Christoph Müller und Katrin Severins, Düsseldorf

# Dauerhaftigkeit von Betonen mit flugaschehaltigen Zementen

# Durability of concretes made with cements containing fly ash

#### Übersicht

Auf der Basis der Ergebnisse einer Forschungsarbeit an den Technischen Universitäten in Aachen und München [1] wird zukünftig mit der Ergänzung A2 zur DIN 1045-2 die Anrechnung von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff in Beton bei Frost-Tausalz-Angriff (Expositionsklassen XF2 und XF4) erlaubt. Somit wird auch die Anwendung flugaschehaltiger Zemente nicht mehr ausgeschlossen. Wird Flugasche als Hauptbestandteil in Portlandkompositzementen eingesetzt, können z.T. höhere Flugaschegehalte als in der Verwendung als Betonzusatzstoff realisiert werden, da durch die Verwendung optimierter Zemente ein praxisgerechtes Leistungsniveau im Beton eingestellt wird.

Im Rahmen der AiF-Forschungsförderung wurden Untersuchungen im Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt, die wegen der bis zur Veröffentlichung der A2-Änderung zu DIN 1045-2 geltenden Anwendungsbeschränkungen für flugaschehaltige Zemente schwerpunktmäßig Frost- und Frost-Tausalz-Versuche beinhalteten. Ergänzend wurden aber z.B. auch das Carbonatisierungsverhalten und der Chlorideindringwiderstand der Betone untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, eine erweiterte Datengrundlage für Betone unter Verwendung flugaschehaltiger Portlandkompositzemente zu erarbeiten.

Dieses Forschungsvorhaben [3] schließt an Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Beton mit Portlandkalksteinzementen und Portlandkompositzementen CEM II/M (S-LL) an, die in den "Betontechnischen Berichten" der Ausgaben **beton** 3/2005 bis 5/2005 [2] ausführlich dargestellt wurden. Die Herstellung und Verarbeitung der Zemente und Betone sowie die verwendeten Prüfverfahren lehnen sich an diese Untersuchungen an.

## 1 Einleitung

Der Einsatz von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen erhöht die Ökoeffizienz der Betonbauweise. Diese Zemente bieten durch die Verringerung des Klinkergehalts eine Möglichkeit, die auf die Tonne Zement bezogenen CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Herstellung von Zement zu begrenzen. Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen haben zudem den Vorteil, dass durch die größere Bandbreite der verfügbaren Zemente die Eigenschaften des Betons besser auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden können.

Mit der Ergänzung der DIN 1045-2 ist die Anrechnung von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff in Beton bei Frost-Tausalz-Angriff (Expositionsklassen XF2 und XF4) erlaubt. Somit wird auch die Anwendung flugaschehaltiger Zemente nicht mehr ausgeschlossen. Bis vor kurzem existierten in Deutschland nur wenige systematische Untersuchungen zum Einfluss flugaschehaltiger Zemente auf den Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton – insbesondere unter Berücksichtung der im DIN-Fachbericht 100 Beton [4] festgelegten Anforderungen an die Betonzusammensetzung für frost- oder frosttausalzbeanspruchte Betone.

Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war es daher, eine umfassende Datengrundlage für Beton unter Verwendung

## Abstract

On the basis of the results of research work at the technical universities in Aachen and Munich [1] Appendix A2 to DIN 1045-2 will in future allow to use the k-value concept for coal fly ash as a concrete addition in concrete exposed to freeze-thaw attack with de-icing salt (exposure classes XF2 and XF4). This also means that cements that contain fly ash are no longer excluded from use. If fly ash is used as a main constituent in Portland-composite cements then in some cases partly higher levels of fly ash can be employed than if it is used as a concrete addition because a practical performance level can be established in the concrete through the use of optimized cements.

In the context of research funded by the AiF, investigations were carried out at the Research Institute of the Cement Industry that focused on freeze-thaw tests with and without de-icing salt because of the restrictions to the use of cements containing fly ash that applied up to the publication of the A2 amendment to DIN 1045-2. The carbonation behaviour and the resistance to chloride penetration of the concretes were also examined. The aim of the investigations was to compile an extended database for concretes made using Portland-composite cements containing fly ash.

This research project [3] follows on from investigations into the durability of concrete made with Portland-limestone cements and Portland-composite cements CEM II-M (S-LL) that were discussed in detail in CEMENT INTERNATIONAL 4 (2006) No. 2, pp. 120-125. The production and processing of the cements and concretes as well as the test methods used are modelled on these investigations.

## 1 Introduction

The use of cements with several main constituents raises the ecoefficiency of concrete construction. Through the reduction of the clinker content these cements provide a means of limiting the  $CO_2$ emissions per tonne of cement during the production of cement. Cements with several main constituents also have the advantage that, due to the greater range of available cements, the properties of the concrete can be better adapted to suit the particular application.

The appendix to DIN 1045-2 allows to use the k-value concept for coal fly ash as a concrete addition in concrete exposed to freeze-thaw attack with de-icing salt (exposure classes XF2 and XF4). This also means that cements that contain fly ash are no longer excluded from use. Until recently there had been few systematic investigations in Germany into the influence of cements that contained fly ash on the resistance of concrete to freeze-thaw with and without de-icing salt – taking particular account of the requirements for the concrete composition for concretes exposed to freeze-thaw or to freeze-thaw with de-icing salt laid down in the DIN Technical Report 100 "Concrete" [4].

The aim of the research project was therefore to compile a comprehensive database for concretes made with cements containing fly ash. The investigations concentrated on the durability of the concretes, especially their resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt. They also dealt with the use of the k-value

flugaschehaltiger Zemente zu erarbeiten. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Dauerhaftigkeit der Betone, insbesondere der Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand. Es wurde auch die Anrechnung von Flugasche als Betonzusatzstoff auf den Wasserzementwert und den Mindestzementgehalt bei Verwendung flugaschehaltiger Zemente behandelt. Es wurden jedoch keine Frost-Tausalz-Versuche unter Anrechnung von Flugasche durchgeführt, da Untersuchungen zu diesem Thema Inhalt eines Forschungsprogramms waren, das an der TU München und der RWTH Aachen [1] durchgeführt wurde.

## 2 Versuchsprogramm

## 2.1 Ausgangsstoffe

Die Versuchszemente bestanden aus den Hauptbestandteilen Klinker (K), Hüttensand (S), Kalkstein (LL mit TOC ≤ 0,20 M.-%) und Steinkohlenflugasche (V1, V2 und V3) sowie einem optimierten Sulfatträgergemisch.

Die Flugaschen (Tafel 1) stammten aus zwei verschiedenen Kraftwerksanlagen, wobei die Flugaschen V1 und V3 gleicher Herkunft waren. Die Flugaschen wiesen insbesondere in der Feinheit und in ihrem Glühverlust Unterschiede auf, aber auch die Gehalte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO und SiO<sub>2</sub> variierten. Alle hier untersuchten Flugaschen entsprachen der DIN EN 450-1 sowie der DIN EN

Tafel 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der Versuchszemente Table 2: Compositions and properties of the test cements

#### Tafel 1: Eigenschaften der Flugaschen Table 1: Fly ash properties

Eigenschaft Property	Einheit <i>Unit</i>	V 1	V 2	V 3	
massebezogene Oberfläche Specific surface area (Blaine)	cm²/g	4700	3 700	3 350	
Glühverlust Loss on ignition	M% mass %	6,96	2,88	3,36	
freies CaO Free CaO	M% mass %	0,60	0,60	0,50	
Chlorid Chloride	M% mass %	0,004	0,004	0,002	
reaktionsfähige Kieselsäure Reactive silica	M% mass %	35,3	37,7	38,9	
reaktionsfähiges CaO Reactive CaO	M% mass %	3,95	3,17	3,45	
Rückstand 0,04 mm (Siebung/Luftstrahl) Residue on 0.04 mm (sieving/air jet)	M% mass %	13/13	25/25	29/29	
Kornrohdichte Apparent particle density	g/cm <sup>3</sup>	2,23	2,24	2,20	

Zement Ce <i>ment</i>		Klinker Clinker	Steinkohlenflugaschen Coal fly ash		Hüttensand Granulated blastfurnace slag	Kalkstein Limestone	Feinheit Fineness	RRSB- Steigungsmaß <i>RRSB slope</i>	Wasser- anspruch Water demand	Druckfestigkeit Compressive strength			
			V 1	V 2	V 3				(Blaine)		2 d	7 d	28 d
		Anteile der Hauptbestandteile in M% und Feinheit nach Blaine Proportions of main constituents in wt.% and Blaine fineness						cm²/g		M% mass %	MPa		
1 <sup>1)</sup>	CEM I	100 -	-	-	-	-	-	2 780	0,77	25,0	20,5	37,5	47,9
2 <sup>2)</sup>	CEM II 35-% V2	65 4080 cm²/g	-	35 3 700 cm²/g	-	-	-	4280	0,94	31,0	23,3	32,3	45,3
3 <sup>3)</sup>	CEM II 30-% V2	70 4500 cm²/g	-	30 <sup>3)</sup> 3700 cm²/g	-	-	-	4530	0,76	26,0	18,2	27,1	39,1
4	CEM II 25-% V2	75 4000 cm²/g	-	25 3700 cm²/g	-	-	-	4050	0,74	25,0	20,4	30,2	41,8
5	CEM II 20-% V2	80 4 000 cm²/g	-	20 3700 cm²/g	-	-	-	4175	0,76	25,0	20,8	32,6	44,4
6	CEM II 30-% V1	70 4 500 cm²/g	30 4700 cm²/g	-	-	-	-	4715	0,81	30,0	19,1	29,6	41,3
7 <sup>2)</sup>	CEM II 30-% V3	70 4080 cm²/g	-	-	30 3 350 cm²/g	-	-	4220	0,94	33,0	26,2	36,7	48,2
8	CEM II 25-% V2 10 %-S	65 4700 cm²/g	-	25 3700 cm²/g	-	10 3 100 cm²/g	-	4410	0,77	26,0	18,2	27,9	42,5
9	CEM II 15-% V2 20 %-S	65 4 500 cm²/g	-	15 3 700 cm²/g	-	20 3 100 cm²/g	-	4315	0,77	24,0	17,9	28,9	44,7
10	CEM II 15-% V2 15 %-S	70 4 500 cm²/g	-	15 3 700 cm²/g	-	15 3 100 cm²/g	-	4355	0,77	25,2	19,4	29,8	45,7
11	CEM II 15-% V2 15 %-LL	70 4300 cm²/g	-	15 3 700 cm²/g	-	-	15 7 000 cm²/g	4670	0,77	26,0	22,6	33,9	44,4
12	CEM II 30-% V2-4400	70 4 500 cm²/g	-	30 4 400 cm²/g	-	-	-	4510	0,72	26,5	18,5	28,3	43,2
13	CEM III/A	50 4 500 cm²/g	-	-	-	50 3 300 cm²/g	-	4200	0,75	26,0	13,2	27,3	47,6

<sup>1)</sup> Handelsüblicher Zement CEM I 32,5 R mit RRSB-Steigungsmaß n = 0,8

Commercial CEM I 32,5 R cement with RRSB slope n = 0.8<sup>2)</sup> Für diese Zemente wurde das Klinkermehl mit einem anderen Mahlsystem erzeugt, um ein höheres RRSB–Steigungsmaß der Korngrößenverteilung (n = 1) und somit höhere Festigkeiten zu erzielen. For these cements the clinker meal was produced with a different grinding system in order to achieve a greater RRSB slope of the particle size distribution

(n = 1) and hence higher strengths. <sup>3)</sup> Bei dieser Zusammensetzung wurde ergänzend eine Versuchsreihe mit unterschiedlich fein gemahlener Flugasche durchgeführt (siehe Zement 12).

An additional test series was carried out for this composition using fly ashes ground to different finenesses (see Cement 12).

197-1. Aufgrund des hohen Glühverlusts der Flugasche V1 mit 6,96 M.-% darf diese nach DIN EN 197-1 nur unter bestimmten Voraussetzungen verwendet werden. Diese Voraussetzungen umfassen Anforderungen an die Dauerhaftigkeit und die Verträglichkeit mit Zusatzmitteln nach den am Ort der Verwendung geltenden Vorschriften, aber auch die Ausweisung des Glühverlusts auf der Verpackung bzw. dem Lieferschein.

Neben der Verwendung der Flugaschen V1, V2 und V3 als Zementhauptbestandteil wurde die Flugasche V2 darüber hinaus als Zusatzstoff im Beton eingesetzt und mit einem k-Wert von 0,4 auf den äquivalenten Wasserzementwert angerechnet.

Für die Herstellung der Betone wurden Gesteinskörnungen (Rheinkiessand aus den Beständen der Forschungsstelle) mit der Kornzusammensetzung A16/B16 nach DIN 1045-2, Anhang L verwendet. Die groben Gesteinskörnungen erfüllten die Anforderungen an Gesteinskörnungen für die Expositionsklassen XF3 und XF4 nach DIN 1045-2 in Verbindung mit DIN V 20000-103.

#### 2.2 Zementherstellung

Vergleichende Dauerhaftigkeitsuntersuchungen an Betonen setzen voraus, dass die untersuchten Betone ein vergleichbares Festigkeitsniveau als Kennwert für eine ähnliche Gefügeausbildung aufweisen. Daher sollten die untersuchten Zemente eine vergleichbare 28-d-Druckfestigkeit aufweisen, die im praxisrelevanten Bereich deutscher Zemente der Festigkeitsklasse 32,5 R zwischen etwa 44 MPa und 48 MPa liegt. Die Zementhauptbestandteile Portlandzementklinker, Steinkohlenflugasche, Hüttensand und Kalkstein mussten daher in ihrer Korngrößenverteilung so variiert werden, dass bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Zemente das angegebene Festigkeitsniveau in etwa erreicht wurde.

Die im Labor hergestellten flugaschehaltigen Zemente wurden granulometrisch optimiert. Klinker, Hüttensand und Kalkstein wurden auf halbtechnischen Laborkugelmühlen gemahlen und anschließend mit der Flugasche (überwiegend im Originalzustand) und einem auf die gewünschte Zementmischung abgestimmten Sulfatträger gemischt.

Die Flugaschegehalte betrugen zwischen 20 M.-% und 35 M.-% bei den Portlandflugaschezementen, die Portlandkompositzemente bestanden aus 15 M.-% bzw. 25 M.-% Flugasche sowie aus 10 M.-%, 15 M.-% oder 20 M.-% Hüttensand bzw. 15 M.-% Kalkstein. Insgesamt wurden elf flugaschehaltige Zemente hergestellt (Tafel 2). Die Feinheit der in diesen Zementen überwiegend verwendeten Steinkohlenflugasche V2 betrug etwa 3700 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine. Bei höherem Flugaschegehalt (35 M.-%) oder bei Verwendung der gröberen Flugasche V3 wurde eine engere Korngrößenverteilung des Klinkers gewählt, um eine praxisgerechte Zementfestigkeit zu erreichen.

Als Referenzzemente wurden ein werkseitig hergestellter CEM I 32,5 R und ein Laborzement CEM III/A 32,5 R mit 50 M.-% Hüttensand verwendet.

#### 2.3 Betonherstellung

Es wurden Betone unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und geprüft. Einen Gesamtüberblick gibt Tafel 3. Die Mischungszusammensetzungen der Betone orientierten sich an den Grenzwerten für die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Betonen nach DIN-Fachbericht 100 "Beton" [4]. Hieraus ergaben sich fünf charakteristische Betonrezepturen für die Betonversuche ohne die Anrechnung von Flugasche als Betonzusatzstoff (B1 bis B5). Zusätzlich gab es Versuchsreihen, in denen die Auswirkungen einer Anrechnung von Flugasche auf den Mindestzementgehalt und den äquivalenten Wasserzementwert bei Verwendung flugaschehaltiger Zemente untersucht wurde. Diese Betone wurden mit B1\* bis B5\* bezeichnet.

Des Weiteren zeigt Tafel 3 eine Übersicht aller durchgeführten Prüfungen am Frisch- und Festbeton. Auf eine ausführliche Darstellung der Prüfverfahren wird hier verzichtet. Alle Prüfungen entsprachen denen der Forschungsarbeit zur Dauerhaftigkeit von Betonen unter Verwendung kalksteinhaltiger Zemente [2]. concept for fly ash as a concrete addition when using cements containing fly ash. However, no freeze-thaw trials with de-icing salt were carried out with fly ash as a concrete addition as investigations into this topic formed part of a research programme that was carried out at the Munich Technical University and the Aachen University of Technology [1].

#### 2 Test programme 2.1 Constituents

The test cements were composed of the main constituents, namely clinker (K), granulated blastfurnace slag (S), limestone (LL with TOC  $\leq 0.20$  mass %) and coal fly ash (V1, V2 and V3), and an optimized mixture of sulfate agents.

The fly ash (Table 1) came from two different power stations; fly ashes V1 and V3 were of the same origin. The fly ashes exhibited some differences, especially in their fineness and loss on ignition, and also varied in the levels of  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO and SiO<sub>2</sub>. All the fly ashes investi-gated here complied with DIN EN 450-1 and DIN EN 197-1. According to DIN EN 197-1 fly ash V1 is only allowed to be used under certain preconditions because of its high loss on ignition of 6.96 mass %. These preconditions include requirements for durability and compatibility with admixtures in accordance with the instructions applying at the place of use, but also the designation of the loss on ignition on the packaging and the delivery document.

In addition to the use of fly ashes V1, V2 and V3 as main cement constituents fly ash V2 was also used as an addition in the concrete and included in the calculation of the equivalent water/cement ratio with a k value of 0.4.

Aggregates (Rhine sand and gravel, from the stock at the research establishment) with the A16/B16 particle size composition as defined in DIN 1045-2, Appendix L, were used for producing the concretes. The coarse aggregates fulfilled the requirements for aggregates for exposure classes XF3 and XF4 as specified in DIN 1045-2 in conjunction with DIN V 20000-103.

## 2.2 Cement production

Comparative durability investigations carried out on concretes presuppose that the concretes under investigation have a comparable strength level as a characteristic indicating a similar formation of the microstructure. It was therefore intended that the cements under investigation should have comparable 28 day strengths, which in the relevant range of German cements of the 32,5 R strength class lie between about 44 MPa and 48 MPa. The particle size distributions of the main cement constituents, namely Portland cement clinker, coal fly ash, granulated blastfurnace slag and limestone, therefore had to be varied so that the specified strength level was approximately achieved by the different cement compositions.

The granulometry of the cements containing fly ash that were produced in the laboratory was optimized. The clinker, granulated blastfurnace slag and limestone were ground in semi-industrial laboratory ball mills and then mixed with the fly ash (predominantly in its original state) and with a sulfate agent that had been matched to the required cement mix.

The levels of fly ash lay between 20 mass % and 35 mass % in the Portland-fly ash cements, while the Portland-composite cements consisted of 15 mass % or 25 mass % fly ash and 10 mass %, 15 mass % or 20 mass % granulated blastfurnace slag and 15 mass % limestone. A total of -eleven cements containing fly ash were produced (Table 2). The coal fly ash V2 that was predominantly used in these cements had a fineness of about 3700 cm<sup>2</sup>/g Blaine. A narrower particle size distribution of the clinker was chosen for the higher fly ash content (35 mass %) or when using the coarser fly ash V3 in order to achieve a realistic cement strength.

A CEM I 32,5 R cement produced in the factory and a CEM III/A 32,5 R laboratory cement containing 50 mass % granulated blastfurnace slag were used as reference cements.

#### 2.3 Concrete production

Concretes of varying composition were produced and tested. Table 3 provides a general summary. The mix compositions of the

#### **3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse** 3.1 Zementeigenschaften

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden zahlreiche Zemente mit 20 M.-% bis 35 M.-% Flugasche, Zemente mit gemahlener Flugasche sowie Zemente mit unterschiedlichen Flugaschen hergestellt, granulometrisch optimiert und geprüft, um den Einfluss des Gehalts, der Feinheit oder der Qualität (Glühverlust) der Flugasche auf die Zementeigenschaften zu ermitteln. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen von Flugasche in Kombination mit Hüttensand oder Kalkstein auf die Eigenschaften von Portlandkompositzementen untersucht. In einigen Fällen konnten nicht unmittelbar die notwendigen Zementeigenschaften, wie z.B. die erforderliche 28-d-Druckfestigkeit, erzielt werden. Vereinzelt zeigten die Zemente vergleichsweise geringe Festigkeitswerte, die unterhalb des gewünschten Wertebereichs von 44 MPa bis 48 MPa lagen. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden die Versuchszemente ausgewählt.

Die wesentlichen Eigenschaften der in den Betonuntersuchungen verwendeten Zemente sind in Tafel 2 aufgeführt. Die 28d-Druckfestigkeit dieser Versuchszemente erreichte Werte zwischen 39 MPa und 48 MPa. In Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung und der Zusammensetzung der Zemente variierte der Wasseranspruch für Normsteife von 24 M.-% bis 33 M.-%.

#### 3.2 Porosität und Porenradienverteilung

Porosität und Porenradienverteilung sind für die dauerhaftigkeitsrelevanten Eigenschaften zementgebundener Baustoffe von grundsätzlicher Bedeutung, da schädigende Einflüsse i.d.R. ihren Weg über das Porensystem in den Baustoff finden. Die Verwendung von Steinkohlenflugasche als Zementhauptbestandteil kann maßgeblichen Einfluss auf die Porosität und somit auf die Dauerhaftigkeit eines Betons haben. Die Porenradienverteilung wurde mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie an allen Normzementmörteln (w/z = (0,50, z = 450 g) im Alter von 28 Tagen gemessen.

Bild 1 zeigt beispielhaft die relative Porosität der Mörtel der Zemente mit 20 M.-% bis 35 M.-% Flugasche und des CEM III/A im Vergleich zum Mörtel des Referenzzements CEM I nach 28 Tagen. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die Mörtel, die aus den flugaschehaltigen Zementen bestehen, eine etwas höhere relative Gesamtporosität aufwiesen als die Mörtel der Vergleichszemente CEM I und CEM III/A. Der Anteil gröberer Poren > 0,1 µm veränderte sich im Alter von 28 Tagen bei Verwendung

Tafel 3: Übersicht der Betonzusammensetzungen und Prüfverfahren Table 3: Summary of the concrete compositions and test methods

concretes were directed towards the limit values for the composition and properties of concretes as described in DIN Technical Report 100 "Concrete" [4]. This resulted in five characteristic concrete mix formulations for the concrete trials without the inclusion of fly ash as a concrete addition (B1 to B5). There were also test series that investigated the effects of including fly ash in the calculation of the minimum cement content and the equivalent water/cement ratio when using cements containing fly ash. These concretes were designated B1\* to B5\*.

Table 3 also provides a summary of all the tests carried out on fresh and hardened concrete. The test methods are not described in detail here. All the tests corresponded to those of the research work into the durability of concretes made with cements containing limestone [2].

## 3 Description and discussion of the results 3.1 Cement properties

Numerous cements containing 20 mass % to 35 mass % fly ash, cements containing ground fly ash and cements containing different fly ashes were produced, granulometrically optimized and tested during the preliminary investigations in order to determine the influence of the content, fineness and quality (loss on ignition) of the fly ash on the cement properties. The effects of fly ash in combination with granulated blastfurnace slag or limestone on the properties of Portland-composite cements were also examined. In some cases the necessary cement properties, such as the required 28 day compressive strength, could not be achieved directly. In isolated cases the cements exhibited comparatively low strength values that lay below the desired value range of 44 MPa to 48 MPa. The test cements were selected on the basis of these results.

The important properties of the cements used in the concrete investigations are listed in Table 2. The 28 day compressive strengths of these test cements achieved values between 39 MPa and 48 MPa. The water demand to achieve standard stiffness varied from 24 mass % to 33 mass % depending on the particle size distribution and the composition of the cements.

#### 3.2 Porosity and pore size distribution

The porosity and pore size distribution are of fundamental importance for the properties of cement-bound building materials that are relevant to durability because as a rule any harmful effects find their way into the building material via the pore system. The

ΙP f  $\beta_{D}$ Beton z  $\beta_{D}$  $(w/z)_{eq}$ WV<sub>w</sub> CIF w/(z+f)f/(z+f)FBE dc CDF LK D<sub>CI</sub> Concrete kg/m<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> Vol.-% 2-d ... 90-d 28-d B1 320 0,50 0.50 0 Х Х Х CIF Х \_ \_ 300 0,60 0,60 0 Х Х WVw B2 \_ \_ \_ \_ \_ 300 0 Х \_ Х \_ Х B3 \_ 0,55 0,55 4,5 ... 5,5 CIF \_ 320 0,50 0 4,5 ... 5,5 Х B4 0.50 Х Х Х 0,65 0 Х Х B5 260 0,65 Х \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ 270 0,25 Х Х Х CIF B1\* 89.1 0,50 0,43 \_ \_ \_ Х WVw 270 89,1 B2\* 0,60 0,51 0,25 Х Х R3\* 270 89,1 0,55 0,47 0,25 4,5 ... 5,5 Х \_ Х \_ CIF \_ Х \_ B5\* 240 79,2 0,65 0,55 0,25 Х Х Х \_



Equivalent water/cement ratio w/(c+0.4 f)

angestrebter Luftgehalt des Frischbetons LP:

Target air content for the fresh concrete Frischbetoneigenschaften / Fresh concrete properties FBE:

Betondruckfestigkeit im Alter von 2, 7 und 90 d β<sub>D,-2-90</sub>:

Concrete compressive strength at 2, 7 and 90 d

Betondruckfestigkeit im Alter von 28 d β<sub>D.-28</sub> Concrete compressive strength at 28 d

Carbonatisierungstiefe / Depth of carbonation d<sub>c</sub>:

Frost-Tauwechsel-Prüfung mit dem Würfelverfahren mit Wasser Freeze-thaw cycle test by the cube method with water WV<sub>w</sub>:

Frost-Tauwechsel-Prüfung mit dem CIF-Verfahren (mit Wasser) Freeze-thaw cycle test by the CIF method (with water) CIF:

Frost-Tauwechsel-Prüfung mit dem CDF-Verfahren (mit Taumittel (NaCl)) Freeze-thaw cycle test by the CDF method (with de-icing agent (NaCl)) CDF:

Luftporenkennwerte am Festbeton / Characteristic air void values in the hardened concrete

Chlorid-Migrationskoeffizient aus Schnellversuch

Chloride migration coefficient from the accelerated test

geprüft / tested X: -1

LK:

D<sub>CI</sub>:

nicht geprüft / not tested



Bild 1: Relative Porosität von Zementmörteln mit Portlandflugaschezementen und Hochofenzement CEM III/A im Vergleich zur Porosität des CEM I-Mörtels mit w/z = 0,50 im Alter von 28 Tagen Figure 1: Relative porosity of cement mortars made with Portland fly ash cements and Portland slag cement compared to the porosity of CEM I mortar with w/c = 0.50 at 28 days

der flugaschehaltigen Zemente im Vergleich zum Portlandzement nur geringfügig. Dagegen zeigte sich bereits zu diesem Zeitpunkt die für flugaschehaltige Mörtel und Betone typische Zunahme des Anteils feinerer Poren < 0,01 µm.

#### 3.3 Betondruckfestigkeit

Bild 2 zeigt beispielhaft die Druckfestigkeitsentwicklung des Betons B1 (ohne Zusatzstoff) mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m<sup>3</sup> unter Verwendung der Referenzzemente CEM I und CEM III/A sowie der Portlandflugaschezemente mit Flugaschegehalten zwischen 20 M.-% und 35 M.-%. Als Folge der granulometrischen Optimierung der Zemente stellten sich analog zur Entwicklung der Zementnormdruckfestigkeit vergleichbare Festigkeitsentwicklungen der Betone ein. Erwartungsgemäß waren die Frühfestigkeiten der Betone mit Portlandflugaschezementen und dem hier verwendeten CEM III/A im Vergleich zum Portlandzementbeton geringer. Nach 28 Tagen lagen die Festigkeitswerte der Betone relativ nah beieinander.

### 3.4 Carbonatisierung

Die Carbonatisierung ist entscheidend für die Dauerhaftigkeit von Stahlbeton. Die Diffusion des  $CO_2$  durch das Porensystem des Betons bestimmt dabei die Geschwindigkeit der Carbonatisierung. Die Carbonatisierungstiefe wurde mit dem in [5] angegebenen Prüfverfahren an Betonbalken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 500 mm gemessen.

Bild 3 zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen einiger untersuchter Betone, die mit den beiden Referenzzementen bzw. den Portlandflugaschezementen hergestellt wurden. Hier kamen flugaschehaltige Zemente in Kombination mit Flugasche als Zusatzstoff zum Einsatz. Die Betone wurden mit einem Zementgehalt von z = 240 kg/m3, einem äquivalenten Wasserzementwert von  $(w/z)_{eq} = 0,65$  und einem Flugaschegehalt von f = 79,2 kg/m<sup>3</sup> (f/z = 0,33) hergestellt. Die Carbonatisierungstiefen der Betone unter Verwendung flugaschehaltiger Zemente lagen unterhalb der Werte des CEM III/A-Betons. CEM III/A kann auch in Kombination mit Flugasche als Betonzusatzstoff für alle Anwendungsbereiche (Expositionsklassen) eingesetzt werden. Die Carbonatisierungstiefen dieser Betone lagen darüber hinaus in dem Wertebereich, der nach Literaturangaben [6, 7] für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist.



Bild 2: Druckfestigkeit von Betonen (B1) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 2: Compressive strengths of concretes (B1) made with Portland fly ash cements and reference cements as a function of test age and cement composition

use of coal fly ash as a main cement constituent can have a crucial influence on the porosity and hence on the durability of a concrete. The pore size distribu-tion of all standard cement mortars (w/c = 0.50, c = 450 g) was measured at 28 days by mercury intrusion porosimetry.

By way of example Fig. 1 shows the relative porosity after 28 days of the mortars made with cements containing 20 mass %to 35 mass % fly ash and with CEM III/A cement compared with the mortar made with the CEM I reference cement. It can be seen from the diagram that the mortars made with cements containing fly ash have a somewhat higher total relative porosity than the mortars made with the CEM I and CEM III/A reference cements. When using cements containing fly ash the proportion of coarser pores > 0.1  $\mu$ m at 28 days differed only slightly from that with the Portland cement. On the other hand, the increase in the proportion of finer pores < 0.01  $\mu$ m typical of mortars and concretes containing fly ash was apparent even at this age.

#### 3.3 Concrete compressive strength

Fig. 2 shows an example of the development of the compressive strength of concrete B1 (without addition) with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c =  $320 \text{ kg/m}^3$  made with the CEM I and CEM III/A reference cements and with the Portland-fly ash cements containing between 20 mass % and 35 mass % fly ash. As a consequence of the granulometric optimization of the cements the strength development of the concretes was analogous to the development of the cement standard compressive strength. As expected, the early strengths of the concretes made with Portland-fly ash cements and with the CEM III/A cement used here were lower than those of the Portland cement concrete. After 28 days the strength values of the concretes lay relatively close to one another.

## 3.4 Carbonation

Carbonation is crucial for the durability of reinforced concrete. The rate of carbonation is determined by the diffusion of  $CO_2$  through the pore system of the concrete. The depth of carbonation was measured on 100 mm x 100 mm x 500 mm concrete beams using the test method specified in [5].

Fig. 3 shows an example of the development with time of the depths of carbonation of some of the concretes under investigation that had been produced with the two reference cements and with the Portland-fly ash cements. In this case cements containing fly ash were used in combination with fly ash as an addition. The Die Ergebnisse bestätigen, dass diese Portlandflugaschezemente auch in Kombination mit Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff in allen Expositionsklassen für carbonatisierungsinduzierte Bewehrungskorrosion verwendet werden können. Die Norm gewährleistet bei Verwendung flugaschehaltiger Zemente gemeinsam mit Flugasche als Betonzusatzstoff eine zusätzliche Sicherheit durch die Begrenzung des anrechenbaren Flugaschegehalts auf f/z = 0,25 anstelle des sonst geltenden Höchstwerts von f/z = 0,33.

#### 3.5 Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden

Der Widerstand des Betons gegenüber eindringenden Chloriden wurde hier mithilfe eines Schnellverfahrens (Migrationstest [8]) ermittelt. Die Prüfkörper wurden bis zum Prüfalter von 35 Tagen bzw. 98 Tagen wassergelagert.

Betone entsprechend der Expositionsklasse XD-2/XS-2 wurden mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m<sup>3</sup> (ohne Zusatzstoff) hergestellt. Die ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten D<sub>Cl,-M</sub> bei Verwendung von Portlandflugaschezementen mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche lagen zwischen rd. 10 und 20 · 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s im Alter von 35 Tagen. Probekörper im Prüfalter von 98 Tagen wiesen einen deutlich verringerten Chloridmigrationskoeffizienten D<sub>Cl,-M</sub> auf, der in der Größenordnung von 5 bis 6 · 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s lag. Die hier ermittelten Messwerte befinden sich im Bereich der für Portlandzemente in der Literatur [9, 10] angegebenen Werte.

Bei Verwendung von Portlandflugaschezementen mit 20 M.-%, 25 M.-% und 35 M.-% Flugasche als Zementhauptbestandteil und gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff wiesen diese Betone nach 35 Tagen einen Chloridmigrationskoeffizienten  $D_{Cl,-M}$  zwischen rd. 10 und  $12 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s auf (Bild 4). Nach 98 Tagen lagen die Werte auf dem Niveau des CEM III/A-Betons mit Flugasche ( $D_{Cl,-M}$  rd.  $3 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s).

Die Ergebnisse bestätigen, dass Portlandflugaschezemente in Kombination mit Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff auch in allen Expositionsklassen für chloridinduzierte Bewehrungskorrosion verwendet werden können. Auch hier begrenzt die Betonnorm den anrechenbaren Flugaschegehalt bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Zementhauptbestandteil und Betonzusatzstoff auf f/z = 0,25.

#### 3.6 Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand

Bei Schäden infolge eines Frostangriffs wird zwischen äußerer und innerer Schädigung unterschieden. Äußere Schäden zeigen sich in



Bild 3: Carbonatisierungstiefen von Betonen (B5\*) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen sowie Flugasche als Zusatzstoff in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 3: Depths of carbonation of concretes (B5\*) made with Portland fly ash cements and reference cements and fly ash as an addition as a function of test age and cement composition concretes were produced with a cement content of c = 240 kg/m<sup>3</sup>, an equivalent water/cement ratio of  $(w/c)_{eq} = 0.65$  and a fly ash content of f = 79.2 kg/m<sup>3</sup> (f/c = 0.33). The depths of carbonation of the concretes made with cements containing fly ash were less than the values of the CEM III/A concrete. CEM III/A cement can also be used in combination with fly ash as a concrete addition for all application areas (exposure classes). The depths of carbonation of these concretes also lay in the value range that, according to the information in the literature [6, 7], can be assumed for cements CEM I to CEM III/B under the test conditions used here.

The results confirm that these Portland-fly ash cements can be used in all exposure classes for carbonation-induced re-inforcement corrosion, including in combination with coal fly ash as a concrete addition. The standard DIN 1045-2 provides additional security when cements containing fly ash are used together with fly ash as a concrete addition by limiting the allowance factor for the fly ash content to f/c = 0.25 instead of the maximum value of f/c = 0.33 that would otherwise apply.

#### 3.5 Resistance to penetration by chlorides

The resistance of the concrete to penetrating chlorides was determined here with the aid of an accelerated test (migration test [8]). The test pieces were stored in water up to the test age of 35 days or 98 days.

Concretes conforming to the exposure class XD2/XS2 were produced with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m<sup>3</sup> (without addition). The chloride migration coefficients  $D_{Cl,M}$  determined when using Portland-fly ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash lay between about 10 and  $20 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s at 35 days. Test pieces that were tested at 98 days exhibited significantly reduced  $D_{Cl,M}$  chloride migration coefficients that were of the order of 5 to  $6 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. The values measured here lie within the range of values specified in the literature [9, 10] for Portland cements.

When Portland-fly ash cements containing 20 mass %, 25 mass % and 35 mass % fly ash as a main cement constituent were used with the simultaneous use of fly ash as a concrete addition these concretes exhibited a chloride migration coefficient  $D_{CLM}$  after 35 days of between about 10 and  $20 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s (Fig. 4). After 98 days the values lay at the same level as the CEM III/A concrete made with fly ash ( $D_{CLM}$  about  $3 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s).

The results confirm that Portland-fly ash cements combined with coal fly ash as a concrete addition can also be used in all ex-



Bild 4: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (B1\*) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen sowie Flugasche als Zusatzstoff in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 4: Chloride migration coefficients of concretes (B1\*) made with Portland fly ash cements and reference cements and fly ash as an addition as a function of test age and cement composition





Figure 5: Weathering losses of concretes (B1\*) made with Portland fly ash cements and reference cement CEM III/A and fly ash as an addition as a function of the number of freeze-thaw cycles and of the cement composition (CF method); acceptance criterion: weathering losses < 1.0 kg/m<sup>2</sup> after 28 freeze-thaw cycles; grey area: value range of CEM I concretes, data from the Research Institute

Form von Oberflächenabwitterungen. Innere Gefügeschädigungen können z.B. mithilfe der Messung der Ultraschalllaufzeit und dem hieraus abgeleiteten dynamischen E-Modul festgestellt werden. Im Folgenden werden Ergebnisse der Prüfungen des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren [11, 12] sowie Ergebnisse der Prüfungen des Frost-Tausalz-Widerstands nach dem CDF-Verfahren [11] dargestellt und bewertet. In Deutschland wurden Grenzwerte für Abwitterungen (CF-/CDF-Verfahren) und Grenzwerte für innere Gefügeschädigungen (CIF-Verfahren) von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [13] festgelegt.

In den durchgeführten Versuchen zeigten die Betone B1\*, in denen flugaschehaltige Zemente mit Flugaschegehalten zwischen 20 M.-% und 35 M.-% in Kombination mit Flugasche als Betonzusatzstoff eingesetzt wurden (Zementgehalt z = 270 kg/m<sup>3</sup>, äquivalenter Wasserzementwert (w/z)<sub>eq</sub> = 0,50, Flugaschegehalt f = 89,1 kg/m<sup>3</sup>), keine signifikant höheren Abwitterungen als der Beton mit dem Referenzzement CEM III/A. Bild 5 zeigt, dass die ermittelten Abwitterungen nach dem CF-Verfahren bei allen Betonen deutlich unterhalb des im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" [13] der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) festgelegten Abnahmekriteriums von 1,0 kg/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln blieben. Wie in Bild 6 dargestellt, wiesen diese Betone nach 28 Frost-Tau-Wechseln einen relativen dynamischen E-Modul von mehr als 75 % (BAW-Abnahmekriterium für das CIF-Verfahren [13]) auf.

Die Betone B1 (ohne Zusatzstoff) mit einem Zementgehalt von  $z = 320 \text{ kg/m}^3$  und einem Wasserzementwert w/z = 0,50 hielten bei Anwendung der Portlandflugaschezemente mit Flugaschegehalten zwischen 20 M.-% und 35 M.-% die BAW-Kriterien ebenfalls mit deutlichem Abstand ein.

Mit dem CDF-Test wird der Widerstand gegenüber einer Frost-Tauwechsel-Beanspruchung bei gleichzeitiger Taumittelbelastung geprüft. In der Regel wird eine definierte Tausalzlösung (3%ige NaCl-Lösung) verwendet. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands von Betonen mit künstlichen Luftporen ist



Bild 6: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen (B1\*) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzement CEM III/A sowie Flugasche als Zusatzstoff in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zementzusammensetzung (CIF-Verfahren); Abnahmekriterium: relativer dynamischer E-Modul > 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln; graue Markierung: Wertebereich von CEM I-Betonen, Daten des Forschungsinstituts

Figure 6: Relative dynamic elastic moduli of concretes (B1\*) made with Portland fly ash cements and reference cement CEM III/A and fly ash as an addition as a function of the number of freeze-thaw cycles and of the cement composition (CIF method); acceptance criterion: relative dynamic elastic modulus > 75 % after 28 freezethaw cycles; grey area: value range of CEM I concretes, data from the Research Institute

posure classes for chloride-induced reinforcement corrosion. Here again the concrete standard limits the allowance factor for the fly ash content during simultaneous use of fly ash as a cement main constituent and as a concrete addition to f/c = 0.25.

**3.6 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt** With damage caused by freeze-thaw attack a distinction is made between external and internal damage. External damage is apparent in the form of surface scaling. Internal damage to the microstructure can be determined by measuring the ultrasonic transit time and using this to deduce the dynamic elastic modulus. The results of the tests of the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method [11, 12] and the results of the tests of the resistance to freeze-thaw with de-icing salt by the CDF method [11] are described and evaluated below. In Germany the limits for scaling (CF/CDF method) and limits of internal damage to the microstructure (CIF method) are laid down by the BAW -(Federal Waterways Engineering and Research Institute) in the instructions on "Freeze-thaw testing of concrete" [13].

In the tests that were carried out the B1\* concretes, in which cements containing between 20 mass % and 35 mass % fly ash were used in combination with fly ash as a concrete addition (cement content c = 270 kg/m<sup>3</sup>, equivalent water/cement ratio  $(w/c)_{eq} = 0.50$ , fly ash content f = 89.1 kg/m<sup>3</sup>) did not exhibit any significantly higher scalings than the concrete made with the CEM III/A reference cement. Fig. 5 shows that for all concretes the scaling determined by the CF method remained significantly below the acceptance criterion of 1.0 kg/m<sup>2</sup> after 28 freeze-thaw cycles specified in the instructions on "Freeze-thaw testing of concrete" [13] issued by the BAW. Fig. 6 shows that after 28 freeze-thaw cycles these concretes exhibited a relative dynamic elastic modulus of more than 75 % (BAW acceptance criteria for the CIF test [13]).

The B1 concretes (without addition) with a cement content of  $c = 320 \text{ kg/m}^3$  and a water/cement ratio w/c = 0.50 also complied with the BAW criteria by a significant margin when Portland-fly ash cements containing between 20 mass % and 35 mass % fly ash



Bild 7: Abwitterungen von Luftporenbetonen (B4) mit Portlandflugaschezementen und Portlandzement in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zementzusammensetzung (CDF-Verfahren); Abnahmekriterium: Abwitterungen < 1,5 kg/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln

Figure 7: Weathering losses of air-entrained concretes (B4) made with Portland fly ash cements and Portland cement as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (CDF method); acceptance criterion: weathering losses < 1.5 kg/m<sup>2</sup> after 28 freeze-thaw cycles

die Oberflächenabwitterung dominant und für die Beurteilung vorrangig. Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde an Betonen ohne Zusatzstoff mit einem Zementgehalt  $z = 320 \text{ kg/m}^3$  und einem Wasserzementwert w/z = 0,50 geprüft. Die Ergebnisse sind in Bild 7 dargestellt. Die Abwitterungen der mit dem Portlandzement und den flugaschehaltigen Zementen mit Flugaschegehalten von 20 M.-% bis 35 M.-% hergestellten Betone lagen zwischen 300 g/m<sup>2</sup> und 900 g/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln und somit deutlich unterhalb des für dieses Verfahren eingesetzten Abnahme-kriteriums [13] von 1 500 g/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

## 3.7 Hüttensand und Kalkstein als weitere Hauptbestandteile in flugaschehaltigen Portlandkompositzementen

Im Rahmen des hier beschriebenen Forschungsprojekts wurden auch Betone mit Portlandkompositzementen untersucht, die neben Klinker und Steinkohlenflugasche als Hauptbestandteile auch Hüttensand bzw. Kalkstein enthalten.

Der Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden wurde beispielhaft am Beton B1 mit einem Zementgehalt von  $z = 320 \text{ kg/m}^3$  und einem Wasserzementwert w/z = 0,50 (ohne Zusatzstoff) ermittelt. Bild 8 zeigt die Migrationskoeffizienten der Betone, die aus den beiden Referenzzementen und den flugaschehaltigen Zementen mit insgesamt 30 M.-% bzw. 35 M.-% Flugasche in Kombination mit Kalkstein oder Hüttensand hergestellt wurden. Die Betone der Portlandkompositzemente wiesen im Prüfalter von 35 Tagen einen Chloridmigrationskoeffizienten von maximal 15 · 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s auf. Die Erhöhung des Hüttensandgehalts von 15 M.-% auf 20 M.-% im Zement führte in der Kombination mit 15 M.-% Flugasche als weiterem Hauptbestandteil neben Portlandzementklinker zu einem Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden, der im Prüfalter von 35 Tagen mit dem des CEM I-Betons vergleichbar ist. Nach 98 Tagen lag der Widerstand gegenüber dem Eindringen von Chloriden in der Größenordnung des CEM III/A-Betons (Zement mit 50 M.-% Hüttensand).

Die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Porengrößenverteilungen der Mörtel mit CEM I-Zement und dem Portlandkompositzement mit 15 M.-% Kalkstein und 15 M.-% Flugasche waren ähnlich. Entsprechend wiesen die Betone B5 (ohne Zusatzstoff) unter Verwendung dieser Zemente ein vergleichbares Carbonatisierungsverhalten in Abhängigkeit vom were used.

The resistance to freeze-thaw attack with simultaneous exposure to de-icing salt was tested by the CDF test. As a rule a specific de-icing salt solution (3 % NaCl solution) is used. In the testing of the freeze-thaw resistance with de-icing salt of concrete with artificially entrained air voids the surface scaling is dominant and is of prime importance for the assessment. The resistance to freezethaw with de-icing salt was tested on concretes (without additions) with a cement content of c = 320 kg/m<sup>3</sup> and a water/cement ratio = 0.50. The results are shown in Fig. 7. The scaling of the concretes produced with Portland cement and with the cements containing from 20 mass % to 35 mass % fly ash lay between 300 g/m<sup>2</sup> and 900 g/m<sup>2</sup> after 28 freeze-thaw cycles, and were therefore significantly below the acceptance criterion [13] of 1500 g/m<sup>2</sup> after 28 freeze-thaw cycles used for this method.

#### 3.7 Granulated blastfurnace slag and limestone as further main constituents in Portland-composite cements containing fly ash

Concretes made with Portland-composite cements that contained granulated blastfurnace slag and/or limestone in addition to clinker and coal fly ash as main constituents were also investigated as part of the research project described here.

The resistance to penetration by chlorides was determined by way of example on concrete B1 with a cement content of  $c = 320 \text{ kg/m}^3$  and a water/cement ratio w/c = 5.0 (without addition). Fig. 8 shows the migration coefficients of the concretes that were prepared from the two reference cements and the cements containing fly ash with a total of 30 mass % or 35 mass % fly ash combined with limestone or granulated blastfurnace slag. At a test age of 35 days the concretes made with Portland-composite cements had a maximum chloride migration coefficient of  $15 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

The increase in the granulated blastfurnace slag content from 15 mass % to 20 mass % in the cement in combination with 15 mass % fly ash as a further main constituent in addition to Portland cement clinker led to a resistance to penetration by chlorides that, at a test age of 35 days, is comparable to that of the CEM I concrete. After 98 days the resistance to penetration of chlorides was of the same order as the CEM III/A concrete (cement containing 50 mass % granulated blastfurnace slag).

The pore size distributions of the mortars made with CEM I cement and with the Portland-composite cement containing 15 mass % limestone and 15 mass % fly ash determined during these investigations were similar. Correspondingly, the B5 con-



Bild 8: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (B1) mit flugaschehaltigen Portlandkompositzementen und Referenzzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung Figure 8: Chloride migration coefficients of concretes (B1) made with Portland composite cements and reference cements containing fly ash as a function of test age and cement composition

Prüfalter auf. Beim Beton B5\* wurde zusätzlich Flugasche als Betonzusatzstoff (f =  $79,2 \text{ kg/m}^3$ ) eingesetzt. Die Verwendung der Flugasche als Zusatzstoff hatte keine Auswirkungen auf das Carbonatisierungsverhalten des CEM III/A-Betons. Bei den mit dem CEM I-Zement bzw. mit dem flugasche- und kalksteinhaltigen Portlandkompositzement hergestellten Betonen wurden etwas höhere Carbonatisierungstiefen bei vergleichbarem Prüfalter ermittelt, sobald Flugasche als Betonzusatzstoff zum Einsatz kam. Die Carbonatisierungstiefen bei Verwendung des Portlandkompositzements lagen unterhalb der Werte bei Verwendung des CEM III/A-Zements.

Bild 9 zeigt beispielhaft die im CIF-Verfahren (Frostangriff ohne Taumittel) ermittelten relativen dynamischen E-Moduln der Betone B1 mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m<sup>3</sup> (ohne Zusatzstoff). Eine Differenzierung der Betone mit den verschiedenen flugasche- und hüttensandhaltigen Zementen war nicht feststellbar. Das im BAW-Merkblatt "Frostprüfung von Beton" festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln wurde von den hier untersuchten Betonen mit deutlichem Abstand eingehalten. Die relativen dynamischen E-Moduln der Betone mit Portlandkompositzementen lagen im Bereich der Werte von Betonen mit Portlandzementen. Die Abwitterungen der Betone blieben mit maximal 0,17 kg/m<sup>2</sup> nach 56 Frost-Tau-Wechseln deutlich unter dem BAW-Abnahmekriterium von 1,0 kg/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

#### 3.8 Einfluss der Qualität und der Feinheit der Flugasche

In einigen Tastversuchen wurden Zemente mit 30 M.-% Flugasche unterschiedlicher Qualität (Glühverlust) bzw. unterschiedlicher Feinheit hergestellt. An den mit diesen Zementen hergestellten Betonen ohne Zusatzstoff wurden die Festigkeitsentwicklung, der Chlorideindringwiderstand und der Frostwiderstand geprüft.

Die Anwendung unterschiedlicher Flugaschen (mit einem Glühverlust von 2,9 M.-% bis 7,0 M.-%) als Zementhauptbestandteil brachte in den Untersuchungen der Betone keine signifikanten Unterschiede hervor. Beispielhaft sei hier der Frostwiderstand erwähnt. Die Prüfungen nach dem CF-/CIF-Verfahren zeigten an den Betonen B-1 (Zementgehalt z = 320 kg/m<sup>3</sup>, Wasserzementwert w/z = 0,50) unter Verwendung der Zemente mit den Flugaschen V1, V2 oder V3 Abwitterungen von 0,09 kg/m<sup>2</sup> bis 0,15 kg/m<sup>2</sup> bzw. einen relativen dynamischen E-Modul von 84 % bis 92 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

Die Verwendung eines Zements mit 30 M.-% gemahlener Flugasche V2 (Feinheit 4400 cm²/g nach Blaine) führte im Vergleich



Bild 10: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen (B1) mit Portlandflugaschezementen und Referenzzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 10: Chloride migration coefficients of concretes (B1) made with Portland fly ash cements and reference cements as a function of test age and cement composition



Bild 9: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen (B1) mit flugaschehaltigen Portlandkompositzementen und Referenzzementen in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zementzusammensetzung (CIF-Verfahren); Abnahmekriterium: relativer dynamischer E-Modul > 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln; graue Markierung: Wertebereich von CEM I-Betonen, Daten des Forschungsinstituts

Figure 9: Relative dynamic elastic moduli of concretes (B1) made with Portland composite cements and reference cements containing fly ash as a function of the number of freeze-thaw cycles and of the cement composition (CIF method); acceptance criterion: relative dynamic elastic modulus > 75 % after 28 freeze-thaw cycles; grey area: value range of CEM I concretes, data from the Research Institute

cretes (without additions) made using these cements exhibited comparable carbonation characteristics that depended on the age at testing. For the B5\* concrete, fly ash was also used as a concrete addition (f = 79.2 kg/m<sup>3</sup>). The use of fly ash as an addition had no effect on the carbonation behaviour of the CEM III/A concrete. For the concretes produced with CEM I cement and with the Portland-composite cements containing fly ash and limestone somewhat greater depths of carbonation were determined at comparable test ages when fly ash was used as a concrete addition. The depths of carbonation when the Portland-composite cement was used lay below the values when using the CEM III/A cement.

Fig. 9 shows an example of the relative dynamic elastic moduli of the B1 concretes with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c =  $320 \text{ kg/m}^3$  (without additions) determined by the CIF method (freeze-thaw attack without de-icing agent). It was not possible to detect any difference between the concretes made with various cements containing fly ash and granulated blastfurnace slag. The acceptance criterion of 75 % after 28 freezethaw cycles specified in the BAW instructions on "Freeze-thaw testing of concrete" was met with a significant margin by the concretes examined here. The relative dynamic elastic moduli of the concretes made with Portland-composite cements lay in the same range as the values for concretes made with Portland cements. The scalings from the concretes, with a maximum value of 0.17 kg/m<sup>2</sup> after 56 freeze-thaw cycles, remained significantly below the BAW acceptance criterion of 1.0 kg/m<sup>3</sup> after 28 freeze-thaw cycles.

## 3.8 Influence of the quality and fineness of the fly ash

Cements containing 30 mass % fly ash of differing quality (loss on ignition) and different finenesses were produced in some exploratory trials. The concretes produced with these cements (without additions) were tested for strength development, resistance to chloride penetration and freeze-thaw resistance.

The use of different fly ashes (with losses on ignition from 2.9 mass % to 7.0 mass %) as cement main constituents did not introduce any significant differences in the concrete investigations. The freeze-thaw resistance can be cited here as an example. The

zu einem Zement mit Flugasche im Originalzustand (Feinheit 3700 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine) bei konstanter Klinkerfeinheit zu einer um 6 MPa bis 9 MPa höheren Druckfestigkeit nach 28 Tagen bzw. 91 Tagen.

Das Porensystem des Prüfmörtels wurde weiter verfeinert. Der Widerstand des aus diesem Zement hergestellten Betons gegenüber dem Eindringen von Chloriden nahm zu. Wie aus Bild 10 hervorgeht, erreichte der Chloridmigrationskoeffizient des Betons B1 (Zementgehalt z = 320 kg/m<sup>3</sup>, Wasserzementwert w/z = 0,50) im Prüfalter von 35 Tagen einen Wert von 20  $\cdot$  10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s unter Verwendung des Zements mit Flugasche im Originalzustand. Bei Verwendung des Zements mit feinerer Flugasche verringerte sich der Wert auf 12  $\cdot$  10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/s. In den Untersuchungen des Frostwiderstands nach den CF-/CIF-Verfahren zeigten sich ebenfalls positive Effekte an diesen Betonen: Die äußeren und inneren Schädigungen wurden weiter reduziert.

## 4 Zusammenfassung

Im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden Untersuchungen zu den Eigenschaften von Betonen unter Verwendung flugaschehaltiger Portlandkompositzemente ohne und mit Flugasche als Zusatzstoff durchgeführt. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Portlandflugaschezemente CEM II/A-V und CEM II/B-V mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche und Portlandkompositzemente CEM II/B-M mit bis zu 35 M.-% Flugasche und Kalkstein bzw. Flugasche und Hüttensand können nach den durchgeführten Untersuchungen in Beton bei gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff für alle Expositionsklassen bezüglich carbonatisierungs- und chloridinduzierter Bewehrungskorrosion eingesetzt werden.

Die Untersuchungen des Frostwiderstands mit dem CF-/CIF-Verfahren von Beton unter Verwendung von Portlandflugaschezementen mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche und Portlandkompositzementen CEM II/B-M mit bis zu 35 M.-% Flugasche und Hüttensand ergaben folgendes Bild:

Betone mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z =  $320 \text{ kg/m}^3$  hielten auch bei hoher Wassersättigung im CIF-Test das im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" der Bundesanstalt für Wasserbau festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln für den relativen dynamischen E-Modul ein. Darüber hinaus blieben die nach dem CF-Verfahren ermittelten Abwitterungen bei allen Betonen deutlich unterhalb des BAW-Abnahmekriteriums von 1,0 kg/m<sup>2</sup> nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

In Betonen mit einem äquivalenten Wasserzementwert  $(w/z)_{eq} = 0,50$  wurde bei Verwendung von Portlandflugaschezementen mit Flugasche als Zementhauptbestandteil und gleichzeitiger Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff das im Merkblatt "Frostprüfung von Beton" der Bundesanstalt für Wasserbau für den CIF-Test festgelegte Abnahmekriterium von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln ebenfalls eingehalten.

Betone mit Portlandflugaschezementen und künstlichen Luftporen zeigten im CDF-Test (Frostangriff mit Taumittel) kein signifikant unterschiedliches Abwitterungsverhalten im Vergleich zum Beton mit Portlandzement.

Die Forschung wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministers für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" (AiF) gefördert (AiF-Nr. 14012 N). tests using the CF/CIF method on B1 concretes (cement content c = 320 kg/m<sup>3</sup>, water/cement ratio w/c = 0.50) using cements containing fly ash V1, V2 or V3 exhibited scalings of 0.09 kg/m<sup>2</sup> to 0.15 kg/m<sup>2</sup> and relative dynamic elastic moduli of 84 % to 92 % after 28 freeze-thaw cycles.

The use of a cement containing 30 mass % ground fly ash V2 (fineness  $4400 \text{ cm}^2/\text{g}$  Blaine) led to a compressive strength after 28 days and 91 days that was higher by 6 to 9 MPa than with a cement with fly ash in its original state (fineness  $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$  Blaine) with the same clinker fineness.

The pore system of the test mortar became finer. The resistance of the concrete produced from this cement to penetration by chlorides increased. As can be seen from Fig. 10, the chloride migration coefficient of the B1 concrete (cement content  $c = 320 \text{ kg/m}^3$ , water/cement ratio w/c = 0.50) at 35 days reached a value of  $20 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  when using cement with fly ash in its original state. When the cement containing finer fly ash was used the value fell to  $12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Beneficial effects were also apparent in these concretes in the investigations of the freeze-thaw resistance using the CF/CIF methods. There were further reductions in the external and internal damage.

## 4 Summary

Investigations into the properties of concretes made using Portland-composite cements that contain fly ash, with and without fly ash as an addition, were carried out at the Research Institute of the Cement Industry. The results can be summarized as follows:

The investigations that were carried out show that CEM II/A-V and CEM II/B-V Portland-fly ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash and CEM II/B-M Portland-composite cements containing up to 35 mass % fly ash and limestone, or fly ash and granulated blastfurnace slag, can be used in concrete with the simultaneous use of fly ash as a concrete addition for all exposure classes with respect to reinforcement corrosion induced by carbonation and chloride.

The results of the investigations into the freeze-thaw resistance, measured by the CF/CIF method, of concrete made using Portland-fly ash cements containing up to 35 mass % siliceous fly ash and CEM II/B-M Portland-composite cements containing up to 35 mass % fly ash and granulated blastfurnace slag were as follows:

Even with the high level of water saturation in the CIF test, concretes with a water/cement ratio w/c = 0.50 and a cement content c = 320 kg/m<sup>3</sup> complied with the acceptance criteria for the relative dynamic elastic modulus specified in the "Freeze-thaw testing of concrete" instructions issued by the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) of 75 % after 28 freeze-thaw cycles. Furthermore, for all concretes the scaling determined by the CF -method remained significantly below the BAW acceptance criterion of 1.0 kg/m<sup>2</sup> after 28 freeze-thaw cycles.

In concretes with an equivalent water/cement ratio  $(w/c)_{eq} = 0.50$  the acceptance criterion of 75 % after 28 freeze-thaw cycles specified in the "Freeze-thaw testing of concrete" instructions issued by the BAW was also met when using Portland-fly ash cements with fly ash as a main cement constituent and simultaneous use of fly ash as a concrete addition.

The scaling behaviour of concretes made with Portland-fly ash cements and artificially entrained air voids in the CDF test (freezethaw attack with de-icing salt) was not significantly different from that of the concrete made with Portland cement.

The research was supported by funds from the Federal Ministry for Economic Affairs and Technology through the AiF ("Otto von Guericke" Federation of Industrial Research Associations) (AiF No. 14012 N).

#### Literatur / Literature

- [1] Brameshuber, W.; Uebachs, S.; Schießl, P.; Brandes, C.: Anrechnung von Flugasche auf den Wasserzementwert bei Betonen unter Frost-Tausalz Beanspruchung – Teil 1 und 2. beton 55 (2005) H. 1+2, S. 24–31 und H. 3, S. 106–110
- [2] Müller, C.; Lang, E.: Dauerhaftigkeit von Beton mit Portlandkalkstein- und Portlandkompositzementen CEM II-M (S-LL) – Teil 1 bis 3. beton 55 (2005) H. 3, S. 131–138; H. 4, S. 197–202; H. 5, S. 266–269
- [3] Verein Deutscher Zementwerke: AiF-Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Dauerhaftigkeit von Betonen unter Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen Teil 2: Zemente mit bis zu 35 M.-% kieselsäurereicher Flugasche" (AiF-Nr. 14012 N)
  [4] DIN-Fachbericht 100 "Beton": Zusammenstellung von DIN EN 206-1 Beton
- [4] 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
  [5] Bunke, N.: Prüfung von Beton-Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu
- [5] Bunke, N.: Pr
  üfung von Beton-Empfehlungen und Hinweise als Erg
  änzung zu DIN 1048. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses f
  ür Stahlbeton, Nr. 422, Beuth Verlag, Berlin 1991
- [6] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Hochschule f
  ür Architektur und Bauwesen, Weimar 1995

- [7] Manns, W.; Thielen, G.; Laskowski, C.: Bewertung der Ergebnisse von Pr
  üfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalksteinzementen. beton 48 (1998) H. 2, S. 779–784
- [8] Tang, L.: Chloride Transport in Concrete Measurement and Prediction. Göteborg, Chalmers University of Technology, Diss., 1996
- [9] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II-M-Zementen.
   15. Internationale Baustofftagung (ibausil), Tagungsband 2, Weimar 2003, S.
   2–1415
- [10] Gehlen, C.: Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken – Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Nr. 510 (Dissertation), Beuth Verlag, Berlin 2000
- [11] DIN EN 12390: Entwurf, Prüfung von Festbeton, Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand, Abwitterung, Mai 2002
- [12] 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. 94–105
- [13] Bundesanstalt für Wasserbau (BAW): Merkblatt "Frostprüfung von Beton" – Ausgabe Juli 2004