16,1	2,2	11,2	4,9	0,152	0,20	6,8
	91d	2,50	2,09	16,0	2,2	14,5	1,5	0,071	0,10	7,1
5-3	2d	2,54	2,07	18,3	2,1	10,1	8,2	0,213	0,25	6,3
	28d	2,51	2,09	16,5	1,8	15,4	1,1	0,068	0,09	6,6
	91d	2,48	2,09	15,8	1,8	15,0	0,8	0,058	0,07	6,7
6	2d	2,51	2,08	17,2	2,2	10,6	6,5	0,159	0,23	6,6
	28d	2,47	2,09	15,4	2,4	14,1	1,3	0,057	0,06	7,3
	91d	2,48	2,12	14,6	2,1	13,8	0,8	0,052	0,06	6,9
7	28d	2,48	2,16	13,9	2,2	13,4	0,5	0,050	0,06	6,9
15	28d	2,49	2,14	13,8	2,1	13,0	0,8	0,075	0,09	6,6
17	2d	2,57	2,12	17,4	2,0	8,9	8,5	0,248	0,30	5,8
	28d	2,48	2,12	14,4	2,3	13,4	1,0	0,065	0,07	7,2
	91d	2,46	2,12	13,8	2,2	13,1	0,7	0,054	0,06	6,9
19	28d	2,49	2,13	14,5	2,3	13,5	0,9	0,064	0,08	7,1
21	28d	2,49	2,10	15,5	2,0	14,5	1,0	0,074	0,09	7,1
23	28d	2,48	2,11	14,5	2,3	13,6	0,9	0,051	0,07	7,6
25	28d	2,48	2,12	14,3	2,1	13,4	1,0	0,060	0,07	6,9

jeweils Mittelwerte aus zwei Messungen/each figure is an average value of two measurements

Tafel 7: Ergebnisse der Quecksilberdruckmessungen an Mörteln M2 mit w/z = 0,65
 Table 7: Results of mercury intrusion porosimetry on M2 mortars with w/c = 0.65

Zement Cement	Alter Age	ρ_{Hg}	$\rho_{g, Hg}$	Porosität/Porosity				Median- radius <i>Median radius</i>	Grenz- radius <i>Threshold radius</i>	Innere Oberfläche <i>Internal surface area</i>
				Gesamt Total	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$	$> 0,1$			
					μm					
		[g/cm ³]		[Vol.-%]				[μm]		[m ² /g]
1-1	28 d	2,10	2,10	15,1	3,2	14,3	0,8	0,062	0,07	8,8
2-4		2,47	2,02	18,2	2,4	14,0	4,2	0,070	0,20	7,9
5-1		2,49	2,01	19,1	2,3	11,3	7,8	0,288	0,38	7,4
5-3		2,49	2,00	20,1	2,2	14,3	5,8	0,149	0,21	7,8
6		2,50	2,04	18,2	2,8	15,6	2,6	0,113	0,13	8,8
17		2,48	2,03	17,8	2,6	14,4	3,4	0,123	0,27	8,4

jeweils Mittelwerte aus zwei Messungen/each figure is an average value of two measurements

erhöhen, nimmt der w/z-Wert in Bezug auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und -tiefe eine dominante Stellung ein [15]. Die Carbonatisierungstiefe ist aber auch vom Klinkergehalt des Zements im Beton abhängig. Beton aus Portlandzement hat wegen des hohen Calciumhydroxidgehalts ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) im Zementstein einen entsprechenden Widerstand gegen Carbonatisierung. Bis zu einem Hüttensandgehalt von rd. 25 M.-% entsprechen die Carbonatisierungstiefen nach Literaturangaben denen von Portlandzementbetonen. Bei Verwendung inerte Hauptbestandteile wie Kalksteinmehl können grundsätzlich die Erhöhung der (Kapillar)Porosität der Matrix sowie die Verringerung des Klinkergehalts einen Einfluss auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und die -tiefe ausüben.

Bei Einsatz von Zementen mit ≤ 20 M.-% Kalkstein LL wurden tendenziell geringfügig höhere Carbonatisierungstiefen ermittelt als an entsprechend zusammengesetzten Mörteln bzw. Betonen mit Portlandzementen gleicher Festigkeitsklasse [16]. Da bei einer weiteren Erhöhung des Kalksteingehalts in Portlandkalksteinzementen im Vergleich zu den heute eingesetzten CEM II/A-LL eine Erhöhung der Porosität der Zementsteinmatrix zu erwarten war, war ebenfalls davon auszugehen, dass die Carbonatisierungstiefen von Betonen unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit Kalksteingehalten bis 35 M.-% (CEM II/B-LL) ebenfalls tendenziell erhöht sein werden [17]. Durch eine Erhöhung der Feinheit des Klinkeranteils zur Sicherstellung eines entsprechenden Festigkeitsniveaus kann dieser Effekt ggf. teilweise kompensiert werden.

Zur Einordnung der hier erzielten Ergebnisse zeigt Bild 2 die zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen einiger untersuchter Betone mit der Zusammensetzung für die Expositionsklasse XC3 im Vergleich zu dem Wertebereich, der nach Literaturangaben [15, 16] für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist. Diese Zemente dürfen in allen Expositionsklassen für carbonatisierungsinduzierte Bewehrungskorrosion verwendet werden. Der Beton unter Verwendung des Zements 5-3 mit 35 M.-% Kalkstein erfüllte nicht die Anforderungen der Expositionsklasse XC3 mit einem höchstzulässigen Wasserzementwert $w/z = 0,65$ bzgl. der Mindestdruckfestigkeitsklasse C20/25. Zement 5-3 erfüllte

void space, and hence the gas permeability of the hardened cement paste, increase with rising water/cement (w/c) ratio, so the w/c ratio has a dominant position with respect to the rate and depth of carbonation [15]. However, the depth of carbonation is also dependent on the clinker content of the cement used in the concrete. Because of its high calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) content in the hardened cement paste any concrete made with Portland cement has a correspondingly high resistance to carbonation. According to the information in the literature the depths of carbonation up to a granulated blastfurnace slag content of about 25 mass % correspond to those of Portland cement concretes. When inert main constituents like limestone meal are used the increase in (capillary) porosity of the matrix and the reduction of the clinker content can in principle have an effect on the rate and depth of carbonation.

When cements with ≤ 20 mass % limestone LL were used the measurements showed a tendency to slightly greater depths of carbonation than in mortars and concretes of corresponding composition made with Portland cement of the same strength class [16]. An increase in the porosity of the hardened cement paste matrix could be expected with a further increase in the limestone content in Portland-limestone cements when compared with the CEM II/A-LL cement currently used. It could therefore be assumed that the depths of carbonation of concretes made with Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone (CEM II/B-LL) would also tend to increase [17]. This effect can be partially offset by increasing the fineness of the clinker fraction to ensure an appropriate strength level.

To classify the results achieved here Fig. 2 shows the development with time of the depth of carbonation in some of the concretes investigated with compositions for exposure class XC3 compared with the range of values that, according to the literature [15, 16], can be assumed for the cements CEM I to CEM III/B under the test conditions used here. These cements are approved for use in all exposure classes for carbonation-induced reinforcement corrosion. The concrete made with cement 5-3 with 35 mass % limestone and a maximum permissible water/cement ratio $w/c = 0.65$ did not fulfil the requirements for exposure class XC3 with respect to the minimum compressive strength class C20/25. Cement 5-3 did in

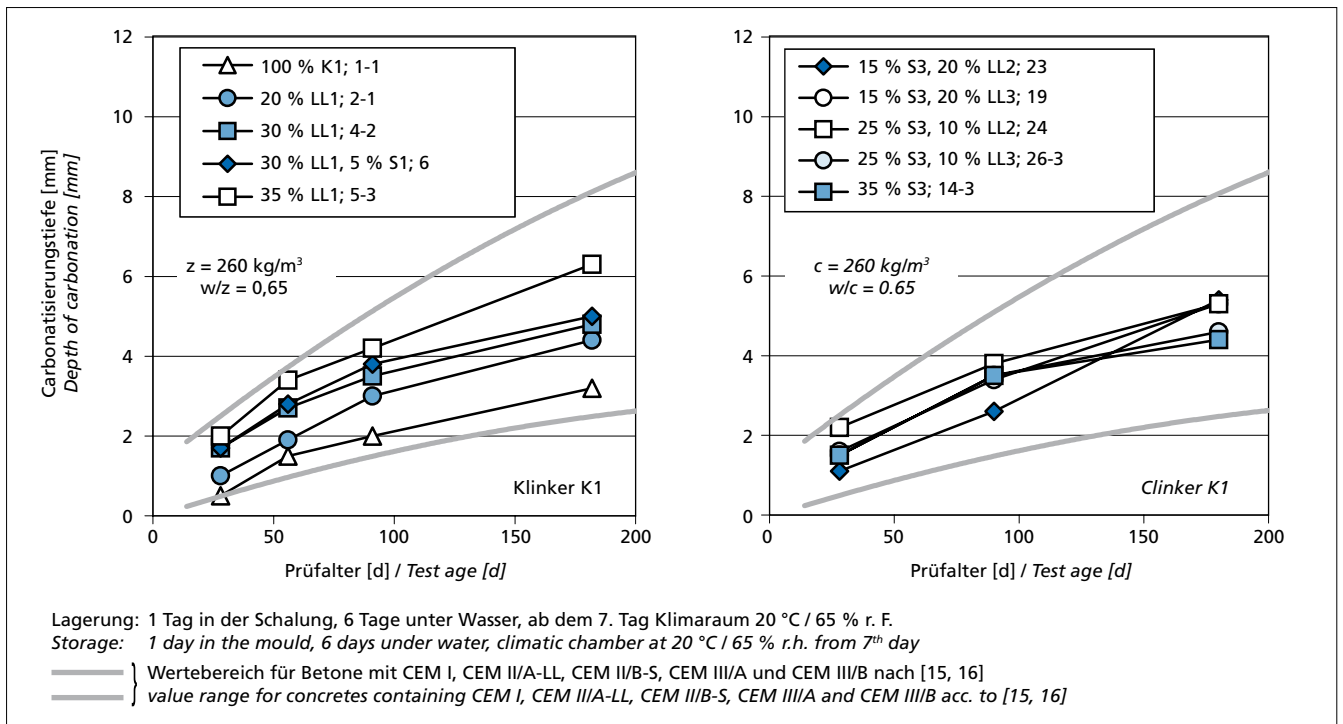


Bild 2: Zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts)

Figure 2: Development with time of the depth of carbonation in concretes made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) and various Portland-composite cements (right)

zwar die Festigkeitsanforderungen der DIN EN 197-1, wies aber mit einer 28-d-Normdruckfestigkeit von 40 MPa eine Festigkeit auf, die für marktgängige Zemente der Festigkeitsklasse 32,5 in Deutschland zu niedrig ist.

Aus der Darstellung in Bild 2 wird deutlich, dass die hier ermittelten Carbonatisierungstiefen für Betone unter Verwendung von Zementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein dennoch in dem Wertebereich liegen, der nach Literaturangaben für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist. Gleiches gilt für die hier ermittelten Carbonatisierungstiefen für Betone unter Verwendung von Portlandkompositzementen mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 25 M.-% Hüttensand/10 M.-% Kalkstein (Bild 2).

Der Klinkergehalt der Zemente kann nur bedingt als Begründung für die Erhöhung der Carbonatisierungstiefen der Betone mit CEM II-Zementen im Vergleich zu dem Portlandzement Zement 1-1 herangezogen werden. Mit einigen der Zemente wurden analog zum Beton Mörtel mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,65$ hergestellt (Tafel 7). Da das CO_2 aus der Luft durch Diffusionsvorgänge in den Beton eindringt, sind besonders die Poren im Zementstein für die Carbonatisierungsgeschwindigkeit maßgebend, in denen dieser Transportprozess stattfinden kann. Als der für das Eindringen von CO_2 relevante Porenanteil kann der Porenanteil $> 100\text{ nm}$ ($0,1\ \mu\text{m}$) angenommen werden [13]. Bild 3 zeigt den Zusammenhang zwischen diesem Porenanteil – ermittelt mit der Quecksilberdruckporosimetrie – und der Carbonatisierungstiefe der Betone zu verschiedenen Altern. Der Zusammenhang ist deutlich und auch die Werte des Zements 5-1 fügen sich in diesen Zusammenhang ein.

Bild 4 zeigt die bei Lagerung LW2 ermittelten Druckfestigkeiten und Carbonatisierungstiefen als Relativwerte bei Bezug auf die bei Lagerung LW7 ermittelten Werte. Man erkennt, dass der Abfall der Druckfestigkeit bei Verkürzung der Nachbehandlung bei den Betonen mit CEM II-Zementen geringer ausfiel als bei dem Beton mit dem Portlandzement 1-1.

Die relativen Carbonatisierungstiefen der Betone mit CEM II-Zementen sind niedriger als bei dem Beton mit dem Portland-

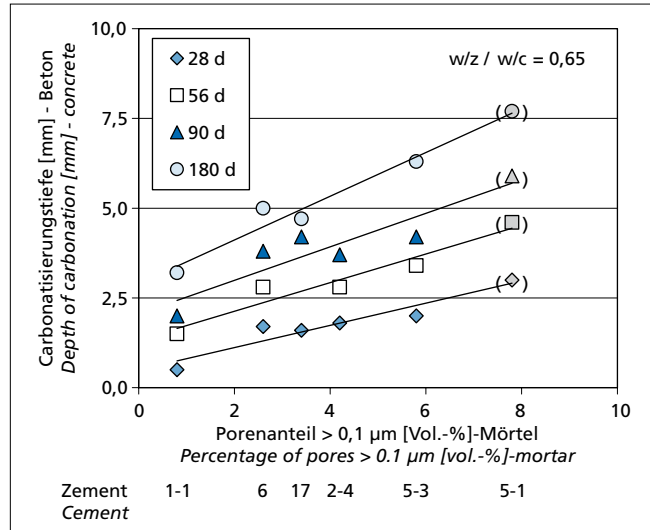


Bild 3: Zusammenhang zwischen dem Porenanteil $> 0,1\ \mu\text{m}$ von Mörteln im Alter von 28 d und den Carbonatisierungstiefen entsprechender Betone

Figure 3: Relationship between the percentage of pores $> 0,1\ \mu\text{m}$ in mortars at 28 d and the depth of carbonation in corresponding concretes

fact fulfil the strength requirements of DIN EN 197-1 but, with a 28 day standard strength of 40 MPa, had a strength that is too low for saleable cements of the 32,5 strength class in Germany.

From Fig. 2 it is clear that the depths of carbonation measured here for concretes made with cements containing up to 35 mass % limestone still lie within the range of values that, according to the literature, can be assumed for cements CEM I to CEM III/B under the test conditions used here. The same applies for the depths of carbonation measured here for concretes made with Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace

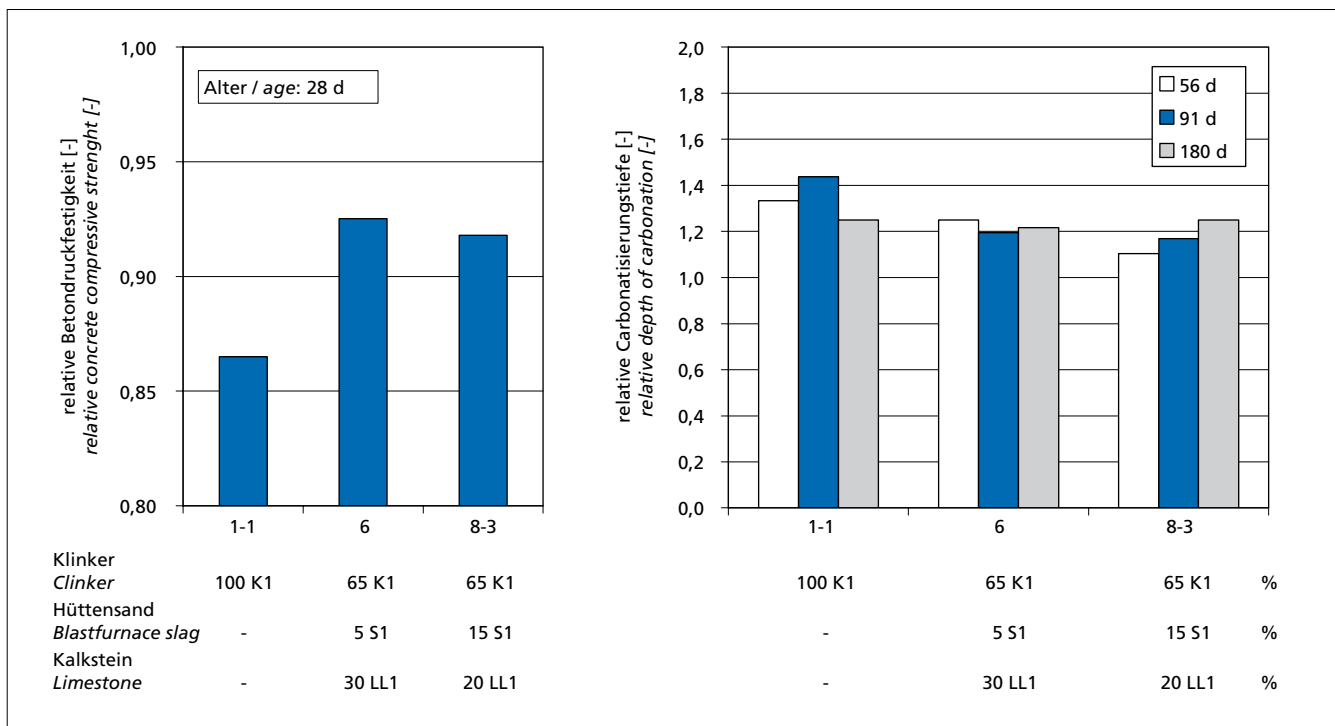


Bild 4: Relative Druckfestigkeit (links) und relative Carbonatisierungstiefen (rechts) der untersuchten Betone mit $w/z = 0,65$ und $z = 260\text{ kg/m}^3$ für verschiedene Zemente – Relativwerte: Werte bei Lagerung LW2 bezogen auf Werte bei Lagerung LW7

Figure 4: Relative compressive strength (left) and relative depth of carbonation (right) of the concretes with $w/c = 0,65$ and $c = 260\text{ kg/m}^3$ for various cements – relative values: values for LW2 storage relative to values for LW7 storage

zement 1-1. Die Betone mit den untersuchten CEM II-Zementen sind daher hinsichtlich Druckfestigkeit und Carbonatisierung nicht nachbehandlungsempfindlicher als der Beton mit Portlandzement.

4.5 Widerstand gegen eindringende Chloride

4.5.1 Portlandkalksteinelemente

Durch den Einsatz von bis zu 25 M.-% Kalkstein wird nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen der Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden nicht wesentlich beeinträchtigt [18]. Für Betone mit Portlandkalksteinelementen CEM II/B-LL und Kalksteingehalten > 25 M.-% konnte vermutet werden, dass sich der Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden im Vergleich zu Betonen mit Portlandzement gleicher Festigkeitsklasse leicht verringern wird. Dies bestätigen die hier erzielten Ergebnisse. Bild 5 zeigt die an Beton mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ im Alter von 35 d ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten bei Verwendung verschiedener Laborzemente. Die ermittelten Werte lagen bei Verwendung von Portlandkalksteinelementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein etwas oberhalb des Betons mit Portlandzement, aber noch in der Größenordnung der für Portland- und Portland-HS-Zemente angegebenen Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M}$ zwischen rd. 10 und $25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [3, 19].

4.5.2 Portlandkompositzemente

Für das Porengefüge von Betonen mit hüttensandhaltigen Zementen ist der im Vergleich zu reinen Portlandzementbetonen höhere Anteil feinerer Poren charakteristisch. Der Kapillarporenraum, der maßgeblich für die wesentlichen Transportprozesse „Kapillares Saugen“ und „Diffusion“ verantwortlich ist, wird bei höheren Hüttensandgehalten zugunsten des i.W. nicht transportrelevanten Gelporenraumes verringert. Durch die Verwendung eines Hochofenzementes CEM III/B verringert sich der Chloridmigrationskoeffizient im Vergleich zu einem Beton mit Portlandzement bis zu einem Faktor 10 [19, 20]. Gehlen [19] gibt für Beton mit einem Wasserzement $w/z = 0,50$ unter Verwendung von Hochofenzement CEM III/B einen Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M} \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ an. Als Ergebnisse weiterer Versuchsreihen werden in [20] für CEM II-S Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M} \approx 5$ bis $9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ angegeben. Die Chloridmigrationskoeffizienten bei Verwendung der Portlandkompositzemente mit bis

slag and limestone in compositions ranging between 5 mass % slag/ 30 mass % limestone and 25 mass % slag/10 mass % limestone (Fig. 2).

The clinker content of the cements is only responsible to a limited extent for the increase in depths of carbonation of the concretes made with CEM II cements when compared with the 1-1 Portland cement. Mortars with water/cement ratio $w/c = 0.65$ were produced with some of the cements in the same way as for the concrete (Table 7). The CO_2 from the air penetrates into the concrete by diffusion processes so the pores in the hardened cement paste in which this transport process can take place are crucial for the rate of carbonation. The percentage of voids > 100 nm (0.1 μm) can be assumed to be the void fraction relevant for the penetration of CO_2 [13]. Fig. 3 shows the relationship between this void fraction – determined by mercury intrusion porosimetry – and the depth of carbonation in the concretes at different ages. The relationship is clear, and the values for the cement 5-1 also fit into this relationship.

Fig. 4 shows the compressive strengths and depths of carbonation determined during the LW2 storage as relative values in relation to the values determined during the LW7 storage. It can be seen that the drop in compressive strength with the shorter curing time was less for the concretes made with CEM II cements than for the concrete made with Portland cement.

The relative depths of carbonation of the concretes made with CEM II cements are lower than for the concrete made with the 1-1 Portland cement. As far as compressive strength and carbonation are concerned the concretes made with the CEM II cements investigated are therefore not more sensitive to curing than the concrete made with Portland cement.

4.5 Resistance to penetrating chlorides

4.5.1 Portland-limestone cements

According to the available investigative results the resistance to penetration by chlorides is not substantially adversely affected by the use of up to 25 mass % limestone [18]. For concretes made with CEM II/B-LL Portland-limestone cement containing > 25 mass % limestone it was presumed that there would be a slight reduction in the resistance to penetration by chlorides when compared to concretes made with Portland cement of the same strength class. This is confirmed by the results obtained here. Fig. 5 shows the chloride migration coefficients measured in concrete with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ at 35 d

using various laboratory cements. The values measured when using Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone were somewhat higher than for the concrete made with Portland cement but still of the same order of magnitude as the chloride migration coefficients $D_{Cl,M}$ given for Portland cements and highly sulfate resisting Portland cements, namely between about 10 and $25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [3, 19].

4.5.2 Portland-composite cements

The pore structure of concretes made with cements containing granulated blastfurnace slag is characterized by a higher percentage of fine pores than in pure Portland cement concretes. The capillary pore space, which is largely responsible for the important “capillary suction” and “diffusion” transport processes, is reduced at higher levels of granulated blastfurnace slag in favour of the gel pore space, which is not significantly relevant to transport. The use of a CEM III/B blast-

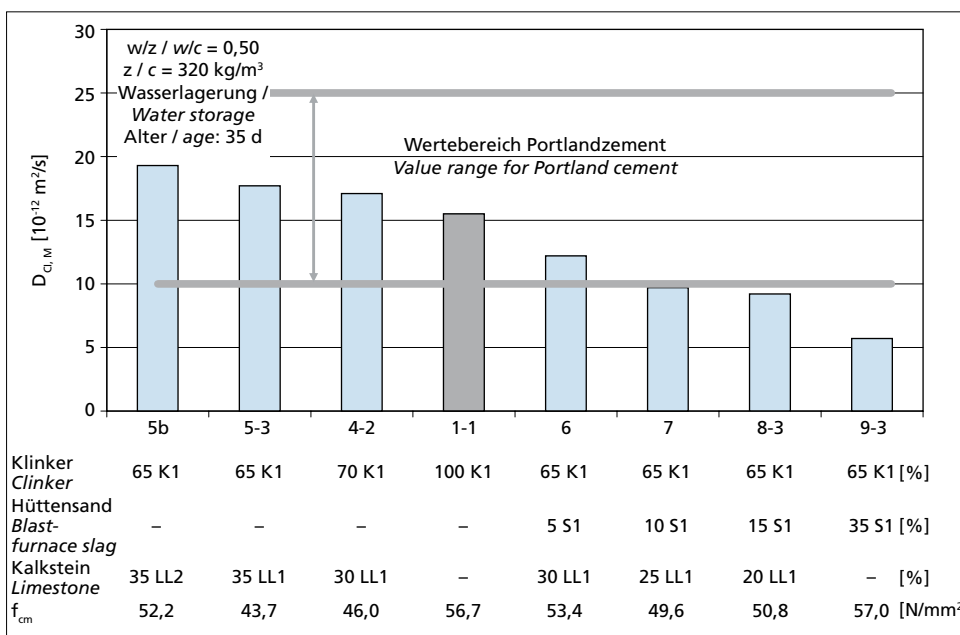


Bild 5: Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M}$ der untersuchten Betone mit $w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$ – Wasserlagerung

Figure 5: Chloride migration coefficient $D_{Cl,M}$ of concretes with $w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$ – water storage

zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 15 M.-% Hüttensand/20 M.-% Kalkstein liegen hier im Bereich zwischen der Untergrenze für Portlandzemente ($D_{Cl,M} \approx 10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) und dem Wert für Portlandhüttenzement mit 35 M.-% Hüttensand ($D_{Cl,M} \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, vgl. Bild 5).

4.6 Frostwiderstand

4.6.1 Allgemeines

Bei Schäden infolge eines Frostangriffs wird zwischen äußerer und innerer Schädigung unterschieden. Äußere Schäden zeigen sich in Form von Oberflächenabwitterungen. Dabei werden kleine Partikel oder dünne Schichten aus der Oberfläche des Betons herausgelöst oder abgesprengt. Der hydraulische Druck, hervorgerufen durch die 9 %ige Volumenausdehnung beim Phasenübergang des Wassers zu Eis, führt bei einer Frostbeanspruchung zu Spannungen im Gefüge poröser Stoffe, wenn sich Wasser in den Poren befindet, dieses gefrieren kann und kein ausreichender Expansionsraum für die Volumenvergrößerung zur Verfügung steht. Schäden können entstehen, wenn die erzeugten Spannungen die Zugfestigkeit des jeweiligen Materials überschreiten. Aus diesem Grund kann es im Inneren von Betonen bei Überschreitung der sog. „kritischen Sättigung“ zu einer Schädigung des Betongefüges kommen.

Wird der Beton mit künstlich eingeführten Luftporen ausreichender Größe und Verteilung hergestellt, ist dieses Risiko i.d.R. vollständig ausgeschlossen. Da bei reiner Frostbeanspruchung in Deutschland – im Gegensatz zu vielen anderen Ländern – die Verwendung von LP-Mitteln nicht üblich ist, kann die Frage der inneren Schädigung für solche Betone von Bedeutung sein. Innere Gefügeschädigungen, d.h. die fortschreitende Zerstörung des tieferliegenden Betongefüges, sind zunächst optisch von außen nicht erkennbar, können jedoch z.B. mithilfe der Messung der Ultraschalllaufzeit festgestellt werden [z.B. 11, 21, 22]. Im fortgeschrittenen Schadensverlauf können diese Gefügeschädigungen durch Risse im Beton auch von außen sichtbar werden.

Laboruntersuchungen bei reinem Frostangriff an Betonen ohne künstlich eingebrachte Luftporen haben gezeigt, dass bei einigen Betonen ein Abfallen des dynamischen E-Moduls als Messgröße für eine innere Schädigung gemessen wird, auch wenn die Proben äußerlich intakt erscheinen und nur geringe Oberflächenabwitterungen aufweisen. Welche Bedeutung das Absinken des dynamischen E-Moduls im Hinblick auf die zu erwartenden Eigenschaften des Betons nach einer (mehrfachen) Frostbeanspruchung hat, wurde bislang jedoch weder für Laborbetone noch im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit der Betone in der Praxis geklärt. Der relative dynamische E-Modul wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zur Erfahrungssammlung und zum Vergleich mit Literaturdaten sowie an verschiedenen Stellen diskutierten Abnahmekriterien ebenfalls bestimmt.

Beim Einsatz von Portlandzement spielen stoffliche Parameter, wie etwa der Aluminatgehalt des Zements, im Hinblick auf den Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand des Betons nur eine untergeordnete Rolle. Die Verwendung von Portlandzementen ist daher, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, unter allen in der Betonnorm erfassten klimatischen Bedingungen uneingeschränkt möglich. Gleiches gilt für hüttensandhaltige Zemente und Hochofenzemente bei einem reinen Frostangriff ohne Taumittel bis zu einem Hüttensandgehalt von 80 M.-%. Die Verwendung dieser Zemente ist unabhängig vom Hüttensandgehalt und der Wassersättigung des Betons in allen frostbeanspruchten Bauteilen ohne Taumittleinwirkung zulässig. Die Abwitterungen entsprechend zusammengesetzter Betone mit Hochofenzementen sind im Laborversuch i.d.R. mit denen von Portlandzementbetonen vergleichbar [20]. Die zeitliche Entwicklung des relativen dynamischen E-Moduls ist i.d.R. ebenfalls mit den Werten von Betonen mit Portlandzement vergleichbar.

Die Eignung von Portlandkalksteinzementen CEM II/A-LI mit bis zu 20 M.-% Kalkstein für Betonbauteile unter Einwirkung von Frost und Taumitteln wurde im Rahmen von Laborversuchen [23] und Zulassungsversuchen [16] erbracht und durch bauprak-

furnace cement reduces the chloride migration coefficient by a factor of up to 10 when compared with a concrete made with Portland cement [19, 20]. Gehlen [19] gives a chloride migration coefficient $D_{Cl,M} \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ for concrete with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ when using CEM III/B blastfurnace cement. Chloride migration coefficients $D_{Cl,M} \approx 5$ to $9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ are given in [20] for CEM II/S cement based on further test series. The chloride migration coefficients when using Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between mass % slag/30 mass % limestone and 15 mass % slag/20 mass % limestone lie in the range between the lower limit for Portland cements ($D_{Cl,M} \approx 10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) and the value for Portland slag cement containing 35 mass % granulated blastfurnace slag ($D_{Cl,M} \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, cf. Fig. 5).

4.6 Freeze-thaw resistance

4.6.1 General

With damage caused by freeze-thaw attack it is necessary to distinguish between external and internal damage. External damage is apparent in the form of surface scaling. Small particles or thin layers become detached from or are forced off the surface of the concrete. The hydraulic pressure, caused by the 9 % volumetric expansion during the phase transition from water to ice, leads to stresses in the microstructure of porous substance during freeze-thaw attack if there is water in the pores, if this can freeze and if there is not sufficient expansion room available for the increase in volume. Damage can occur if the stresses generated exceed the tensile strength of the particular material. Damage to the concrete microstructure can therefore occur inside concretes if the “critical saturation” is exceeded.

This risk in normally completely eliminated if the concrete is produced with artificially entrained air voids of adequate size and distribution. However, unlike the situation in many other countries it is not usual in Germany to use air-entraining agents for simple freeze-thaw attack so the problem of internal damage can be important for such concretes. Damage to the internal microstructure, i.e. progressive destruction of the deeper-lying concrete microstructure, cannot be detected visually from outside at first, but can be determined by, for example, measurement of the ultrasonic transit time [e.g. 11, 21, 22]. As the course of damage progresses this damage to the microstructure may become externally apparent in the form of cracks in the concrete.

Laboratory investigations into simple freeze-thaw attack on concretes without artificially entrained air voids have shown that with some concretes a drop in the dynamic elastic modulus, as a measured variable for internal damage, is found even though the sample appears externally to be intact and only exhibits slight surface scaling. The significance of the drop in dynamic elastic modulus in respect of the expected properties of the concrete after (repeated) freeze-thaw attack has so far not been explained either for laboratory concretes or for the durability of concretes under practical conditions. The relative dynamic modulus was also determined during this research project in order to gather experience and for comparison with data in the literature and with acceptance criteria discussed at various points.

When Portland cement is used the material parameters, such as the aluminate content of the cement, play only a secondary role with respect to the resistance of the concrete to freeze-thaw with and without de-icing salt. Portland cements can therefore be used, regardless of their chemical compositions, without any restrictions under all the climatic conditions covered in the concrete standard. The same applies to cements containing granulated blastfurnace slag and to blastfurnace cements for plain freeze-thaw attack without de-icing agents up to a slag content of 80 wt.%. The use of these cements is permitted, regardless of the slag content and the water saturation of the concrete, in all structural elements exposed to freeze-thaw attack without the action of de-icing salt. The scaling of concretes with corresponding compositions made with blastfurnace cements are as rule comparable in laboratory tests with that of Portland cement concretes [20]. The change with time of the relative dynamic elastic modulus is, as a rule, also comparable with the values for concretes made with Portland cement.

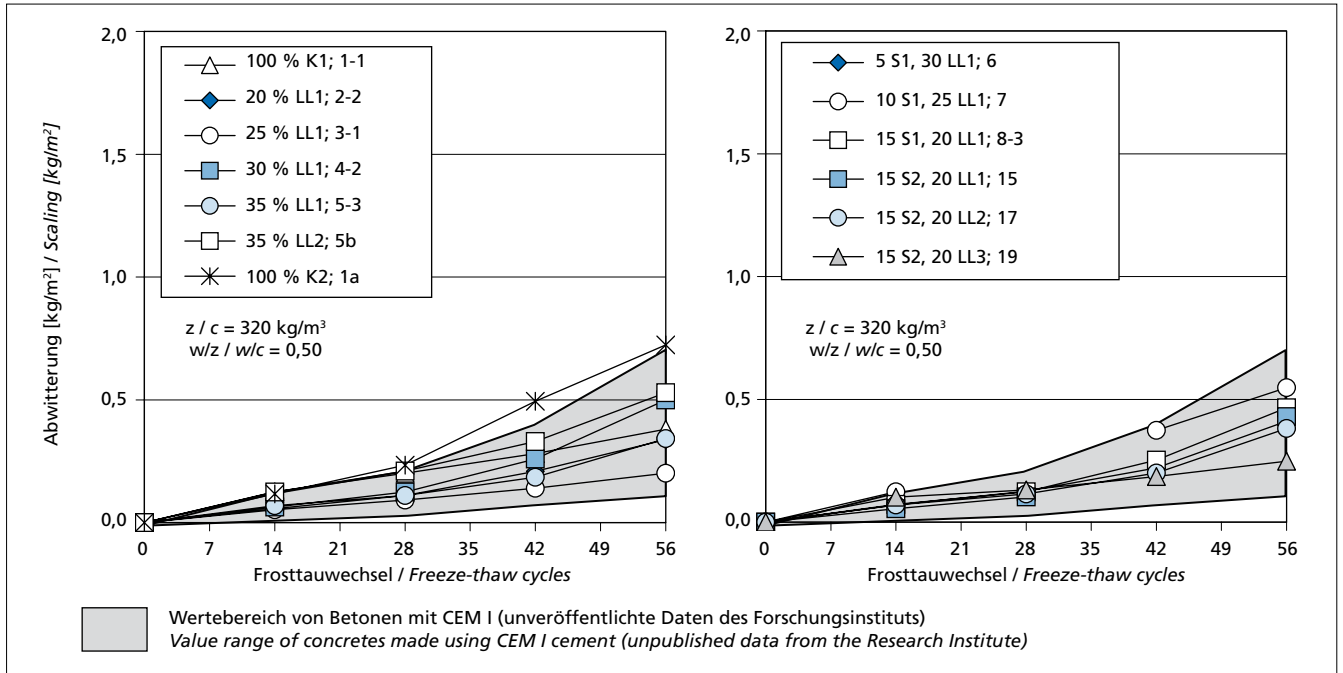


Bild 6: Abwitterungen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – CF-Test
Figure 6: Scaling of concretes made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) or various Portland-composite cements (right) – CF test

tische Erfahrungen sowie neuere Laboruntersuchungen mit dem CF- und CDF-Verfahren bestätigt [3].

Hier untersucht wurde nun der Frostwiderstand von Betonen unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein und Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 % Hüttensand/30 % Kalkstein und 15 % Hüttensand/20 % Kalkstein.

4.6.2 Abwitterungen

Bei den im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Versuchen zeigten Betone mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ unter Verwendung der im Labor hergestellten Portlandkalksteinzemente mit bis zu 35 M.-% Kalkstein auch bei hoher Wassersättigung im CF-Test (Frostangriff ohne Taumittel) keine signifikant höheren Abwitterungen als Beton mit Portlandzement. Ein systematischer Einfluss des Kalksteingehalts war nicht erkennbar. Dies trifft ebenfalls auf die Abwitterungen der Betone unter Verwendung von Portlandkompositzement mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 15 M.-% Hüttensand/20 M.-% Kalkstein zu (Bild 6).

Bei Prüfung von Betonen mit dem CF-Verfahren wurden bisher folgende Grenzwerte für solche Betone diskutiert, die in den Expositionsklassen XF1 bzw. XF3 nach DIN-Fachbericht 100 „Beton“ eingesetzt werden sollen [24]:

Expositionsklasse:	XF1	XF3
Anzahl der Frosttauwechsel:	28	56
Mittlere Abwitterung:	< 1,00 kg/m ²	< 2,00 kg/m ²

Das Merkblatt der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) „Frostprüfung von Beton“ – Ausgabe Dezember 2004 – [25] fordert als zusätzliches Abnahmekriterium (maßgebendes Abnahmekriterium ist die innere Schädigung) für wasserbautypische Betone – d.h. bei reiner Frostbeanspruchung sind dies Betone für die Expositionsklasse XF3 – ebenfalls eine mittlere Abwitterung von höchstens 1,00 kg/m² nach 28 FTW. Wie man in Bild 6 erkennt, lagen die Abwitterungen aller Betone nach 28 und 56 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter diesen Werten. Die Abwitterungen der Betone mit Portlandkompositzementen lagen in dem Wertebereich, der bei Untersuchungen von Betonen gleicher Zusammensetzung mit verschiedenen Port-

Laboratory tests [3] and approval tests [16] have shown that CEM II/A-LL Portland-limestone cements containing up to 20 mass % limestone are suitable for concrete structural elements exposed to freeze-thaw and de-icing agents, and this has been confirmed by practical building experience as well as by recent laboratory investigations using the CF and CDF methods [3].

The investigations described here have examined the freeze-thaw resistance of concretes made with Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone and CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace cement and limestone in compositions ranging between 5 % slag/30 % limestone and 15 % slag/20 % limestone.

4.6.2 Scaling

In the tests carried out as part of this research project concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ made with the Portland-limestone cements produced in the laboratory containing up to 35 mass % limestone did not show any significantly higher scaling than concretes made with Portland cement, even with a high level of water saturation in the CF test (freeze-thaw attack without de-icing agent). The limestone content did not have any detectable systematic effect. This also applies to the scaling of concretes made with Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between 5 % slag/30 % limestone and 15 % slag/20 % limestone (Fig. 6).

During the testing of concretes by the CF method the following limits have been discussed for those concretes that are to be used in exposure classes XF1 and XF3 as defined in the DIN Technical Report 100 “Beton” [Concrete] [24]:

Exposure class:	XF1	XF3
Number of freeze-thaw cycles:	28	56
Average scaling:	< 1.00 kg/m ²	< 2.00 kg/m ²

The decisive acceptance criterion for concretes typically used in hydraulic engineering – for plain freeze-thaw attack these are concretes for the XF3 exposure class – is the internal damage. However, the leaflet from the BAW (Federal Office for Civil Engineering Hydraulics) entitled “Freeze-thaw testing of concrete” – December 2004 Issue – [24] also requires an average scaling of not more than 1.00 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles as an additional acceptance

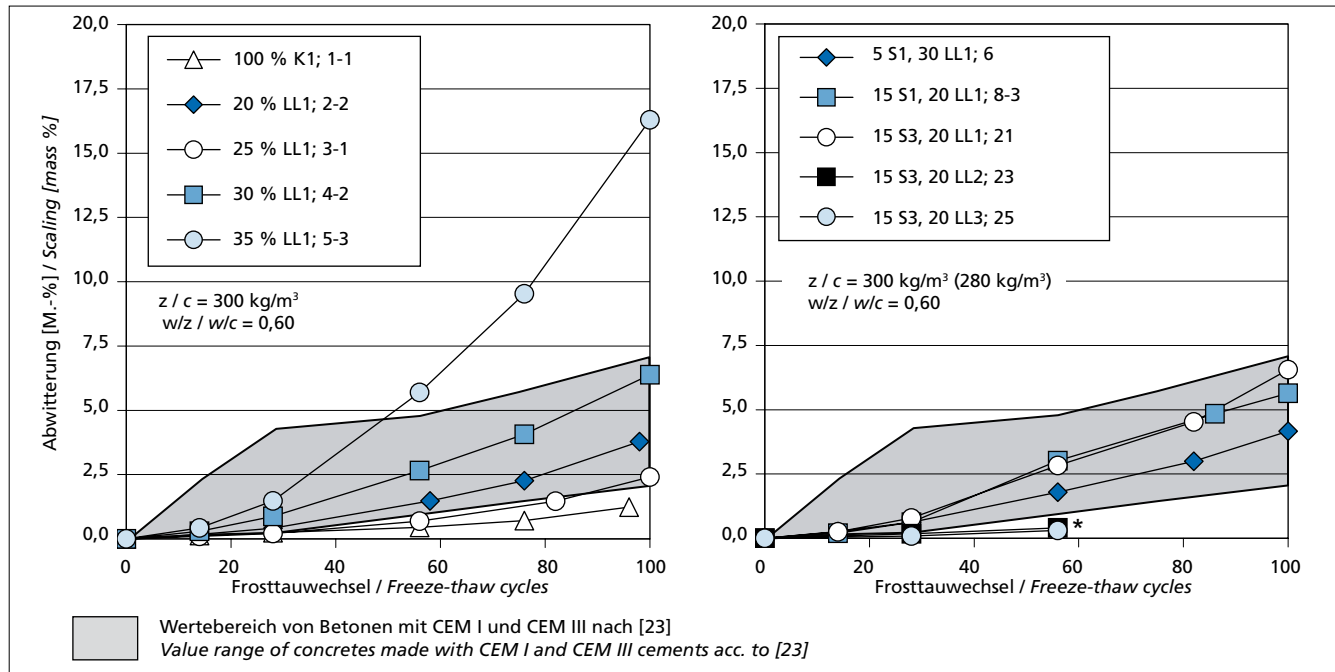


Bild 7: Abwitterungen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – Würfelfverfahren

Figure 7: Scaling of concretes made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) or various Portland-composite cements (right) – Cube test

landzementen in jüngster Vergangenheit im Forschungsinstitut festgestellt wurde. Die Ergebnisse des CF-Verfahrens im Hinblick auf die ermittelten Abwitterungen wurden an Betonen mit $w/z = 0,50$ im Würfelfverfahren bestätigt (ohne Abbildung).

Der Frostwiderstand des Betons wurde ergänzend bei einem Wasserzementwert $w/z = 0,60$ und einem Zementgehalt $z = 280 \text{ kg/m}^3$ bzw. $z = 300 \text{ kg/m}^3$ (Zusammensetzung für Außenbauteilbetone (XF1)) geprüft. Die Prüfung entspricht bei Verwendung des Würfelfverfahrens bzgl. der Betonzusammensetzung ($w/z = 0,60$, $z = 300 \text{ kg/m}^3$) und dem verwendeten Prüfverfahren den Maßstäben, die bei der Zulassung von Zementen durch das Deutsche Institut für Bautechnik angelegt werden.

Nach dem in [6] beschriebenen Würfelfverfahren weisen solche Betone einen ausreichenden Frostwiderstand (\sim XF1) auf, die nach 50 FTW 5 M.-% Abwitterungen und nach 100 FTW 10 M.-% Abwitterungen nicht überschreiten. Für sehr starken Frostangriff (\sim XF3), z.B. in Wasserwechselzonen, sollten diese Werte auf 3 M.-% nach 50 FTW und 5 M.-% nach 100 FTW begrenzt werden [11]. Diese Grenzen wurden auf der Grundlage der Anforderungen an Betone nach DIN 1045: 1988-07 vorgeschlagen, d.h. für Betone mit einem Wasserzementwert $w/z \leq 0,60$ und einen Mindestzementgehalt $z \geq 300 \text{ kg/m}^3$.

Bei dieser Prüfung trat eine deutlichere Differenzierung der Betone mit kalksteinhaltigen Zementen auf (Bild 7). Einige der Portlandkompositzemente wurden ebenfalls mit dem Würfelfverfahren in Betonen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,60$ geprüft. Bild 7 zeigt beispielhaft die Abwitterungen einiger Betone. Bei Forschungsstelle 2 wurden die Versuche aus Kapazitätsgründen lediglich bis zu 56 Frost-Tau-Wechsel durchgeführt. Die in [11] als Bewertungskriterien genannten Werte wurden im Wesentlichen eingehalten. Bei den Betonen mit $z = 300 \text{ kg/m}^3$ und den Zementen 4-2, 8-3 und 21 wurde der Wert von 5 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln für Betone mit hoher Wassersättigung (XF3) geringfügig überschritten.

In der Prüfung der Forschungsstelle 2 waren die Abwitterungen bei Verwendung des Zements 21 in Beton mit $z = 280 \text{ kg/m}^3$ etwas geringer als bei Prüfung in Beton mit $z = 300 \text{ kg/m}^3$ der Forschungsstelle 1. Nach 56 Frost-Tau-Wechseln wiesen, mit Ausnahme des Betons mit Zement 5-3, alle Betone Abwitterungen $< 3 \text{ M.-%}$ auf und sind daher nach [11] in Betonen mit der DIN 1045-2 entsprechenden Betonzusammensetzungen für die Expositionsklassen XF1 und XF3 geeignet.

critterion. As can be seen from Fig. 6 the scaling of all concretes after 28 and 56 freeze-thaw cycles lay significantly below this value. The scaling of concretes made with Portland-composite cements lay in the value range that was established during investigations carried out very recently at the Research Institute into concretes of the same composition made with different Portland cements. The amount of scaling measured by the CF method was confirmed by the cube method with concretes with $w/c = 0,50$ (no diagram).

The freeze-thaw resistance of the concrete was also tested at a water/cement ratio $w/c = 0,60$ and a cement content $c = 280 \text{ kg/m}^3$ or $c = 300 \text{ kg/m}^3$ (composition for concrete for exterior structural elements (XF1)). When the cube method is used the test corresponds in respect of the concrete composition ($w/c = 60$, $c = 300 \text{ kg/m}^3$) and test method to the standards that were applied by the German Institute for Structural Engineering for the approval of cements.

According to the cube method described in [6] concretes that do not exceed 5 mass % scaling after 50 freeze-thaw cycles and 10 mass % scaling after 100 freeze-thaw cycles exhibit adequate freeze-thaw resistance (\sim XF1). For very severe freeze-thaw attack (\sim XF3), e.g. in tidal zones, these values should be limited to 3 mass % after 50 freeze-thaw cycles and 5 mass % after 100 freeze-thaw cycles. These limits were proposed on the basis of the requirements for concretes complying with DIN 1045:1988-07, i.e. for concretes with a water/cement ratio $w/c \leq 0,60$ and a minimum cement content $c \geq 300 \text{ kg/m}^3$.

A more significant differentiation of the concretes made with cements that contained limestone occurred in this test (Fig. 7). Some of the Portland-composite cements were also tested by the cube method in concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,60$. Fig. 7 shows examples of the scaling of some concretes. At Research Centre 2 the tests were only carried out up to 56 freeze-thaw cycles for capacity reasons. There was substantial compliance with the values mentioned in [11] as evaluation criteria. The concretes with $c = 300 \text{ kg/m}^3$ made with cements 4-2, 8-3 and 21 slightly exceeded the value of 5 mass % after 100 freeze-thaw cycles for concretes with a high level of water saturation (XF3).

In the test at Research Centre 2 the scaling when using cement 21 in concrete with $c = 280 \text{ kg/m}^3$ was slightly lower than for the test in concrete with $c = 300 \text{ kg/m}^3$ at Research Centre 1. After 56 freeze-thaw cycles all the concretes, with the exception of the

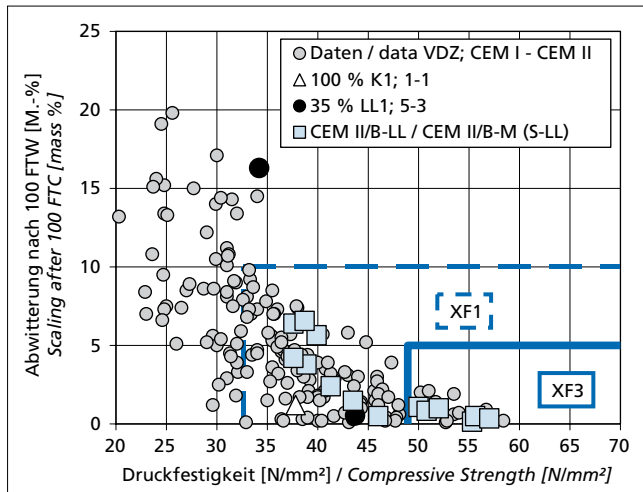


Bild 8: Zusammenhang zwischen der Abwitterung von Betonen unter Verwendung verschiedener Zemente im Würfelverfahren und der Betondruckfestigkeit im Alter von 28 d

Figure 8: Relationship between scaling, measured by the cube test, for concretes made using various cements and the concrete compressive strength at 28 d

In Bild 8 sind die im Würfelverfahren nach 100 FTW ermittelten Abwitterungen über der zugehörigen Betondruckfestigkeit aufgetragen. Zur Einordnung der hier ermittelten Werte wurden Daten eingetragen, die an Betonen unter Verwendung von Zementen erzielt wurden, die nach DIN 1045-2 in den Expositionsklassen XF1 und XF3 verwendet werden dürfen. DIN 1045-2 legt im Hinblick auf die Grenzwerte für Zusammensetzung und Eigenschaften von Beton für jede Expositionsklasse den höchstzulässigen Wasserzementwert und den Mindestzementgehalt fest. Zusätzlich wird die Einhaltung des höchstzulässigen Wasserzementwerts über die Einhaltung einer Mindestbetondruckfestigkeitsklasse kontrolliert. Für die Expositionsklasse XF1 beträgt die Mindestdruckfestigkeitsklasse C25/30. Für die Expositionsklasse XF3 ist bei Betonen mit schneller und mittlerer Festigkeitsentwicklung eine Mindestdruckfestigkeitsklasse C35/45 festgelegt.

In Bild 8 wurden die charakteristischen Festigkeiten dieser Festigkeitsklassen – umgerechnet auf Werte nach Prüfung gemäß DIN EN 12390 – NA mit dem Faktor 1/0,92 gemäß DIN 1045-2 – sowie die Beurteilungskriterien für die Abwitterung nach [11] eingetragen. Man erkennt, dass die Grenzen für die Festigkeit nach DIN 1045-2 und die Grenzen für die Abwitterungen im Würfelverfahren nach [11] dem bei Verwendung des Würfelverfahrens gegebenen Zusammenhang zwischen den Abwitterungen und der Betondruckfestigkeit entsprechen. Bis auf die Abwitterung des Betons mit $w/z = 0,60$ und $z = 300 \text{ kg/m}^3$ unter Verwendung des Zements 5-3 (Betondruckfestigkeit rd. 34 MPa) fügen sich alle Werte in den dargestellten Zusammenhang ein. Bei dem Beton 5-3 kann nach diesen Laborergebnissen nicht von einem ausreichenden Frostwiderstand ausgegangen werden. Zur Absicherung dieses Untersuchungsergebnisses werden ergänzende Versuche mit Kalksteingehalten im Bereich zwischen 25 M.-% bis 35 M.-% durchgeführt.

Zur Qualität der verwendeten Kalksteine ist folgendes zu erwähnen. Anfang der 90er-Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden im Forschungsinstitut der Zementindustrie Untersuchungen zum Frostwiderstand von Beton bei Verwendung von Portlandkalksteinzementen durchgeführt [23]. Die Portlandkalksteinzemente waren mit insgesamt 29 Kalksteinen aus Deutschland, Frankreich, Österreich und der Schweiz hergestellt worden. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Betone mit Portlandkalksteinzementen CEM II/A-LL einen ausreichend hohen Frostwiderstand aufweisen, wenn der zur Herstellung des Zements verwendete Kalkstein die Anforderungen $\text{CaCO}_3 \geq 75 \text{ M.-%}$, TOC-Gehalt $\leq 0,20 \text{ M.-%}$ und Methyleneblau-Wert $\leq 1,20 \text{ M.-%}$ erfüllte. Die hier verwendeten Kalksteine können aufgrund ihrer Gehalte an CaCO_3 und TOC

concrete made with cement 5-3, exhibited scaling $< 3 \text{ mass \%}$ and according to [11] are therefore suitable, in concretes with concrete compositions complying with DIN 1045-2, for exposure classes XF1 and XF3.

The scaling measured by the cube method after 100 freeze-thaw cycles is plotted in Fig. 8 against the associated concrete compressive strength. Data that had been obtained with concretes made with cements that, according to DIN 1045-2, are allowed to be used in exposure classes XF1 and XF3 were included in order to classify the values determined here. As far as the limits for composition and properties of concrete are concerned DIN 1045-2 stipulates the highest permissible water/cement ratio and the minimum cement content for each exposure class. Compliance with the highest permissible water/cement ratio is also controlled through compliance with a minimum concrete compressive strength class. For exposure class XF1 the minimum compressive strength class is C25/30. A minimum compressive strength class C35/45 is stipulated for exposure class XF3 for concretes with rapid and average strength development.

The characteristic strengths of these strength classes – converted to values in accordance with testing as specified in DIN EN 12390 – NA using the factor 1/0.92 given in DIN 1045-2 – as well as the assessment criteria for the scaling given in [11] are plotted in Fig. 8. It can be seen that the limits for the strength as specified in DIN 1045-2 and the limits for scaling in the cube method as specified in [11] correspond to the relationship between the scaling and the concrete compressive strength given when using the cube method. Apart from the scaling of the concrete with $w/c = 0.60$ and $c = 300 \text{ kg/m}^3$ made with cement 5-3 (concrete compressive strength about 34 MPa) all the values fit into the relationship shown. These laboratory results indicate that an adequate freeze-thaw resistance cannot be assumed for concrete 5-3. Supplementary tests with limestone contents in the range between 25 mass % and 35 mass % are being carried out to confirm this investigative result.

The following comment should be made concerning the quality of the limestones used. Investigations into the freeze-thaw resistance of concrete made with Portland-limestone cements were carried out at the Research Institute of the Cement Industry at the start of the 90s of the last century [23]. The Portland-limestone cements had been produced with a total of 29 limestones from Germany, France, Austria and Switzerland. During these investigations it was established that concretes made with CEM LL/A-LL Portland-limestone cements exhibit a sufficiently high freeze-thaw resistance if the limestone used to produce the cement fulfils the requirements of $\text{CaCO}_3 \geq 75 \text{ mass \%}$, TOC content $\leq 0.20 \text{ mass \%}$ and methylene blue value $\leq 1.20 \text{ mass \%}$. The limestones used here can be classified as high-grade limestones on the basis of their levels of CaCO_3 and TOC as well as their methylene blue values. Investigations with other grades of limestone of the LL category are being carried out at the Research Institute.

4.6.3 Internal damage

Fig. 9 shows the relative dynamic elastic moduli of concretes with $w/c = 0.50$ determined by the CIF method as a function of the limestone content. The differentiation with respect to the limestone content is significantly more marked here than with the scaling. The relative dynamic elastic moduli of the concretes made with Portland-limestone cements based on clinker K1 and the limestones LL1 and LL2 lay between the values for the concretes made with the two Portland cements 1-1 and 1a and all lay within the value range that had been established during earlier investigations at the Research Institute into concretes of the same composition made with different commercial Portland cements. The same applies to concretes made with different Portland-composite cements.

Various acceptance criteria have been discussed for the testing of concrete by the CIF method [24, 26]. According to the BAW leaflet "Freeze-thaw testing of concrete" – December 2004 Issue – [25] a concrete counts as damaged when its relative dynamic elastic modulus $R_{u,n}$ drops below 75 %. The decisive criterion for assessing the internal damage is the number of freeze-thaw cycles before

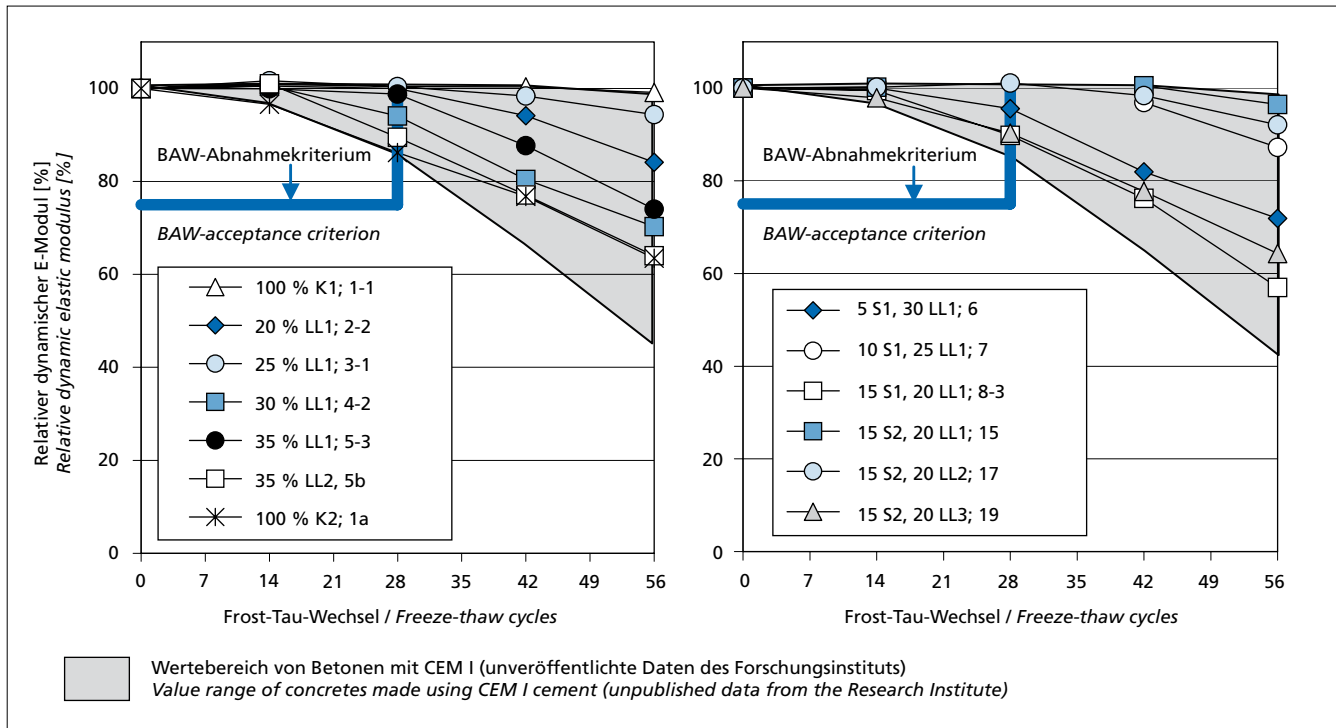


Bild 9: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen mit $z = 320 \text{ kg/m}^3$ und $w/z = 0,50$ unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – CIF-Test

Figure 9: Relative dynamic elastic modulus of concretes with $c = 320 \text{ kg/m}^3$ and $w/c = 0.50$ made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) or various Portland-composite cements (right) – CIF test

sowie des Methylenblau-Werts als hochwertige Kalksteine eingestuft werden. Untersuchungen mit weiteren Kalksteinqualitäten der Kategorie LL werden im Forschungsinstitut durchgeführt.

4.6.3 Innere Schädigung

Die im CIF-Verfahren ermittelten relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit $w/z = 0,50$ in Abhängigkeit des Kalksteingehalts zeigt Bild 9. Hier ist die Differenzierung im Hinblick auf den Kalksteingehalt deutlicher ausgeprägt als bei den Abwitterungen. Die relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit Portlandkalksteinzementen aus Klinker K1 und den Kalksteinen LL1 und LL2 lagen zwischen den Werten der Betone mit den beiden Portlandzementen 1-1 und 1a und insgesamt in dem Wertebereich, der bei früheren Untersuchungen des Forschungsinstituts an Betonen gleicher Zusammensetzung mit verschiedenen handelsüblichen Portlandzementen festgestellt wurde. Gleiches gilt für Betone mit verschiedenen Portlandkompositzementen.

Bei Prüfung von Betonen mit dem CIF-Verfahren wurden verschiedene Abnahmekriterien diskutiert [24, 26]. Nach dem BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ – Ausgabe Dezember 2004 – [25] gilt ein Beton als geschädigt, wenn ein relativer dynamischer E-Modul $R_{u,n} = 75\%$ unterschritten wird. Das maßgebende Kriterium zur Beurteilung der inneren Schädigung ist die Anzahl der Frost-Tau-Wechsel bis zum Erreichen dieses Schädigungskriteriums. Als Abnahmekriterium ist eine Zyklanzahl zu vereinbaren, bis zu der das Schädigungskriterium nicht unterschritten werden darf. Wenn keine andere schriftliche Vereinbarung getroffen wurde, gelten als Abnahmekriterium für wasserbautypische Betone in der Eignungsprüfung 28 Frost-Tau-Wechsel. Diese Werte sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Das im BAW-Merkblatt festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln wurde von allen Betonen eingehalten.

Wie man in Bild 10 erkennt, trat im Würfelverfahren unabhängig vom Kalksteingehalt bis zu 100 Frost-Tau-Wechseln praktisch keine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls auf. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an den Betonen mit Portlandkompositzementen erzielt (ohne Darstellung). Die Schädigungssättigung wurde also in dieser Prüfung bei den Betonen mit $w/z = 0,50$ auch

this damage criterion is reached. For the acceptance criterion it is necessary to agree a number of cycles before which the value must not fall below the damage criterion. If no other written agreement has been made then 28 freeze-thaw cycles count as the acceptance criterion in the suitability test for typical concretes used in civil engineering hydraulics. These values will not be discussed any further here. All the concretes complied with the acceptance criterion of 75 % after 28 freeze-thaw cycles stipulated in the BAW leaflet.

As can be seen from Fig. 10, practically no change occurred in the relative dynamic elastic modulus in the cube method up to 100 freeze-thaw cycles, regardless of the limestone content. Similar results were also achieved with concretes made with Portland-com-

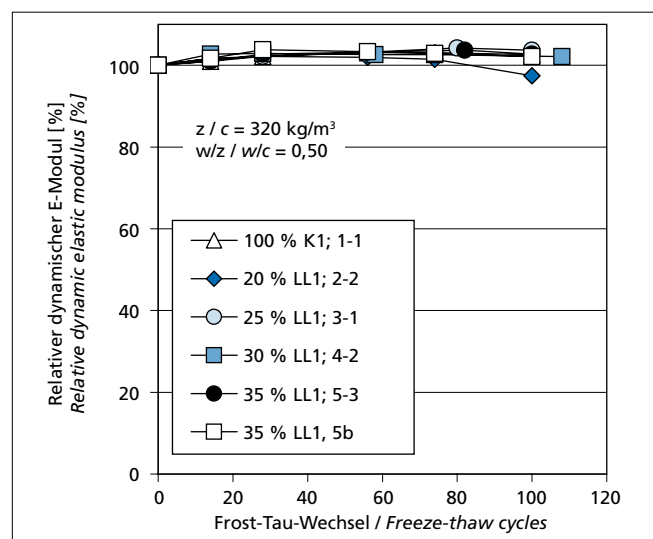


Bild 10: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen unter Verwendung von Zementen mit unterschiedlichen Kalksteingehalten – Würfelverfahren

Figure 10: Relative dynamic elastic modulus of concretes made using cements with different limestone contents – cube method

nach 100 Frost-Tau-Wechseln nicht erreicht. Der Vergleich der Ergebnisse beider Prüfverfahren macht einerseits deutlich, dass die Bewertung der Eignung eines Betons stark von dem verwendeten Prüfverfahren abhängt.

Insbesondere bei der Prüfung der inneren Schädigung muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass die Frage der Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Prüfungen auf die Praxis bislang nicht geklärt ist. Die in den Laborversuchen vorherrschenden Verhältnisse, insbesondere im Hinblick auf den Grad der Wassersättigung und das Einsetzen der „Frostpumpe“, kommen den Verhältnissen entsprechend der Expositions-kategorie XF3 unter extremen Bedingungen ggf. nahe. Für den üblichen Hochbau (Außenbauteile, XF1) liegt dagegen kein geeignetes Prüfverfahren vor, um die Eignung von Betonen für diesen Anwendungsbereich realitätsnah zu prüfen. Da bei den üblichen Außenbauteilen bei sachgerechter konstruktiver Ausbildung mit der Schmelzfront kaum externes Wasser angeboten werden kann, ist fraglich, ob bei solchen Bauteilen überhaupt eine Schädigungssättigung erreicht wird.

Diese Problemstellung wird in einem Schwerpunktprogramm des Deutschen Ausschuss für Stahlbeton behandelt, das sich mit der Frage der Übertragbarkeit der Ergebnisse von Frostlaborprüfungen auf Praxisverhältnisse beschäftigt.

4.7 Frost-Tausalz-Widerstand

Den Einfluss unterschiedlicher Kalksteingehalte auf den Frost-Tausalz-Widerstand des Betons zeigt Bild 11. Die Betone mit Portlandkalksteinzementen zeigen im Vergleich zum Beton mit Portlandzement kein signifikant unterschiedliches Abwitterungsverhalten. Zum Vergleich wurden in Bild 11 ebenfalls die Werte des Betons mit dem Portlandhüttenzement 9-3 eingetragen. Die Abwitterungen der Betone mit Portlandkalksteinzementen liegen zwischen den Werten der Betone mit Portlandzement und Portlandhüttenzement. Die Abwitterungen aller Betone lagen nach 28 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter dem bei dieser Prüfung im Allgemeinen als Abnahmekriterium verwendeten Wert von 1,5 kg/m². Aufgrund der künstlich eingeführten Luftporen war keinerlei innere Schädigung feststellbar. Der relative dynamische E-Modul lag auch nach 56 FTW oberhalb von 90 % (ohne Darstellung).

Die Abwitterungen von Betonen mit Portlandhüttenzementen mit bis zu 35 M.-% Hüttsand liegen erfahrungsgemäß im CDF-Test nur geringfügig oberhalb der Werte von Portlandzementen [20].

positive cements (no diagram). This means that the concretes with w/c = 0.50 did not reach harmful saturation in this test even after 100 freeze-thaw cycles. Comparison of the results from the two test methods makes it clear that the evaluation of the suitability of a concrete depends heavily on the test method used.

It must also be borne in mind that the question of the applicability of the results of these tests to practical situations has not yet been clarified, particularly for the test of internal damage. The conditions prevailing in the laboratory tests, in particular the degree of water saturation and the application of the “freeze-thaw pump”, approximate to the conditions for exposure class XF3 under extreme conditions. However, there is no suitable test method for normal building construction (exterior structural elements, XF1) by which the suitability of concretes for this area of application can be tested realistically. If the usual exterior structural elements are appropriately designed hardly any external water is introduced with the melting front so it is doubtful whether such structural elements would ever reach harmful saturation levels.

This problem is being dealt with by the German Committee for Reinforced Concrete in a priority programme that is devoted to the question of the applicability of the results of laboratory freeze-thaw tests to practical conditions.

4.7 Freeze-thaw resistance

Fig. 11 shows the influence of different levels of limestone on the resistance of concrete to freeze-thaw with de-icing salt. The concretes made with Portland-limestone cements do not show any significantly different scaling behaviour from that of concrete made with Portland cement. The values of the concrete made with Portland slag cement 9-3 are also plotted in Fig. 11 for comparison. The scaling of concretes made with Portland-limestone cements lies between the values for concretes made with Portland cement and with Portland slag cement. After 28 freeze-thaw cycles the scaling of all concretes lay significantly below the value of 1.5 kg/m² generally used as the acceptance criterion in this test. Because of the artificially entrained air voids there was absolutely no detectable internal damage. Even after 56 freeze-thaw cycles the relative dynamic elastic modulus was above 90 % (no diagram).

Experience shows that in the CDF test the scaling of concretes made with Portland slag cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag lies only slightly above the values for Portland cements [20].

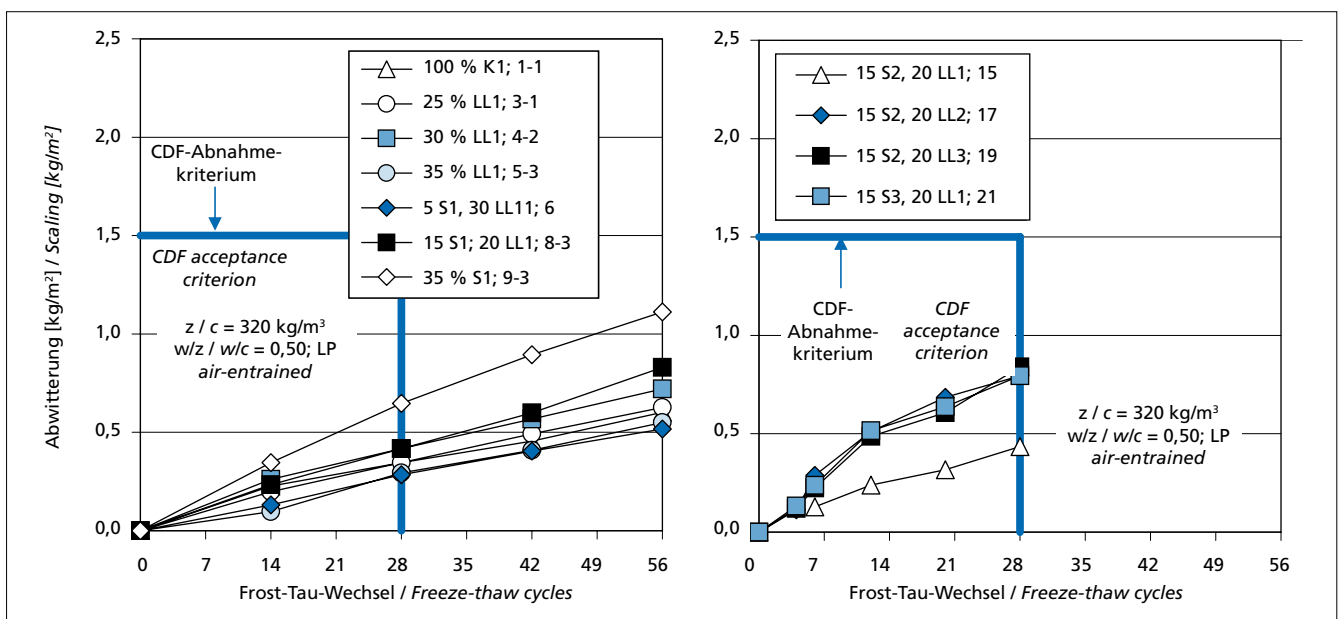


Bild 11: Abwitterungen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – CDF-Test

Figure 11: Scaling of concretes made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) or various Portland-composite cements (right) – CDF test

Bild 11 zeigt auf der rechten Seite die Abwitterungen der Betone mit einer der Expositionsklasse XF4 nach DIN 1045-2 entsprechenden Betonzusammensetzung mit verschiedenen Portlandkompositzementen mit 15 % Hüttensand und 20 % Kalkstein. Einige Versuche wurden aus Kapazitätsgründen lediglich über 28 Frost-Tau-Wechsel durchgeführt. Erkennbar ist eine geringfügige Erhöhung der Abwitterungen mit steigendem Hüttensandanteil. Die Abwitterungen des Betons mit dem Portlandkompositzement 6 mit 5 M.-% Hüttensand und 30 M.-% Kalkstein unterschied sich praktisch nicht von den Werten des Betons mit dem Portlandzement 1-1. Die Abwitterungen des Betons mit dem Portlandkompositzement 8-3 mit 15 M.-% Hüttensand und 20 M.-% Kalkstein liegen zwischen den Werten der Betone mit Portlandzement 1-1 und Portlandhüttenzement 9-3 mit 35 M.-% Hüttensand. Die Betone unter Verwendung der übrigen Zemente CEM II/B-M (S-LL) 15, 17, 19 und 21 wiesen Abwitterungen in der gleichen Größenordnung auf. Auch bei diesen Betonen war aufgrund der künstlich eingeführten Luftporen keinerlei innere Schädigung feststellbar (ohne Darstellung). Die Abwitterungen aller Betone lagen nach 28 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter dem bei dieser Prüfung im Allgemeinen als Abnahmekriterium verwendeten Wert von $1,5 \text{ kg/m}^2$.

5 Zusammenfassung

Im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden in Zusammenarbeit mit dem FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. Untersuchungen zu den Eigenschaften von Beton unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein und Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 25 M.-% Hüttensand/10 M.-% Kalkstein durchgeführt. Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Untersuchungen – die hier in Auszügen vorgestellt wurden – können wie folgt zusammengefasst werden:

5.1 Portlandkalksteinzemente CEM II/B-LL

Die mittels Quecksilberdruckporosimetrie an wassergelagerten Mörteln mit $w/z = 0,50$ ermittelten Gesamtporositäten lagen bei Verwendung von Portlandkalksteinzementen unabhängig vom Prüfalter über den Werten des reinen Portlandzementmörtels. Die aus den Porenradienverteilungen dieser Mörtel mit Portlandkalksteinzementen ermittelten Medianradien waren unabhängig vom Prüfalter größer als die Werte des reinen Portlandzementmörtels – d.h. ihre Porenstruktur war etwas gröber.

Die Carbonatisierungstiefen der Betone mit den hier untersuchten Portlandkalksteinzementen lagen oberhalb der Werte des Betons mit einem als Vergleichszement eingesetzten Portlandzement. Die Erhöhung der Carbonatisierungstiefen der Betone mit kalksteinhaltigen Zementen korrelierte mit der Zunahme des Porenanteils $> 0,1 \mu\text{m}$ entsprechender Mörtel im Alter von 28 d. Die hier ermittelten Carbonatisierungstiefen für Betone unter Verwendung von Zementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein lagen aber alle in dem Wertebereich, der nach Literaturangaben für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist. Diese Zemente dürfen in allen Expositionsklassen für carbonatisierungssinduzierte Bewehrungskorrosion verwendet werden.

Die ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M}$ lagen bei Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein in Betonen entsprechend der Expositionsklasse XD/S2 mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$, die bis zum Prüfalter von 35 d wassergelagert wurden, in der Größenordnung der für Portland- und Portland-HS-Zemente in der Literatur angegebenen Werte zwischen rd. 10 und $25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Betone mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ zeigten unter Verwendung der im Labor hergestellten CEM II-Zemente mit bis zu 35 % Kalkstein auch bei hoher Wassersättigung im CF-Test keine signifikant höheren Abwitterungen als Beton mit Portlandzement. Ein systematischer Einfluss des Kalksteingehalts war nicht erkennbar. Die Ergebnisse

The right-hand side of Fig. 11 shows the scaling of concretes with a concrete composition corresponding to exposure class XF4 as defined in DIN 1045-2 made with various Portland-composite cements containing 15 % granulated blastfurnace slag and 20 % limestone. For capacity reasons some tests were only carried out over 28 freeze-thaw cycles. A slight increase in the scaling with a rising proportion of granulated blastfurnace slag can be detected. There is practically no difference between the scaling of the concrete made with Portland-composite cement 6 containing 5 mass % granulated blastfurnace slag and 30 mass % limestone and the values for the concrete made with Portland cement 1-1. The scaling of the concrete made with Portland-composite cement 8-3 containing 15 mass % granulated blastfurnace slag and 20 mass % limestone lies between the values for the concretes made with Portland cement 1-1 and with Portland slag cement 9-3 containing 35 mass % granulated blastfurnace slag. The concretes made with the other CEM II/B-M (S-LL) cements 15, 17, 19 and 21 exhibited levels of the scaling of the same order of magnitude. Because of the artificially entrained air voids there was absolutely no detectable internal damage (no diagram). After 28 freeze-thaw cycles the weathering of all concretes lay significantly below the value of 1.5 kg/m^2 generally used as the acceptance criterion in this test.

5 Summary

Investigations into the properties of concrete made with Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone and CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between 5 mass % slag/30 mass % limestone and 25 mass % slag/10 mass % limestone were carried out at the Research Institute of the Cement Industry working in conjunction with the FEhS Institute for Buildings Materials Research. The investigations carried out during this research project – which are presented here in the form of extracts – are summarized below.

5.1 CEM II/B-LL Portland-limestone cements

When Portland-limestone cements were used the total porosity determined by mercury intrusion porosimetry of mortars stored in water with $w/c = 0.50$ lay well above the values for the pure Portland cement mortars, regardless of the test age. The median radii determined from the pore radius distributions of these mortars made with Portland-limestone cements were larger than the values for the pure Portland cement mortars – i.e. their pore structures were somewhat coarser – regardless of the test age.

The depths of carbonation of the concretes made with the Portland-limestone cements examined here were greater than the values of the concrete made with a Portland cement used as reference cement. The increase in the depths of carbonation of the concretes made with cements containing limestone correlated with the increase in the percentage of voids $> 0.1 \mu\text{m}$ of the corresponding mortar at 28 d. However, the depths of carbonation measured here for concretes made with cements containing up to 35 mass % limestone all lay in the value range that, according to the literature, can be assumed for the CEM I to CEM III/B cements under the test conditions used here. These cements can be used in all exposure classes for reinforcement corrosion induced by carbonation.

When Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone were used in concretes that conformed to exposure class XD/S2 with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg g/m}^3$ and that had been stored in water up to the test age of 35 d the measured chloride migration coefficients $D_{Cl,M}$ were of the same order of magnitude as the values given in the literature for Portland cement and highly sulfate resisting Portland cement of between about 10 and $25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg g/m}^3$ made with the CEM II cements produced in the laboratory containing up to 35 % limestone did not exhibit any significantly higher scaling than concrete made with Portland cement, even with a high level of water saturation in the CF test. The limestone content did not have any detectable systematic ef-

des CF-Verfahrens im Hinblick auf die ermittelten Abwitterungen wurden im Würfelverfahren bestätigt.

Bezüglich der im CIF-Verfahren (Frostangriff ohne Taumittel) ermittelten relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ war die Differenzierung im Hinblick auf den Kalksteingehalt deutlicher ausgeprägt. Unabhängig vom Kalksteingehalt wurden alle bisher für das CIF-Verfahren diskutierten Abnahmekriterien eingehalten. Die relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit Portlandkalksteinzementen lagen im Bereich der Werte von Betonen mit Portlandzementen. Im Würfelverfahren trat unabhängig vom Kalksteingehalt bis zu 100 Frost-Tau-Wechseln praktisch keine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls auf.

Eine Differenzierung der kalksteinhaltigen Zemente zeigte sich auch bei Prüfung von Betonen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,60$ und $z = 300 \text{ kg/m}^3$ mit dem Würfelverfahren. Die Prüfung entspricht den Maßstäben, die bei der Zulassung von Zementen durch das Deutsche Institut für Bautechnik angelegt werden. Hier zeigte ein Beton unter Verwendung eines Zements mit 35 M.-% Kalkstein erhöhte Abwitterungen im Vergleich zu den übrigen untersuchten Betonen. Zur Absicherung dieses Untersuchungsergebnisses werden ergänzende Versuche mit Kalksteingehalten im Bereich zwischen 25 M.-% bis 35 M.-% durchgeführt.

Die Betone mit Portlandkalksteinzementen zeigten im CDF-Test (Frostangriff mit Taumittel) kein signifikant unterschiedliches Abwitterungsverhalten im Vergleich zum Beton mit Portlandzement. Die Abwitterungen aller Betone lagen nach 28 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter dem bei dieser Prüfung im Allgemeinen als Abnahmekriterium verwendeten Wert von $1,5 \text{ kg/m}^2$. Aufgrund der künstlich eingeführten Luftporen war keinerlei innere Schädigung feststellbar.

Die hier verwendeten Kalksteine können aufgrund ihrer Gehalte an CaCO_3 und TOC sowie des Methylenblau-Werts als hochwertige Kalksteine eingestuft werden. Untersuchungen zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand mit weiteren Kalksteinqualitäten der Kategorie LL werden im Forschungsinstitut durchgeführt.

5.2 Portlandkompositzemente CEM II/B-M (S-LL)

Die mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie ermittelten Gesamtporositäten waren bei Verwendung der Portlandkompositzemente CEM II/B-M (S-LL) im Vergleich zum Portlandzement unabhängig vom Alter geringfügig höher. Gleiches galt für den Porenanteil $> 0,1 \mu\text{m}$ ($> 100 \text{ nm}$), der als der für das Eindringen von CO_2 relevante Porenanteil angenommen wurde. Eine wesentliche Verringerung des Grenzzadius der Porenradienverteilung konnte bei den in den Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) verwendeten Hüttensandgehalten bis 15 M.-% nicht festgestellt werden.

Die hier ermittelten Carbonatisierungstiefen für Beton unter Verwendung von Portlandkompositzementen mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 25 M.-% Hüttensand/10 M.-% Kalkstein lagen in dem Wertebereich, der nach Literaturangaben für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist.

Die ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten $D_{\text{Cl}, \text{M}}$ bei Verwendung der Portlandkompositzemente mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 15 M.-% Hüttensand/20 M.-% Kalkstein lagen im Bereich zwischen der Untergrenze für Portlandzemente und Portlandhüttenzementen mit 35 M.-% Hüttensand.

Betone mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ zeigten unter Verwendung der im Labor hergestellten Portlandkompositzemente mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein auch bei hoher Wassersättigung im CF-Test (Frostangriff ohne Taumittel) keine signifikant höheren Abwitterungen als Beton mit Portlandzement. Die Ergebnisse des CF-Verfahrens im Hinblick auf die ermittelten Abwitterungen wurden im Würfelverfahren bestätigt.

The results of the scaling measured by the CF method were confirmed by the cube method.

The differentiation with respect to the limestone content was significantly more marked with respect to the relative dynamic elastic moduli measured by the CIF method (freeze-thaw attack without de-icing agent) of concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$. Regardless of the limestone content all the acceptance criteria previously discussed for the CIF method were met. The relative dynamic elastic moduli of the concretes made with Portland-limestone cements lay in the range of values of concretes made with Portland cements. Practically no change in relative dynamic elastic modulus occurred up in the cube method up to 100 freeze-thaw cycles, regardless of the limestone content.

Differentiation between the cements containing limestone was also apparent when concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.60$ and $c = 300 \text{ kg/m}^3$ were tested by the cube method. The test corresponds to the standards laid down by the German Institute for Structural Engineering for approval of the cements. In this case a concrete made with a cement containing 35 mass % limestone exhibited increased scaling when compared to the other concretes examined. Supplementary tests with limestone contents in the range between 25 mass % and 35 mass % are being carried out to confirm this test result.

In the CDF test (freeze-thaw attack with de-icing agent) the concretes made with Portland-limestone cements did not exhibit any significantly different scaling behaviour when compared with the concrete made with Portland cement. With all the concretes the scaling after 28 freeze-thaw cycles lay significantly below the value of 1.5 kg/m^2 generally used as the acceptance criterion in this test. Because of the artificially entrained air voids there was absolutely no detectable internal damage.

On the basis of their levels of CaCO_3 and TOC as well as their methylene blue values the limestones used here can be classified as high-grade limestones. Investigations into freeze-thaw resistance with and without de-icing salt are being carried out at the Research Institute with other grades of limestone of the LL category.

5.2 CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements

When CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements were used the total porosity determined by mercury intrusion porosimetry was slightly higher than with Portland cement, regardless of the age. The same applied to the percentage of voids $> 0.1 \mu\text{m}$ ($> 100 \text{ nm}$), which is assumed to be the void fraction relevant to the penetration of CO_2 . No significant reduction in the threshold radius of the pore radius distribution could be detected with the levels of granulated blastfurnace slag of up to 15 mass % used in the CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements.

The depths of carbonation measured here for the concretes made with Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between 5 mass % slag/30 mass % limestone and 25 mass % slag/10 mass % limestone lay in the value range that, according to the literature, should be assumed for the CEM I to CEM III/B cements under the test conditions used here.

The chloride migration coefficients $D_{\text{Cl}, \text{M}}$ measured when using Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between 5 mass % slag/30 mass % limestone and 15 mass % slag/20 mass % limestone lay in the range between the lower limits for Portland cements and for Portland slag cements containing 35 mass % granulated blastfurnace slag.

Concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ made with Portland-composite cements produced in the laboratory containing up to 35 % granulated blastfurnace slag and limestone did not exhibit any significantly higher scaling than concrete made with Portland cement, even with a high level of water saturation in the CF test (freeze-thaw attack without de-icing salt). The results of the scaling measured by the CF method were confirmed by the cube method.

Tafel 8: Vorläufige Empfehlung für die Verwendung von Portlandkalksteinzementen CEM II-LL mit bis zu 35 M.-% Kalkstein und Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein

Table 8: Provisional recommendations for the use of CEM II-LL Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone and CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone

Kalksteingehalt Limestone content	Expositionsklasse / Exposure class												
	XC3	XC4	XD1	XD2	XD3	XS1	XS2	XS3	XF1	XF2	XF3		XF4
-											LP		
CEM II/B-LL													
≤ 25	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
26-30	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	?	X	X
31-35	X	X	X	X	X	X	X	X	?	X	?	X	X
CEM II/B-M (S-LL)													
≤ 30	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

X: nach den hier durchgeführten Untersuchungen einsetzbar / usable on the basis of the investigations carried out here
?: keine einheitliche Bewertung in verschiedenen Prüfverfahren / no consistent evaluation with different test methods

Bezüglich der im CIF-Verfahren (Frostangriff ohne Taumittel) ermittelten relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ war die Differenzierung der Betone mit verschiedenen Zementen deutlicher ausgeprägt. Das im BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ der Bundesanstalt für Wasserbau festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln wurde von allen Betonen mit deutlichem Abstand eingehalten. Die relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit Portlandkompositzementen lagen im Bereich der Werte von Betonen mit Portlandzementen. Im Würfelverfahren trat unabhängig vom verwendeten Zement bis zu 100 Frost-Tau-Wechseln praktisch keine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls auf.

Bei der Prüfung der Portlandkompositzemente mit dem Würfelverfahren (Frostangriff ohne Taumittel) in Betonen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,60$ wiesen alle Betone nach 56 Frost-Tau-Wechseln Abwitterungen unter 3 M.-% auf. Die geprüften Portlandkompositzemente mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 25 M.-% Hüttensand/10 M.-% Kalkstein sind daher in Betonen mit der DIN 1045-2 entsprechenden Betonzusammensetzung für die Expositionsclassen XF1 und XF3 geeignet.

Bei der Prüfung von Betonen mit Portlandkompositzementen im CDF-Test (Frostangriff mit Taumittel) zeigte sich eine geringfügige Erhöhung der Abwitterungen mit steigendem Hüttensandanteil. Die Abwitterungen aller Betone lagen nach 28 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter dem bei dieser Prüfung im Allgemeinen als Abnahmekriterium verwendeten Wert von $1,5 \text{ kg/m}^2$. Aufgrund der künstlich eingeführten Luftporen war keinerlei innere Schädigung feststellbar.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Unter der Voraussetzung, dass die hier erzielten Ergebnisse in Versuchen mit weiteren Kalksteinqualitäten bestätigt werden, können zusammenfassend die in Tafel 8 dargestellten vorläufigen Empfehlungen für die Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein und Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein für verschiedene Expositionsclassen nach DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 gegeben werden.

Portlandkompositzemente mit Hüttensand und Kalkstein (CEM II/B-M (S-LL)) können nach den durchgeführten Untersuchungen in Beton für alle Expositionsclassen bezüglich carbonatisierungs- und chloridinduzierter Bewehrungskorrosion sowie Frostangriff mit und ohne Taumittel eingesetzt werden.

Portlandkompositzemente mit einem Kalksteingehalt bis zu 25 M.-% können nach den hier durchgeführten Untersuchungen

The differentiation of the concretes made with different cements was significantly more marked with respect to the relative dynamic elastic moduli measured by the CIF method (freeze-thaw attack without de-icing agent) of concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$. The acceptance criterion stipulated in the BAW Leaflet "Freeze-thaw testing of concrete" issued by the Federal Office for Civil Engineering Hydraulics of 75% after 28 freeze-thaw cycles was met by all concretes with a clear margin. The relative dynamic elastic moduli of the concretes made with Portland-composite cements lay within the range of values of concretes made with Portland cements. Practically no change in the relative dynamic elastic modulus occurred with the cube method up to 100 freeze-thaw cycles, regardless of the cement used.

During the testing of the Portland-composite cements by the cube method (freeze-thaw attack without de-icing agent) in concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.60$ all the concretes exhibited scaling of less than 3 mass % after 56 freeze-thaw cycles. This means that the Portland-composite cements tested containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between 5 mass % slag/30 mass % limestone and 25 mass % slag/10 mass % limestone are suitable for use in exposure classes XF1 and XF3 in concretes with compositions complying with DIN 1045-2.

During the testing of concretes made with Portland-composite cements in the CDF test (freeze-thaw attack with de-icing agent) there was a slight increase in scaling with rising proportion of granulated blastfurnace slag. After 28 freeze-thaw cycles the scaling of all concretes lay significantly below the value of 1.5 kg/m^2 generally used as the acceptance criterion in this test. Because of the artificially entrained air voids there was absolutely no detectable internal damage.

6 Conclusion and outlook

On the assumption that the results achieved here will be confirmed in trials with other grades of limestone the provisional recommendations shown in Table 8 for the use of Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone and of CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone for different exposure classes as defined in DIN EN 206-1 and DIN 1045-2 can be given in summarized form.

The investigations carried out show that Portland-composite cements containing granulated blastfurnace slag and limestone (CEM II/B-M (S-LL)) can be used in concrete for all exposure classes in respect of reinforcement corrosion induced by carbonation and chloride and of freeze-thaw attack with and without de-icing agents.

in Beton für alle Expositionsklassen bezüglich carbonatisierungs- und chloridinduzierter Bewehrungskorrosion sowie Frostangriff mit und ohne Taumittel eingesetzt werden.

Portlandkalksteinzemente mit einem Kalksteingehalt bis zu 30 M.-% können nach den hier durchgeführten Untersuchungen in Beton für alle Expositionsklassen bezüglich carbonatisierungs- und chloridinduzierter Bewehrungskorrosion sowie in Beton für die Expositionsklassen XF1, XF2, XF3 mit Luftporen und XF4 verwendet werden. Die Untersuchungen führten im Hinblick auf die Verwendung in der Expositionsklasse XF3 ohne Luftporen bei Anwendung verschiedener Prüfverfahren bzw. Prüfkriterien zu keiner einheitlichen Bewertung, sodass hierzu weitere Untersuchungen notwendig sind.

Portlandkalksteinzemente mit einem Kalksteingehalt bis zu 35 M.-% können nach den hier durchgeführten Untersuchungen in Beton für alle Expositionsklassen bezüglich carbonatisierungs- und chloridinduzierter Bewehrungskorrosion sowie den Expositionsklassen XF2 und XF4 eingesetzt werden. Die Untersuchungen führten im Hinblick auf die Verwendung in den Expositionsklassen XF1 und XF3 bei Anwendung verschiedener Prüfverfahren bzw. Prüfkriterien zu keiner einheitlichen Bewertung, sodass hierzu weitere Untersuchungen notwendig sind.

Zur Absicherung der Untersuchungsergebnisse zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Betonen unter Verwendung kalksteinhaltiger Zemente werden ergänzende Untersuchungen mit weiteren Kalksteinqualitäten im Forschungsinstitut durchgeführt.

Die Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit 35 M.-% Kalkstein und Portlandkompositzementen CEM II/B-M (S-LL) mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein erscheint nach den durchgeführten Untersuchungen – Ergebnisse wurden nicht dargestellt – auch in den Expositionsklassen XA1 bis XA3 grundsätzlich möglich.

Zurzeit werden im Forschungsinstitut der Zementindustrie Untersuchungen mit flugaschehaltigen Portlandkompositzementen durchgeführt. Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, eine umfassende Datengrundlage für Beton unter Verwendung flugaschehaltiger Zemente insbesondere hinsichtlich des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstands zu erarbeiten. Gegenstand der Untersuchungen sind Portlandflugaschezemente mit bis zu 35 M.-% kiesel-säurereicher Flugasche sowie Portlandkompositzemente CEM II-M (V-LL) und CEM II-M (S-V) unterschiedlicher Zusammensetzung.

Das Forschungsvorhaben (Nr. 13332 N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) gefördert.

The investigations carried out here show that Portland-composite cements with a limestone content of up to 25 mass % can be used in concrete for all exposure classes in respect of reinforcement corrosion induced by carbonation and chloride and of freeze-thaw attack with and without de-icing agents.

The investigations carried out here show that Portland-limestone cements with a limestone content of up to 30 mass % can be used in concrete for all exposure classes in respect of reinforcement corrosion induced by carbonation and chloride and in concrete for exposure classes XF1, XF2, XF3 with air voids and XF4. With respect to use in exposure class XF3 without air voids the investigations did not lead to any consistent evaluation when different test methods and test criteria were applied, so further investigations are required here.

The investigations carried out here show that Portland-limestone cements with a limestone content of up to 35 mass % can be used in concrete for all exposure classes in respect of reinforcement corrosion induced by carbonation and chloride and for exposure classes XF2 and XF4. With respect to use in exposure classes XF1 and XF3 the investigations did not lead to any consistent evaluation when different test methods and test criteria were applied, so further investigations are required here.

Supplementary investigations with other grades of limestone are being carried out at the Research Institute to confirm the results of the investigations into the resistance of concrete to freeze-thaw and to freeze-thaw with de-icing salt when using cements that contain limestone.

The investigations carried out – results not shown – indicate that it also appears possible to use Portland-limestone cements containing 35 mass % limestone and CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements containing up to 35 % granulated blastfurnace slag and limestone in exposure classes XA1 to XA3.

Investigations with Portland-composite cements containing fly ash are currently being carried out at the Research Institute of the Cement Industry. The aim of this research project is to compile a comprehensive database for concrete made using cements that contain fly ash, in particular with respect to the resistance to freeze-thaw and to freeze-thaw with de-icing salt. The subjects of the investigation are Portland-fly-ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash as well as CEM II-M (V-LL) and CEM II-M (S-V) Portland-composite cements of varying composition.

The research project (No.13332 N) was supported by funds from the Ministry of Economics and Labour through the "Otto von Guericke" AiF (Federation of Industrial Research Associations)

Literatur / Literature

- [1] Thielen, G.; Müller, C.: Leistungsfähigkeit neuer CEM II-Zemente. 15. Internationale Baustofftagung (ibausil) 24.–26.09.2003 in Weimar, Tagungsbericht – Band 1, S. 1-0367 bis 1-0382
- [2] DIN-Fachbericht 100 „Beton“: Zusammenstellung von DIN EN 206-1 Beton – Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität und DIN 1045-2 Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1 – 1. Auflage 2001
- [3] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II-M-Zementen. 15. Internationale Baustofftagung (ibausil) 24.–26.09.2003 in Weimar, HV 1.34, Band 2, S. 2–1415
- [4] Dietermann, M.; Härdtl, R.; Theis, D.: CEM II/M-Zemente – Wirksamkeit und Anrechnung von Flugasche als Betonzusatzstoff. 15. Internationale Baustofftagung (ibausil) 24.–26.09.2003 in Weimar, HV 1.34, Band 2, S. 1-0393
- [5] Reschke, T.: Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügestruktur und die Festigkeit von Beton. Schriftenreihe der Zementindustrie, Verlag Bau+Technik GmbH, H. 62/2000
- [6] Bunke, N.: Prüfung von Beton Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Berlin: Beuth. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (1991), Nr. 422
- [7] Tang, L.: Chloride Transport in Concrete – Measurement and Prediction. Göteborg, Chalmers University of Technology, Diss., 1996
- [8] Compliance Testing for Probabilistic Design Purposes. Gouda : Centre for Civil Engineering Research and Codes (CUR), 1999; ISBN 90 376 0420 x
- [9] (Norm-Entwurf) DIN EN 12390-9, Ausgabe: 2002-05. Prüfung von Festbeton – Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand; Abwitterung; Deutsche Fassung prEN 12390-9: 2002
- [10] Setzer, M. J.; Auberg, R.: Prüfverfahren des Frostwiderstands von Beton: Bestimmung der inneren Schädigung – CIF-Test (Capillary Suction, Internal Damage and Freeze-Thaw Test). Betonwerk und Fertigteil-Technik 64 (1998) H. 4, S. 94–100, 102–105
- [11] Siebel, E.: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton. Beton 42 (1992) H. 9, S. 496–501
- [12] Schnatz, R.; Ellerbrock, H.-G.; Sprung, S.: Beschreibung und Reproduzierbarkeit gemessener Korngrößenverteilungen feingemahlener Stoffe. ZKG International 52 (1999) H. 2, S. 57–67
- [13] Meng, B.: Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchttransportvorgängen. Schriftenreihe Aachener Beiträge zur Bauforschung, Institut für Bauforschung der RWTH Aachen, 1993, Nr. 3, Diss.
- [14] Schießl, P.; Meng, B.: Neuer Ansatz zur Charakterisierung der Porenstruktur zementgebundener Baustoffe im Hinblick auf die Interpretation von Transportvorgängen. Aachen: Institut für Bauforschung, 1998. – Forschungsbericht Nr. F 526
- [15] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. – Weimar: Hochschule für Architektur u. Bauwesen Weimar, 1995. – (Hochschule für Architektur u. Bauwesen Weimar, Schriften 100). – ISBN 3-86068-041-2.
- [16] Manns, W.; Thielen, G.; Laskowski, C.: Bewertung der Ergebnisse von Prüfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalksteinzementen. beton 48 (1998) H. 12, S. 779–784
- [17] Müller, C.: Einsatz von CEM II-Zementen. 41. Forschungskolloquium des DAfStb, Düsseldorf (2002)
- [18] Matthews, J. D.: Performance of limestone filler cement concrete. Euro-Cements: Impact of ENV 197 on Concrete Construction. Edited by R. K. Dühr and M. R. Jones – London 1994, S. 113–147
- [19] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken – Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion : Beuth. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (2000), Nr. 510 (= Dissertation).
- [20] Ludwig, H.-M.: Eigenschaften von Betonen mit Portlandhüttenzementen. 14. Internationale Baustofftagung (ibausil) 20.-23.09.2000 in Weimar, Band 1, S. 1-1141 – 1-1157
- [21] Auberg, R.; Setzer, M. J.: Frostwiderstand von Betonen mit unterschiedlichen Zementen. Weimar: Bauhaus-Universität, 1997. 13. Internationale Baustofftagung, – ibausil – 24.–26. September 1997 in Weimar, S. 1.0017–1.0027
- [22] Auberg, R.: Zuverlässige Prüfung des Frost- und Frost-Tausalz-Widerstands von Beton mit dem CDF- und CIF-Test. Essen: Universität Gesamthochschule. Mitteilungen aus dem Institut für Bauphysik und Materialwissenschaften (1999), Nr. 6 = Dissertation, 1998
- [23] Siebel, E.; Sprung, S.: Einfluss des Kalksteins im Portlandkalksteinzement auf die Dauerhaftigkeit von Beton. Beton 41 (1991) H. 3, S. 113–117; H. 4, S. 185–188
- [24] Auberg, R.: Application of CIF test in practise for reliable evaluation of frost resistance of concrete. Frost Resistance of Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop „Frost Resistance of Concrete – From Nano-Structure and Pore Solution to Macroscopic Behaviour and Testing. Essen, 18.–19. April 2002
- [25] Bundesanstalt für Wasserbau (BAW): Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ – Ausgabe Dezember 2004
- [26] Setzer, M. J.: Frostschaden – Grundlagen und Prüfung. Beton- und Stahlbetonbau 97 (2002), H. 7, S. 350–359