

Christoph Müller, Katrin Severins und Bruno Hauer, Düsseldorf

Neue Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit von Zementen mit den Hauptbestandteilen Kalkstein, Hüttensand und Flugasche

New findings concerning the performance of cements containing limestone, granulated blastfurnace slag and fly ash as main constituents

Übersicht

Die Verwendung von Kalkstein und Hüttensand als Zementhauptbestandteile in CEM II/A-LL- bzw. CEM II-S- und CEM III-Zementen hat in Deutschland eine lange und erfolgreiche Tradition. Auch die Kombination beider Hauptbestandteile in Portlandkompositzementen hat sich bewährt. Seit Sommer 2003 wurden in Deutschland 22 allgemeine bauaufsichtliche Anwendungszulassungen für CEM II/B-M (S-LL)-Zemente bzw. CEM II/B-M (V-LL)-Zemente erteilt [1, 2]. Flugaschehaltige Zemente dürften weiter an Bedeutung gewinnen. Interessant ist heute die Frage, welche Leistungsfähigkeit Zemente bei bisher nicht üblichen Kombinationen bzw. Anteilen der Zementhauptbestandteile Portlandzementklinker, Hüttensand, Flugasche und Kalkstein aufweisen. Diese Fragestellung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den zunehmenden Anforderungen an den globalen Klimaschutz bei Berücksichtigung z.T. wechselnder Verfügbarkeiten von Zement- und Betonausgangsstoffen.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen“ [3] wurden Zemente mit Normzusammensetzungen, aber auch mit Zusammensetzungen außerhalb der DIN EN 197-1 hergestellt. Die auf Basis dieser Zemente hergestellten Betone wurden labor-technisch auf ihre Leistungsmerkmale (z.B. Druckfestigkeit, Dauerhaftigkeit) untersucht. Die Arbeit wurde im Rahmen der Fördermaßnahme „klimazwei – Forschung für den Klimaschutz und Schutz vor Klimawirkungen“ (www.klimazwei.de, [4]) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 01LK0502) durchgeführt. Die erzielten und im folgenden in Teilen wiedergegebenen Ergebnisse lassen sich nicht in allen Bereichen verallgemeinern. Sie können aber als Grundlage für weitere Entwicklungsarbeiten genutzt werden.

1 Einleitung

Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen bieten durch die Verringerung des Klinkergehalts und den verstärkten Einsatz anderer Hauptbestandteile eine Möglichkeit, die CO₂-Emissionen bei der Zementherstellung zu begrenzen. Darüber hinaus können die Zementeigenschaften durch den Einsatz mehrerer Hauptbestandteile besser auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden.

Das Gesamtziel des hier vorgestellten Forschungsprojekts war es, durch den Nachweis der in Deutschland üblichen Leistungsmerkmale von Betonen die Datengrundlage für die Anwendung von Zementen zu verbessern, die bisher in Deutschland nur vereinzelt oder gar nicht eingesetzt werden können. Hierdurch können CO₂-Minderungspotenziale erschlossen und die Bandbreite der für die Anwendung zur Verfügung stehenden Zemente ggf. verbreitert werden.

Abstract

The use of limestone and granulated blastfurnace slag as main constituents in CEM II/A-LL or CEM II-S and CEM III cements has had a long and successful tradition in Germany. The combination of the two main constituents in Portland-composite cements has also proved successful. 22 national technical approvals for the use of CEM II/B-M (S-LL) cements and CEM II/B-M (V-LL) cements have been issued since summer 2003 in Germany [1, 2]. Cements containing fly ash may well become increasingly important. The interesting question nowadays is the performance of cements made with previously unusual combinations or proportions of the cement main constituents, namely Portland cement clinker, granulated blastfurnace slag, fly ash and limestone. This question is directly related to the increasing demands for global climate protection, bearing in mind the sometimes fluctuating availability of the starting materials for cement and concrete.

Cements with standard compositions, but also cements with compositions not covered by DIN EN 197-1, were produced as part of the research project entitled “Ecologically and technically optimized cements with several main constituents” [3]. The performance characteristics (e.g. compressive strength, durability) of the concretes produced on the basis of these cements were examined in the laboratory. The work was carried out as part of the “klimazwei – Research for climate protection and protection from climatic effects” (www.klimazwei.de, [4]) programme supported by the Federal Ministry for Education and Research (support code 01LK0502). The results obtained, some of which are reproduced below, cannot be applied to all areas, but they can be used as the basis for further development work.

1 Introduction

Cements with several main constituents offer an opportunity to limit CO₂ emissions during cement production by reducing the clinker content and increasing the use of other main constituents. The use of several main constituents also makes it easier to adapt the cement properties to suit a particular application.

The overall objective of the research project described here was to improve the database for the use of cements that had previously been used only in isolated cases or not at all in Germany through verification of the performance characteristics of the concretes that are normally used in Germany. This could open up the potential for CO₂ abatement and possibly widen the range of cements available for use.

2 Problem definition and solution

Lack of experience, particularly with respect to the durability of concretes produced with cements that have not normally been

2 Problemstellung und Lösungsweg

Mangelnde Erfahrungen insbesondere hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der mit bisher nicht üblichen Zementen hergestellten Betone führen berechtigterweise bisher zu Einschränkungen in ihrer Anwendbarkeit.

Die durch die Untersuchung der wesentlichen Leistungsmerkmale der Zemente bzw. Betone gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, Unsicherheiten hinsichtlich der Anwendung solcher Zemente zu überwinden und darüber hinaus bestehende Anwendungsbeschränkungen in den Normen und Richtlinien des Betonbaus ggf. aufzuheben.

Im Mittelpunkt dieses Forschungsvorhabens stand die labor-technische sowie großtechnische Herstellung von Versuchszementen mit Zusammensetzungen nach bzw. in Anlehnung an DIN EN 197-1 sowie mit Zusammensetzungen außerhalb der Norm. Die Versuchszemente wurden aus den Hauptbestandteilen Klinker (K), Kalkstein (LL), Hüttensand (S), Steinkohlenflugasche (V) bzw. Braunkohlenflugasche (W) jeweils unterschiedlicher Herkunft bzw. Qualität (s. Tafel 1) zusammengesetzt.

Die mit diesen Zementen hergestellten Mörtel und Betone wurden systematisch auf verschiedene Leistungsmerkmale, wie Porosität, Druckfestigkeit, Chlorideindringwiderstand, Carbonatisierungswiderstand, Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand, untersucht. Darüber hinaus wurden Prüfkörper ausgewählter Betone unter Praxisbedingungen ausgelagert, um an ihnen die Frost- und

used in the past, has so far quite justifiably led to restrictions on their use.

The results obtained by investigating the important performance characteristics of the cements or concretes will contribute to overcoming the uncertainty associated with the use of such cements and possibly also to lifting current restrictions on their application in the standards and guidelines for concrete construction.

This research project focused on laboratory-scale and industrial production of test cements with compositions in accordance with, or based on, DIN EN 197-1 as well as with compositions outside the standard. The test cements were composed of the main constituents comprising clinker (K), limestone (LL), granulated blast-furnace slag (S), siliceous fly ash (V) and calcareous fly ash (W), in each case of differing origin and quality (see Table 1).

Various performance characteristics of the mortars and concretes made with these cements, such as porosity, compressive strength, resistance to chloride penetration, resistance to carbonation and resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt, were examined. Test pieces made with selected concretes were also exposed outdoors under realistic conditions to determine their resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt over a longer test period. The results of the durability investigations were used as the basis for carrying out probabilistic service life calculations. The consequences of using the cements produced for this project with respect to energy saving and abatement of CO₂ emis-

Tafel 1: Eigenschaften und Herkunft der in den ausgewählten Versuchszementen eingesetzten Ausgangsstoffe
Table 1: Properties and origins of the constituents used in the chosen test cements

Kurzbezeichnung <i>Abbreviations</i>	Ausgangsstoff <i>Constituent</i>	Reindichte <i>Density</i> [g/cm ³]	Spezifische Oberfläche nach Blaine <i>Specific surface area</i> [cm ² /g]	BET-Oberfläche <i>BET surface area</i> [cm ² /g]	Anmerkungen <i>Comments</i>	Werk <i>Plant</i>
K-1	Portlandzementklinker Sulfatträger <i>Portland cement clinker Sulfate agent</i>	3,19	5600	-	als Klinkerkomponente für Versuchszemente Werk 1 <i>as clinker component for test cements, plant 1</i>	1
K-1-W	Portlandzementklinker Sulfatträger <i>Portland cement clinker Sulfate agent</i>	3,13	3770	-	als Klinkerkomponente für die gemeinsame Mahlung mit Flugasche W1-B <i>as clinker component for intergrinding with fly ash W1-B</i>	1
K-2	Portlandzementklinker Sulfatträger <i>Portland cement clinker Sulfate agent</i>	3,14	4920	-	als Klinkerkomponente für Versuchszemente Werk 2 <i>as clinker component for test cements, plant 2</i>	2
LL1-70	Kalkstein <i>Limestone</i>	2,68	approx. 7000	78450	rd. 70 M.-% CaCO ₃ <i>approx. 70 mass % CaCO₃</i>	1
LL2-80	Kalkstein <i>Limestone</i>	2,70	approx. 7000	69000	rd. 80 M.-% CaCO ₃ <i>approx. 80 mass % CaCO₃</i>	2
S4 (1)	Hüttensand <i>Granulated blastfurnace slag</i>	2,90	3980	-	werkseitig gemahlen <i>ground at plant</i>	1
S3 (2)	Hüttensand <i>Granulated blastfurnace slag</i>	2,87	3140	-	werkseitig gemahlen <i>ground at plant</i>	2
S4 (2)	Hüttensand <i>Granulated blastfurnace slag</i>	2,87	4350	-	Hüttensand des Werks 2 labor-/werkseitig gemahlen <i>Granulated blastfurnace slag from Plant 2 ground in laboratory/at plant</i>	2
V4 (1)	Steinkohlenflugasche <i>Siliceous fly ash</i>	2,54	4010	-	original (nicht gesichtet) <i>original (not classified)</i>	1
V7 (1)	Steinkohlenflugasche <i>Siliceous fly ash</i>	2,57	7500	-	Flugasche V4 gesichtet <i>fly ash V4, classified</i>	1
W1-B	Braunkohlenflugasche <i>Calcareous fly ash</i>	2,95	2260	-	original (nicht gesichtet) für die gemeinsame Mahlung <i>original (not classified) for intergrinding</i>	1

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2
Abbreviations with 1: Constituents originating from plant 1; Abbreviations with 2: Constituents originating from plant 2

Frost-Tausalz-Beständigkeit über einen längeren Versuchszeitraum zu ermitteln. Aufbauend auf die Untersuchungsergebnisse zur Dauerhaftigkeit wurden probabilistische Lebensdauerberechnungen durchgeführt. Abschließend wurden in ökobilanziellen Berechnungen die Konsequenzen eines Einsatzes der im Rahmen dieses Projektes hergestellten Zemente für die Energieeinsparung und die Minderung der CO₂-Emissionen aufgezeigt.

3 Versuchsprogramm

3.1 Ausgangsstoffe

3.1.1 Überblick

Die Versuchszemente wurden aus den Ausgangsstoffen Klinker, Sulfatträger, Kalkstein, Hüttensand, Steinkohlenflugasche und Braunkohlenflugasche hergestellt. Die Zementhauptbestandteile wurden in ihren Anteilen sowie ihrer Herkunft (je nach regionaler Verfüg-

sions) were then revealed in calculations by means of Life Cycle Assessment (LCA).

3 Test programme

3.1 Constituents

3.1.1 Outline

The constituents used for producing the test cements were clinker, sulfate agent, limestone, granulated blastfurnace slag, siliceous fly ash and calcareous fly ash. The proportions and origins (depending on regional availability) of the main cement constituents were varied. For example, limestones of differing provenance were used, as well as granulated blastfurnace slags and fly ashes with different chemical and mineralogical compositions.

The type and proportion of the sulfate agent and the granulometric parameters of the main cement constituents were set selectively to

Tafel 2: Chemische Zusammensetzung der in den ausgewählten Versuchszementen eingesetzten Ausgangsstoffe

Table 2: Chemical composition of the constituents used in the chosen test cements

Einheit/Unit		K-1 ¹⁾	K-2 ¹⁾	LL1-70	LL2-80	S4 (1)	S3 (2)	S4 (2)	V 4 (1)	V 7 (1)	W1-B
Freikalk Free lime		-	-	-	-	-	-	-	0,07	n.d.	-
Reaktionsfähiges CaO Reactive CaO		-	-	-	-	-	-	-	3,85	4,03	15,42
Reaktionsfähige Kieselsäure Reactive silica		-	-	-	-	-	-	-	43,66	46,24	16,79
SiO ₂ aus unlöslichem Rückstand SiO ₂ from insoluble residue		-	-	-	-	-	-	-	51,26	23,87	88,85
CO ₂		0,37	0,36	30,95	35,85	0,19	0,24	0,45	0,06	0,04	0,09
Wasser/Water		0,32	0,76	1,76	1,31	0,31	0,48	1,26	0,38	0,60	0,31
Silizium(IV)-oxid Silicon(IV) oxide		20,57	20,31	20,93	9,82	34,34	35,65	35,68	49,82	47,13	41,29
Aluminiumoxid Aluminium oxide		4,57	5,08	3,24	3,56	11,68	11,64	11,73	26,83	27,86	10,38
Titanoxid Titanium oxide		0,23	0,27	0,18	0,15	1,57	0,52	0,53	1,14	1,38	0,80
Phosphor(V)-oxid Phosphorus(V) oxide	M.-% mass %	0,13	0,40	0,09	0,04	0,01	0,02	0,02	0,54	1,15	0,10
Eisen(III)-oxid Iron(III) oxide		3,31	3,08	1,13	1,04	0,25	0,32	0,47	9,56	9,07	21,10
Mangan(III)-oxid Manganese(III) oxide		0,08	0,09	0,03	0,06	0,31	0,36	0,43	0,16	0,17	0,21
CaO		64,78	62,04	40,18	44,75	42,70	39,66	38,78	3,93	4,08	16,45
MgO		0,97	2,46	0,45	1,53	7,32	9,64	9,10	2,25	2,26	5,52
Sulfat als SO ₃ Sulfate as SO ₃		3,88	3,58	0,18	0,68	0,14	0,31	0,40	0,48	0,21	2,48
Kaliumoxid Potassium oxide		0,54	1,23	0,60	1,10	0,40	0,39	0,38	3,74	3,50	1,10
Natriumoxid Sodium oxide		0,26	0,35	0,14	0,07	0,26	0,26	0,25	1,10	1,29	0,19
Natriumäquivalent Sodium equivalent		0,62	1,16	0,53	0,79	0,52	0,52	0,49	3,56	3,59	0,91
unlöslicher Rückstand in HCl/KOH Insoluble residue in HCl/KOH		-	-	-	-	-	-	-	12,02	3,72	27,58
TOC		-	-	0,15	0,09	-	-	-	1,62	1,24	0,73
Methylenblauwert Methylene blue value	g/100 g	-	-	0,26	0,43	-	-	-	-	-	-
Sulfid Sulfide	M.-% mass %	-	-	-	-	1,02	1,04	1,07	-	-	-
Glasgehalt Glass content		-	-	-	-	97	97	97	-	-	-

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2; n.d.: nicht nachweisbar;

¹⁾ Vorprodukt aus Klinker, Nebenbestandteilen und Sulfatträger für Optimierungsversuche an Laborzementen; -: nicht bestimmt

Abbreviations with 1: Constituents originating from Plant 1; abbreviations with 2: Constituents originating from Plant 2; n.d.: not detectable;

¹⁾ Intermediate product from clinker, secondary constituents and sulfate agents for optimization tests on laboratory cements; -: not determined

barkeit) variiert. Es wurden beispielsweise Kalkstein verschiedener Provenienz ebenso wie Hüttensand und Flugasche unterschiedlicher chemisch-mineralogischer Zusammensetzung eingesetzt.

Um ein normgerechtes Erstarrungsverhalten sowie eine adäquate Festigkeitsentwicklung der Zemente zu erzielen, wurden bei der Herstellung Art und Anteil der Sulfatträger sowie die granulometrischen Parameter der Zementhauptbestandteile gezielt eingestellt. Die Sulfatträgeroptimierung erfolgte i.d.R. mit werkeigenen Sulfatträgern.

Alle im Versuchsprogramm verwendeten Ausgangsstoffe wurden umfangreichen chemischen und physikalischen Untersuchungen unterzogen. Die spezifische Oberfläche (Feinheit) der Ausgangsstoffe und der Gemische wurde vorrangig nach dem Blaine-Verfahren ermittelt. Die Tafeln 1 und 2 geben eine Übersicht der wesentlichen Eigenschaften, der Herkunft sowie der chemischen Zusammensetzung der für die Versuchszemente verwendeten Ausgangsstoffe.

3.1.2 Klinker und Sulfatträger

Zur Herstellung der Versuchszemente dienten zwei Portlandzementklinker. Beide Klinker sowie die für die Erstarrungsregelung erforderlichen Sulfatträger stammten aus den am Projekt beteiligten Zementwerken 1 und 2. Die chemisch-mineralogischen und granulometrischen Eigenschaften sowie die Festigkeitsentwicklung der mit diesen Ausgangsstoffen hergestellten Portlandzemente hatten gezeigt, dass diese als Basis für die im Forschungsvorhaben zu erzeugenden Versuchszemente benutzt werden können. Die Klinkerkomponente des Werks 1 wurde ausschließlich mit den vor Ort verfügbaren Ausgangsstoffen des Werks 1 kombiniert, die Klinkerkomponente des Werks 2 entsprechend mit den Ausgangsstoffen des Werks 2.

3.1.3 Hüttensand

Zur Herstellung der hüttensandhaltigen Zemente wurden die den Werken 1 und 2 zur Verfügung stehenden Hüttensande verwendet. Diese Hüttensande wurden werkseitig getrocknet und auf eine Feinheit (nach Blaine) von rd. 4000 cm²/g (S4, Werk 1) bzw. rd. 3100 cm²/g (S3, Werk 2) gemahlen. In weiteren Optimierungsversuchen wurde der Hüttensand des Werks 2 labortechnisch sowie werkseitig auf eine höhere Feinheit von rd. 4350 cm²/g (S4, Werk 2) gemahlen.

3.1.4 Flugasche

Die kieselsäurereiche Steinkohlenflugasche V4 hatte werkseitig eine Feinheit von rd. 4000 cm²/g (nach Blaine). Durch einen großtechnischen Sichtprozess wurde die Feinheit dieser Flugasche für einige Versuchsvarianten auf 6250 cm²/g (V6) bzw. auf 7500 cm²/g (V7) erhöht.

Für das Projekt standen darüber hinaus zwei kalkreiche Flugaschen (Braunkohlenflugaschen) unterschiedlicher Herkunft zur Verfügung, die sich deutlich in Zusammensetzung und Feinheit unterschieden. Die Versuchszemente auf Basis der Braunkohlenflugasche W1-B wurden durch gemeinsames Mahlen der Ausgangsstoffe hergestellt.

3.1.5 Kalkstein

Für die Versuche wurden je Zementwerksstandort zwei Kalksteinqualitäten unterschiedlicher geologischer Herkunft ausgewählt, deren CaCO₃-Gehalte zwischen etwa 70 M.-% und 90 M.-% liegen. Alle Kalksteinsorten wurden laborseitig auf eine Feinheit von rd. 7000 cm²/g (nach Blaine) gemahlen. Mit abnehmendem CaCO₃-Gehalt des Kalksteins von rd. 90 M.-% auf rd. 70 M.-% erhöhte sich die BET-Oberfläche um rd. 14300 cm²/g. Kalkstein LL1-70 wird bisher nicht zur Herstellung von Zement nach DIN EN 197-1 verwendet.

3.2 Zementherstellung und Prüfung der Zementeigenschaften

3.2.1 Überblick der Versuchszemente (Labor- und Werkzemente)

Im Rahmen des hier vorgestellten Forschungsvorhabens wurden insgesamt rd. 50 Zemente mit Zusammensetzungen nach der bzw. in Anlehnung an die Zementnorm DIN EN 197-1 sowie

achieve adequate strength development of the cements and a setting behaviour that conformed to the standards. As a rule, the sulfate agent optimization was carried out with the plant's own sulfate agents.

All the constituents used in the test programme were submitted to extensive chemical and physical investigations. The specific surface areas (fineness) of the starting materials and of the mixtures were determined mainly by the Blaine method. Tables 1 and 2 provide an overview of the important properties, the origins and the compositions of the constituents used for the test cements.

3.1.2 Clinker and sulfate agent

Two Portland cement clinkers were used in the production of the test cements. The two clinkers as well as the sulfate agents needed for controlling the setting came from Cement Plants 1 and 2 that were taking part in the project. The chemical, mineralogical and granulometric properties and the strength development of the Portland cements produced with these constituents had shown that they could be used as the basis for the test cements to be produced in the research project. The clinker component from Plant 1 was combined exclusively with the constituents from Plant 1 that were available on site, and the clinker component from Plant 2 was correspondingly combined with the constituents from Plant 2.

3.1.3 Granulated blastfurnace slag

The granulated blastfurnace slags available to Plants 1 and 2 were used to produce the cements that contained granulated blastfurnace slag. These slags were dried at the plant and ground to finenesses (Blaine) of about 4000 cm²/g (S4, Plant 1) and about 3100 cm²/g (S3, Plant 2). The granulated blastfurnace slag for Plant 2 was also ground in the laboratory and in the plant to a greater fineness of about 4350 cm²/g (S4, Plant 2) in further optimization trials.

3.1.4 Fly ash

The siliceous classifying fly ash V4 had a fineness at the plant of about 4000 cm²/g. The fineness of this fly ash was increased for some trial variants to 6250 cm²/g (V6) and 7500 cm²/g (V7) by an industrial-scale classifying process.

Two calcareous fly ashes (lignite fly ashes) with different origins were also available for the project. They differed significantly in composition and fineness. The test cements based on calcareous fly ash W1-B were produced by intergrinding the constituents.

3.1.5 Limestone

Two grades of limestone with different geological origins containing between 70 mass % and 90 mass % CaCO₃ were chosen for the trials for each cement plant. All the grades of limestone were ground in the laboratories to a fineness of about 7000 cm²/g Blaine. The BET surface area increased by about 14300 cm²/g as the CaCO₃ content of the limestone decreased from about 90 mass % to about 70 mass %. Limestone LL1-70 has not yet been used to produce cement conforming to DIN EN 197-1.

3.2 Cement production, and testing the cement properties

3.2.1 Overview of the test cements (laboratory and plant cements)

A total of about 50 cements with compositions complying with, or based on, the DIN EN 197-1 cement standard as well as outside this standard were produced and investigated during the research project described here. The cements with compositions outside the DIN EN 197-1 cement standard are also referred to below as CEM X cements. The test cements were produced at the Research Institute of the Cement Industry (laboratory cements) and in two cement plants for the industrial plant trials (plant cements). The laboratory and plant cements selected for the concrete investigations and their proportions of the limestone, fly ash and granulated blastfurnace slag main constituents are shown in Table 3. All the data for the cement compositions in the following sections relate to the data/designations in Table 3.

3.2.2 Production of the laboratory cements

The great majority of the laboratory cements were produced by separate grinding and classifying followed by mixing of the meal-

Tafel 3: Übersicht der Labor- und Werkzemente
 Table 3: Summary of the laboratory and plant cements

Zement Nr. Cement No.	Zusammensetzung des Zements ^{*)} , Anteil der Hauptbestandteile Kalkstein, Flugasche und Hüttensand <i>Composition of the cement^{*)}, proportion of the main constituents – limestone, fly ash and granulated blastfurnace slag</i>	Kurzbezeichnung der Zemente in den grafischen Darstellungen <i>Abbreviations for the cements in the diagrams</i>	Herkunft der Ausgangsstoffe des Zements <i>Origins of the constituents in the cement</i>
Zemente nach bzw. in Anlehnung an DIN EN 197-1 (CEM II-Zemente) <i>Cements according to or based on DIN EN 197-1 (CEM II cements)</i>			
Z 39	30 M.-% Kalkstein LL1 mit 70 M.-% CaCO ₃ <i>30 mass % limestone LL1 with 70 mass % CaCO₃</i>	30LL1-70	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 39 Werk ¹⁾ Z 39 Plant ¹⁾	30 M.-% Kalkstein LL1 mit 70 M.-% CaCO ₃ <i>30 mass % limestone LL1 with 70 mass % CaCO₃</i>	30LL1-70 Werk <i>30LL1-70 Plant</i>	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 6	35 M.-% Kalkstein LL2 mit 80 M.-% CaCO ₃ <i>35 mass % limestone LL2 with 80 mass % CaCO₃</i>	35LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 46	30 M.-% Braunkohlenflugasche W1-B <i>30 mass % calcareous fly ash W1-B</i>	30W1-B	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 9	10 M.-% Steinkohlenflugasche V4, 25 M.-% Kalkstein LL1 <i>10 mass % siliceous fly ash V4, 25 mass % limestone LL1</i>	10V4 25LL1-70	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 43	10 M.-% Hüttensand S4, 25 M.-% Kalkstein LL1 <i>10 mass % granulated blastfurnace slag S4, 25 mass % limestone LL1</i>	10S4 25LL1-70	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 43 Werk ¹⁾ Z 43 Plant ¹⁾	10 M.-% Hüttensand S4, 25 M.-% Kalkstein LL1 <i>10 mass % granulated blastfurnace slag S4, 25 mass % limestone LL1</i>	10S4 25LL1-70 Werk <i>10S4 25LL1-70 Plant</i>	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 7	10 M.-% Hüttensand S3, 25 M.-% Kalkstein LL2 <i>10 mass % granulated blastfurnace slag S3, 25 mass % limestone LL2</i>	10S3 25LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Zemente außerhalb der DIN EN 197-1 (CEM X-Zemente) <i>Cements outside DIN EN 197-1 (CEM X cements)</i>			
Z 17	20 M.-% Steinkohlenflugasche V4, 20 M.-% Kalkstein LL1 <i>20 mass % siliceous fly ash V4, 20 mass % limestone LL1</i>	20V4 20LL1-70	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 17 Werk ¹⁾ Z 17 Plant ¹⁾	20 M.-% Steinkohlenflugasche V4, 20 M.-% Kalkstein LL1 <i>20 mass % siliceous fly ash V4, 20 mass % limestone LL1</i>	20V4 20LL1-70 Werk <i>20V4 20LL1-70 Plant</i>	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 27	30 M.-% Steinkohlenflugasche V7, 20 M.-% Kalkstein LL1 <i>30 mass % siliceous fly ash V7, 20 mass % limestone LL1</i>	30V7 20LL1-70	Werk 1 <i>Plant 1</i>
Z 13	20 M.-% Hüttensand S3, 20 M.-% Kalkstein LL2 <i>20 mass % granulated blastfurnace slag S3, 20 mass % limestone LL2</i>	20S3 20LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 14	30 M.-% Hüttensand S3, 20 M.-% Kalkstein LL2 <i>30 mass % granulated blastfurnace slag S3, 20 mass % limestone LL2</i>	30S3 20LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 44	40 M.-% Hüttensand S3, 10 M.-% Kalkstein LL2 <i>40 mass % granulated blastfurnace slag S3, 10 mass % limestone LL2</i>	40S3 10LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 32	20 M.-% Hüttensand S4, 20 M.-% Kalkstein LL2 <i>20 mass % granulated blastfurnace slag S4, 20 mass % limestone LL2</i>	20S4 20LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 32 Werk ¹⁾ Z 32 Plant ¹⁾	20 M.-% Hüttensand S4, 20 M.-% Kalkstein LL2 <i>20 mass % granulated blastfurnace slag S4, 20 mass % limestone LL2</i>	20S4 20LL2-80 Werk <i>20S4 20LL2-80 Plant</i>	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 47	40 M.-% Hüttensand S4, 10 M.-% Kalkstein LL2 <i>40 mass % granulated blastfurnace slag S4, 10 mass % limestone LL2</i>	40S4 10LL2-80	Werk 2 <i>Plant 2</i>
Z 47 Werk ¹⁾ Z 47 Plant ¹⁾	40 M.-% Hüttensand S4, 10 M.-% Kalkstein LL2 <i>40 mass % granulated blastfurnace slag S4, 10 mass % limestone LL2</i>	40S4 10LL2-80 Werk <i>40S4 10LL2-80 Plant</i>	Werk 2 <i>Plant 2</i>

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2;
¹⁾ im Betriebsversuch hergestellt; ²⁾ alle Angaben bezogen auf den sulfatträgerhaltigen Zement
 Abbreviations with 1: Constituents originating from plant 1; Abbreviations with 2: Constituents originating from plant 2;
¹⁾ produced in industrial trial; ²⁾ all data relative to the cement containing sulfate agent

außerhalb der Zementnorm DIN EN 197-1 hergestellt und untersucht. Die Zemente mit Zusammensetzungen außerhalb der Zementnorm DIN EN 197-1 werden nachfolgend auch als CEM X-Zemente bezeichnet. Die Herstellung der Versuchszemente erfolgte im Forschungsinstitut der Zementindustrie (Laborzemente) sowie in zwei Zementwerken im Rahmen von großtechnischen Betriebsversuchen (Werkzemente). In Tafel 3 sind die für die Betonuntersuchungen ausgewählten Labor- und Werkzemente sowie deren Anteile der Hauptbestandteile Kalkstein, Flugasche und Hüttensand dargestellt. In den folgenden Abschnitten beziehen sich alle Angaben der Zementzusammensetzungen auf die Daten/Bezeichnungen in Tafel 3.

3.2.2 Herstellung der Laborzemente

Der überwiegende Teil der Laborzemente wurde durch getrenntes Mahlen und Sichten sowie anschließendes Mischen der mehlfeinen Hauptbestandteile erzeugt. Für den Portlandflugaschezement CEM II/B-W mit 30 M.-% Flugasche wurde zusätzlich eine gemeinsame Mahlung von Portlandzementklinker, Braunkohlenflugasche und Sulfatträger auf eine definierte Zielfeinheit (nach Blaine) durchgeführt.

3.2.3 Herstellung der Werkzemente

Die Werkzemente wurden in zwei Zementwerken mit den an den Werkstandorten üblichen Herstellungsverfahren erzeugt. So wurde im Werk 1 der Werkzement Z 39 (30LL1-70) durch eine gemein-

fine main constituents. However, the CEM II/B-W Portland-fly ash cement containing 30 mass % fly ash was produced by intergrinding Portland cement clinker, calcareous fly ash and sulfate agent to a specific fineness (Blaine).

3.2.3 Production of the plant cements

The plant cements were produced in two cement plants by the production methods normally used at the plants. In Plant 1, for example, the plant cement Z 39 (30LL1-70) was produced by intergrinding limestone, clinker and sulfate agent. The transport equipment (e.g. continuous conveyor and weigh-belt for limestone) and grinding plants (e.g. close-circuit mills) had the appropriate technical requirements needed to achieve a high level of fineness when intergrinding a cement with a high proportion of limestone.

For the plant cements Z 17 (20V4 20LL1-70) and Z 43 (10S4 25 LL1-70) – also Plant 1 – the limestone, clinker and sulfate agent were first interground to form intermediate products of specific composition and fineness. These intermediate products were then mixed with the unclassified fly ash (V4) or with granulated blastfurnace slag with a fineness of 4000 cm²/g (S4) in a multi-compartment silo specifically designed for the production of cements with several main constituents.

In Plant 2 the plant cements Z 32 (20S4 20 LL1-80) and Z 47 (40S4 10LL2-80) were produced exclusively by separate grinding and subsequent mixing of the meal-fine Plant 2 constituents (clinker, sulfate agent, granulated blastfurnace slag and limestone).

Tafel 4: Eigenschaften der Versuchszemente
Table 4: Properties of the test cements

Zement/Cement	Spezifische Oberfläche (Blaine) Specific surface area (Blaine)	RRSB-Streichungsmaß n RRSB slope n	RRSB-Lageparameter x' RRSB position parameter x'	Erstarrungsbeginn Initial set	Wasseranspruch Water demand	Druckfestigkeit Compressive strength				Raumbeständigkeit Soundness
	[cm ² /g]		[µm]			[min]	[M.-%/ mass %]	2 d	7 d	
Zemente nach bzw. in Anlehnung an DIN EN 197-1 (CEM II-Zemente)** Cements according to or based on DIN EN 197-1 (CEM II cements)**										
30 LL1-70	6265	0,76	9,21	140	31,5	33,8	42,1	48,0	52,9	1
30LL1-70 Werk ¹⁾ / Plant ²⁾	6900	0,78	10,39	195	30,2	27,8	41,4	52,5	54,7	n.d.
35 LL2-80	5490	0,78	13,93	200	31,0	22,0	33,2	40,8	47,5	0
30W1-B	5290	0,79	12,11	190	28,0	30,3	42,3	53,9	66,8	1
10V4 25LL1-70	6325	0,73	11,73	150	30,0	31,0	39,0	46,5	56,9	0
10S4 25LL1-70	6195	0,82	10,11	150	30,5	31,5	41,3	52,4	61,4	1
10S4 25LL1-70 Werk ¹⁾ / Plant ²⁾	4760	0,81	15,79	205	28,0	25,2	40,8	54,3	62,0	0
10S3 25LL2-80	5115	0,78	14,86	185	31,0	21,4	35,5	47,6	56,7	1
Zemente außerhalb der DIN EN 197-1 (CEM X-Zemente)** Cements outside DIN EN 197-1 (CEM X cements)**										
20V4 20LL1-70	5955	0,74	12,47	155	29,0	27,5	34,8	44,9	54,8	0
20V4 20LL1-70 Werk ¹⁾ / Plant ²⁾	4705	0,80	15,54	155	26,1	21,9	34,7	50,5	55,6	n.d.
30V7 20LL1-70	6410	0,79	6,75	235	32,3	21,0	29,3	40,4	53,1	0
20S3 20LL2-80	4890	0,78	16,00	210	31,0	19,6	34,6	52,0	60,3	1
20S4 20LL2-80	5150	0,86	12,79	200	30,5	20,5	37,7	54,8	60,8	1
20S4 20LL2-80 Werk ¹⁾ / Plant ²⁾	5160	0,89	12,48	250	32,5	18,5	32,6	52,1	62,5	0
30S3 20LL2-80	4790	0,79	17,18	215	31,0	14,0	30,3	49,1	60,4	0
40S3 10LL2-80	4470	0,84	16,91	190	30,5	14,1	30,8	53,9	67,8	1
40S4 10LL2-80	4940	0,86	13,47	205	30,0	15,5	37,0	59,5	71,0	0
40S4 10LL2-80 Werk ¹⁾ / Plant ²⁾	4950	0,91	12,89	240	32,0	14,3	31,7	57,3	72,8	n.d.

Kurzbezeichnungen mit 1: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 1; Kurzbezeichnungen mit 2: Herkunft der Ausgangsstoffe Werk 2; ** alle Angaben bezogen auf den sulfatträgerhaltigen Zement (vgl. Tafel 3); ¹⁾ in Betriebsversuchen hergestellte Werkzemente; n.d.: nicht bestimmt
Abbreviations with 1: Constituents originating from plant 1; Abbreviations with 2: Constituents originating from plant 2; ** all data relative to the cement containing sulfate agent (cf. Table 3); ¹⁾ plant cements produced in industrial trials; n.d.: not determined

same Mahlung von Kalkstein, Klinker und Sulfatträger hergestellt. Die Transporteinrichtungen (z.B. Stetigförderer und Bandwaage für Kalkstein) und Mahlanlagen (z.B. die im Kreislauf betriebene Mühle) hatten die entsprechenden technischen Voraussetzungen, die für das Erzielen einer hohen Mahlfeinheit bei gemeinsamer Vermahlung eines Zements mit hohem Kalksteinanteil erforderlich waren.

Für die Werkzemente Z 17 (20V4 20LL1-70) und Z 43 (10S4 25LL1-70) – ebenfalls Werk 1 – wurden zunächst durch gemeinsames Mahlen von Kalkstein, Klinker und Sulfatträger Vorprodukte definierter Zusammensetzung und Feinheit hergestellt. Diese Vorprodukte wurden dann in einem speziell für die Herstellung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen konzipierten Mehrkammermischsilo mit der ungesichteten Flugasche (V4) bzw. mit Hüttsand der Feinheit 4000 cm²/g (S4) gemischt.

Im Werk 2 wurden die Werkzemente Z 32 (20S4 20LL1-80) und Z 47 (40S4 10LL2-80) ausschließlich durch getrenntes Mahlen und anschließendes Mischen der mehlfinen Ausgangsstoffe des Werks 2 (Klinker, Sulfatträger, Hüttsand und Kalkstein) hergestellt. Voraussetzung für diese Art der Zementherstellung war die Verfügbarkeit der mehlfinen Ausgangsstoffe mit definierten Eigenschaften sowie der geeigneten Transport- und Siloeinrichtungen. Das Mischen der Zemente erfolgte in einem Chargenmischer mit einer Kapazität von 4 t.

3.2.4 Prüfung der Zement- und Mörtel Eigenschaften

An allen Versuchszementen wurden die Druckfestigkeit nach 2, 7, 28 und 91 Tagen, der Wasseranspruch für Normsteife, die Raumbeständigkeit und der Erstarrungsbeginn gemäß DIN EN 196-1 bzw. 196-3 bestimmt. Die Bestimmung der Mahlfeinheit erfolgte nach DIN EN 196-6. Die Korngrößenverteilungen der mehlfinen Produkte wurden anhand von Siebungen sowie durch Laserbeugungsspektroskopie gemessen. Das verwendete Laserbeugungsspektrometer vom Typ CILAS 1064 arbeitet auf Basis der Nassdispersion. Zur Bestimmung der Feststoffdichte wurde das Flüssigkeitspyknometer-Verfahren eingesetzt. Die wesentlichen Zementeigenschaften sind in Tafel 4 zusammengefasst.

Die Feststellung der Porenradialverteilung an Zementmörteln ($w/z = 0,50$; $z = 450$ g) erfolgte mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie. Die Untersuchungen wurden mit den Hg-Porosimetern „Pascal 120“ und „Pascal 240 series“ der Firma Thermo Electron Corporation durchgeführt. Es wurden Intrusionskurven im Druckbereich von 0 bis 200 MPa aufgezeichnet. Dies entspricht einem Radialbereich von 50 µm bis 4 nm.

3.3 Betonherstellung und Prüfung der Betoneigenschaften

3.3.1 Herstellung

Es wurden Betone unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und geprüft. Die Mischungszusammensetzungen der Betone orientierten sich an den Grenzwerten für die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Betonen nach DIN Fachbericht 100 „Beton“ [5]. Hieraus ergaben sich charakteristische Betonrezepturen für die Betonversuche, die in Tafel 5 zusammengefasst sind. Für die Herstellung der Betone wurden Gesteinskörnungen (Rheinsand und Rheinkies aus den Beständen der Forschungsstelle) mit der Kornzusammensetzung A16/B16 nach DIN 1045-2, Anhang L verwendet.

3.3.2 Frischbetoneigenschaften

Bei allen Betonen wurden die Frischbetontemperatur und die Frischbetonrohddichte nach DIN EN 12350-6 sowie der Luftgehalt mittels Druckausgleichsverfahren im Luftporentopf nach DIN EN 12350-7 gemessen. Weiterhin wurde zehn Minuten nach Mischende das Ausbreitmaß des Frischbetons mit dem Ausbreitversuch nach DIN EN 12350-5 ermittelt. In den Fällen, bei denen das Ausbreitmaß zur Bestimmung der Konsistenz nicht geeignet war, wurde zu diesem Zeitpunkt stattdessen das Verdichtungsmaß mit dem Verdichtungskasten nach DIN EN 12350-4 bestimmt.

Tafel 5: Betonrezepturen
Table 5: Concrete mixtures

Beton Concrete	z/c	w/z w/c	Prüfverfahren Test method
	[kg/m ³]	[-]	
B1	260	0,65	Druckfestigkeitsentwicklung, Carbonatisierungstiefe (auch Schnellcarbonatisierung) Compressive strength development, depth of carbonation (including accelerated carbonation)
B2	300	0,60	28-d-Druckfestigkeit, Frostwiderstand nach dem Würfelverfahren 28-d-compressive strength, freeze-thaw resistance by the cube method
B4	320	0,50	Druckfestigkeitsentwicklung, Frostwiderstand nach dem CF-/CIF-Verfahren, Chlorideindringwiderstand Compressive strength development, freeze-thaw resistance by the CF/CIF methods, resistance to chloride penetration
B5 ^{a)}	320	0,50	28-d-Druckfestigkeit, Frost-Tausalz-Widerstand nach dem CDF-Verfahren 28-d-compressive strength, freeze-thaw resistance by the CDF method with de-icing salt

^{a)} Luftporengehalt in Frischbeton 4,5 Vol.-% bis 5,5 Vol.-%
Air void content in fresh concrete 4.5 vol.% to 5.5 vol.%

The preconditions for this method of cement production were the availability of the meal-fine constituents with specific properties and suitable transport and silo equipment. The cements were mixed in a batch mixer with a capacity of 4 t.

3.2.4 Testing the cement and mortar properties

The compressive strengths after 2, 7, 28 and 91 d, the water demand for standard stiffness, the soundness and the initial setting time as defined in DIN EN 196-1 or 196-3 were determined for all the test cements. The fineness was determined in accordance with DIN EN 196-6. The particle size distributions of the meal-fine products were measured by sieving and by laser diffraction spectroscopy. The CILAS 1064 laser diffraction spectrometer used worked on the basis of wet dispersion. The liquid pycnometer method was used for determining the density of the solids. The important cement properties are summarized in Table 4.

The pore radius distributions were measured on cement mortars ($w/c = 0.50$; $c = 450$ g) with the aid of mercury intrusion porosimetry. The investigations were carried out using the “Pascal 120” and “Pascal 240 series” of Hg porosimeters from the Thermo Electron Corporation. Intrusion curves were recorded in the pressure range from 0 to 200 MPa. This corresponds to a radius range from 50 µm to 4 nm.

3.3 Concrete production, and testing the concrete properties

3.3.1 Production

Concretes with different compositions were produced and tested. The mix compositions of the concretes were oriented towards the limits for the compositions and properties of the concretes described in the DIN technical report 100 “Concrete” [5]. This resulted in the characteristic concrete mix formulations for the concrete trials that are summarized in Table 5. Aggregates (Rhine sand and Rhine gravel from the stocks at the research institute) with the A16/B16 particle size composition as defined in DIN 1045-2, Appendix L, were used for producing the concretes.

3.3.2 Fresh concrete properties

For all the concretes the fresh concrete temperature and the fresh concrete density were measured in accordance with DIN EN 12350-6 and the air content was measured by the pressure equalization method in the air void test vessel specified in DIN EN 12350-7. The flow table spread of the fresh concrete ten minutes after the end of mixing was also determined by the flow spread

Tafel 6: Frisch- und Festbetoneigenschaften
Table 6: Properties of fresh and hardened concrete

Zement/cement		30LL1-70	35LL2-80	30W1-B	10V4 25LL1-70	10S4 25LL1-70	10S3 25LL2-80	20V4 20LL1-70	20S4 20LL2-80	40S4 10LL2-80	30LL1-70 Werk/ Plant	10S4 25LL1-70 Werk/ Plant	20V4 20LL1-70 Werk/ Plant	20S4 20LL2-80 Werk/ Plant	40S4 10LL2-80 Werk/ Plant
Beton B 1/Concrete B 1															
Frischbetonrohddichte Fresh concrete density	kg/m ³	2,35	2,34	2,36	2,36	2,36	2,34	2,35	2,36	2,35	2,35	2,37	2,35	2,34	2,34
Frischbetonluftgehalt Fresh concrete air content	Vol.-%	2,0	1,3	0,8	1,1	1,2	1,4	1,2	1,0	1,2	1,5	1,2	1,1	1,2	1,2
Frischbetontemperatur Fresh concrete temperature	°C	22,0	21,0	21,0	21,0	23,0	22,0	19,0	21,0	20,0	19,0	20,4	21,0	20,3	21,0
Ausbreitmaß Flow table spread	mm	390	385	425	405	420	410	430	440	435	495	425	435	415	425
Verdichtungsmaß Degree of compactibility	-	-	1,21	-	-	-	1,16	-	-	-	-	-	-	-	-
Festbetonrohddichte** Density of hardened concrete**	kg/m ³	2,31	2,29	2,32	2,29	2,31	2,32	2,30	2,31	2,32	2,32	2,32	2,31	2,30	2,32
28-d-Druckfestigkeit** 28-d-compressive strength**	N/mm ²	41,1	32,1	43,6	37,7	40,2	37,5	31,8	34,5	36,3	46,3	39,8	32,6	38,1	40,5
Beton B 2/Concrete B 2															
Frischbetonrohddichte Fresh concrete density	kg/m ³	2,34	2,35	2,36	2,33	2,35	2,36	2,34	2,34	2,35	2,35	2,36	2,35	2,36	2,35
Frischbetonluftgehalt Fresh concrete air content	Vol.-%	1,0	1,2	0,9	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1
Frischbetontemperatur Fresh concrete temperature	°C	21,0	19,0	21,0	19,0	19,0	21,0	20,0	20,0	19,0	18,4	17,6	19,1	19,2	18,9
Ausbreitmaß Flow table spread	mm	425	395	425	425	395	405	440	400	425	380	455	460	385	395
Verdichtungsmaß Degree of compactibility	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Festbetonrohddichte** Density of hardened concrete**	kg/m ³	2,27	2,28	2,32	2,28	2,30	2,29	2,29	2,31	2,32	2,30	2,30	2,30	2,31	2,31
28-d-Druckfestigkeit** 28-d-compressive strength**	N/mm ²	41,9	37,9	50,8	41,6	46,8	41,4	38,0	43,8	42,9	51,6	40,9	39,6	42,7	45,3
Beton B 4/Concrete B 4															
Frischbetonrohddichte Fresh concrete density	kg/m ³	2,38	2,36	2,38	2,37	2,37	2,38	2,36	2,37	2,36	2,38	2,38	2,35	2,37	2,37
Frischbetonluftgehalt Fresh concrete air content	Vol.-%	1,4	1,7	1,5	1,5	1,6	1,4	1,7	1,4	1,5	1,9	1,9	1,6	1,8	1,7
Frischbetontemperatur Fresh concrete temperature	°C	24,0	19,0	20,0	20,0	19,0	25,0	21,0	23,0	20,0	20,0	20,3	19,2	22,3	21,0
Ausbreitmaß Flow table spread	mm	-	-	380	395	365	370	-	380	365	375	380	405	380	370
Verdichtungsmaß Degree of compactibility	-	1,38	1,41	1,24	1,28	1,34	1,35	1,22	1,32	1,27	1,32	-	-	1,32	1,33
Festbetonrohddichte** Density of hardened concrete**	kg/m ³	2,33	2,32	2,35	2,32	2,34	2,33	2,31	2,33	2,35	2,35	2,35	2,32	2,34	2,36
28-d-Druckfestigkeit** 28-d-compressive strength**	N/mm ²	58,8	53,6	67,5	56,2	64,1	55,2	51,0	64,5	56,9	67,9	56,2	52,3	58,9	59,7
Beton B 5/Concrete B 5															
Luftporenbildner Air-entraining agent	M.-% v.z./ mass % w.r.t.c.	0,150	0,161	0,333	0,090	0,100	0,100	0,082	0,120	0,085	0,097	0,074	0,068	0,147	0,141
Frischbetonrohddichte Fresh concrete bulk density	kg/m ³	2,26	2,26	2,27	2,29	2,3	2,28	2,34	2,25	2,25	2,29	2,28	2,23	2,29	2,29
Frischbetonluftgehalt* Fresh concrete air content*	Vol.-%	5,0/4,8	4,9/5,0	5,1/5,5	4,6/5,1	5,2	4,5	5,1/4,9	4,8/5,6	5,4/5,5	4,9/5,2	5,4	5,4/5,3	4,8/4,7	5,0/5,2
Frischbetontemperatur Fresh concrete temperature	°C	20,0	20,0	22,0	21,0	21,0	22,0	20,0	20,0	20,7	18,7	18,0	19,5	19,8	18,9
Ausbreitmaß Flow table spread	mm	340	335	370	360	335	355	375	340	360	345	375	410	325	340
Verdichtungsmaß Degree of compactibility	-	-	-	-	-	-	-	-	1,21	1,15	1,24	-	-	1,30	1,21
Festbetonrohddichte** Density of hardened concrete**	kg/m ³	2,27	2,23	2,25	2,25	2,26	2,26	2,23	2,24	2,22	2,27	2,21	2,19	2,25	2,26
28-d-Druckfestigkeit** 28-d-compressive strength**	N/mm ²	47,9	38,5	54,1	46,3	49,3	44,8	42,3	41,6	40,5	51,3	41,2	39,0	44,4	46,9

** Mittelwerte aus drei Einzelwerten/Average of three individual values

* In Abhängigkeit von der Anzahl der Betonmischungen wurde der Luftgehalt des Frischbetons einmal bzw. zweimal ermittelt.
The air content of the fresh concrete was determined once or twice depending on the number of concrete mixes.

- nicht bestimmt/not determined

3.3.3 Festbetoneigenschaften

An allen Betonen wurden die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12390-3 und die Rohdichte im Alter von 28 Tagen nach DIN EN 12390-7 an Würfeln mit der Kantenlänge 150 mm bestimmt. An den Betonen B1 und B4 wurde außerdem die Festigkeitsentwicklung bis zum Alter von 91 Tagen ermittelt. Tafel 6 enthält die Frisch- und Festbetoneigenschaften der in den folgenden Abschnitten verwendeten Betone.

3.3.4 Dauerhaftigkeit

3.3.4.1 Carbonatisierungswiderstand

Die Bestimmung der Carbonatisierungstiefe [6] erfolgte an Betonbalken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 500 mm. Die Probekörper wurden 1 d in der Feuchtkammer, 6 d unter Wasser bei $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Vorlagerung) und anschließend bei einer Temperatur von $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von $(65 \pm 5)\%$ (Hauptlagerung) gelagert. Die Carbonatisierungstiefen wurden im Alter von 14, 28, 56, 91 und 180 Tagen sowie einem Jahr ermittelt. Darüber hinaus wurde an Betonbalken, die unter Verwendung der Werkzemente hergestellt wurden, ab dem Alter von 28 Tagen eine Schnellcarbonatisierung bei einer CO_2 -Konzentration von 2 Vol.-% (Vorlagerung siehe oben) durchgeführt. Die Ergebnisse der Schnellcarbonatisierung lieferten die Grundlage für Rechnungen der probabilistischen Lebensdauerbetrachtung an den in diesem Projekt hergestellten Betonen.

3.3.4.2 Chlorideindringwiderstand

Der Widerstand des Betons gegenüber eindringenden Chloriden wurde hier mithilfe eines Schnellverfahrens (Migrationstest [7]) ermittelt. Das Grundprinzip des Migrationstests basiert auf der Beschleunigung des Ionentransports durch das Anlegen einer elektrischen Spannung. Bei dieser Versuchsanordnung ist der Ionentransport über das elektrische Feld maßgebend und es ergibt sich ein scharfes Chloridprofil, aus dem ein sog. Migrationskoeffizient $D_{\text{Cl,M}}$ abgeleitet wird. Die Probekörper wurden bis zum Prüfalter von 35 Tagen bzw. 98 Tagen wassergelagert. Diese und weitergehende Untersuchungen im Prüfalter von 28 und 365 Tagen lieferten die Grundlage für Rechnungen der probabilistischen Lebensdauerbetrachtung an den in diesem Projekt hergestellten Betonen.

3.3.4.3 Frostwiderstand

Bei Schäden infolge eines Frostangriffs wird zwischen äußerer und innerer Schädigung unterschieden. Äußere Schäden zeigen sich in Form von Oberflächenabwitterungen. Innere Gefügeschädigungen können z.B. mithilfe der Messung der Ultraschalllaufzeit und dem hieraus abgeleiteten dynamischen E-Modul festgestellt werden.

Würfelfverfahren

Die Prüfung des Frostwiderstands nach dem Würfelfverfahren entspricht den Maßstäben, die bisher bei der Zulassung von Zementen durch das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) angelegt werden. Im Würfelfverfahren wurden jeweils zwei Würfel mit einer Kantenlänge von 100 mm geprüft. Die Probekörper wurden 1 d abgedeckt in der Schalung, 6 d unter Wasser bei $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Vorlagerung) und anschließend 20 d bei einer Temperatur von 20°C und einer relativen Feuchte von 65 % gelagert. Im Alter von 27 d wurden die Probekörper für 24 h unter Wasser gelagert. Die Prüfung mit dem Würfelfverfahren erfolgte bis 100 Frosttauwechsel. Die Herstellung der Probekörper und der weitere Ablauf der Prüfung erfolgten in Anlehnung an [6, 8].

CF-/CIF-Verfahren

In der Untersuchung des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren wurden pro Mischung jeweils fünf Probekörper mit den Abmessungen 150 mm x 110 mm x 70 mm geprüft. Die Probekörper wurden 1 d in der Schalung in der Feuchtkammer, 6 d unter Wasser bei $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Vorlagerung) und anschließend 21 d bei einer Temperatur von $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ und einer relativen Feuchte von $(65 \pm 5)\%$ gelagert. Wenige Tage vor Beendigung dieser Trockenlagerung wurden die Seitenflächen der Probekörper mit Aluminiumfolie mit Butylklebung abgedichtet.

method specified in DIN EN 12350-5. In those cases where the flow table spread was not suitable for determining the consistency the degree of compactibility was determined instead at same time with the compaction box specified in DIN EN 12350-4.

3.3.3 Hardened concrete properties

The compressive strengths of all the concretes at 28 d as specified in DIN EN 12390-3 and the bulk densities at 28 d as specified in DIN EN 12390-7 were measured on cubes with edge lengths of 150 mm. The strength development up to 91 d was also determined on concretes B1 and B4. Table 6 shows the fresh and hardened concrete properties of the concretes used in the following sections

3.3.4 Durability

3.3.4.1 Resistance to carbonation

The depth of carbonation [6] was determined on 100 mm x 100 mm x 500 mm concrete beams. The test pieces were stored for 1 d in the moisture chamber, 6 d under water at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (preliminary storage) and then at a temperature of $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and a relative humidity of $(65 \pm 5)\%$ (main storage). The depths of carbonation were determined at 14, 28, 56, 91 and 180 d as well as one year. Accelerated carbonation at a CO_2 concentration of 2 vol. % (preliminary storage as above) was also carried out from 28 d on concrete beams that had been produced using plant cements. The results of the accelerated carbonation provided the basis for the calculations for assessing the probabilistic service life of the concretes produced in this project.

3.3.4.2 Resistance to chloride penetration

The resistance of the concretes to penetrating chlorides was determined with the aid of an accelerated procedure (migration test [7]). The basic principle of the migration test is based on acceleration of the ion transport by application of an electric voltage. With this test arrangement the ion transport by the electric field is dominant and a sharp chloride profile is obtained from which a migration coefficient $D_{\text{Cl,M}}$ can be derived. The test pieces were stored in water up to test ages of 35 or 98 d. These and more extensive tests at 28 and 365 d provided the basis for the calculations for assessing the probabilistic service life of the concretes produced in this project.

3.3.4.3 Freeze-thaw resistance

In the case of damage caused by freeze-thaw attack a distinction is made between external damage and internal damage. External damage is apparent in the form of surface scaling. Internal damage to the microstructure can, for example, be established from the ultrasonic transit time and the dynamic elastic modulus derived from it.

Cube method

The test of the freeze-thaw resistance by the cube method conforms to the standards that were previously applied for the approval of cements by the DIBt (Germany Institute for Construction Engineering). The cube method used two cubes with edge lengths of 100 mm for each test. The test pieces were covered in the mould for 1 d, stored for 6 d under water at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (preliminary storage) and then for 20 d at a temperature of 20°C and a relative humidity of 65 %. At 27 d the test pieces were stored for 24 h under water. The test by the cube method took place for up to 100 freeze-thaw cycles. The production of the test pieces and the subsequent sequence of the test took place as described in [6, 8].

CF/CIF method

In the investigation of the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method five 150 mm x 110 mm x 70 mm test pieces were tested for each mix. The test pieces were stored for 1 d in the mould in the humidity chamber, 6 d under water at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (preliminary storage) and then 21 d at a temperature of $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and a relative humidity of $(65 \pm 5)\%$. A few days before the end of this dry storage the side faces of the test pieces were sealed with aluminium foil using butyl adhesive. The 7-day capillary absorption of the test pieces in the particular test liquids began at 28 d. The test by the CF/CIF method took place over 56 freeze-thaw cycles. The pro-

Im Alter von 28 d begann das 7-tägige kapillare Saugen der Probekörper in der jeweiligen Prüflüssigkeit. Die Prüfung mit dem CF-/CIF-Verfahren erfolgte über 56 Frosttauwchsel. Die Herstellung der Probekörper und der weitere Ablauf der Prüfung erfolgten gemäß [8, 9]. In Deutschland wurden Kriterien für Abwitterungen (CF-/CDF-Verfahren) und Kriterien für innere Gefügeschädigungen (CIF-Verfahren) von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) im Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ [11] festgelegt.

3.3.4.4 Frost-Tausalz-Widerstand

Mit dem CDF-Test [8-10] wurde der Widerstand gegenüber einer Frost-Tauwechsel-Beanspruchung bei gleichzeitiger Taumittelbelastung geprüft. Es wurde eine definierte Tausalzlösung (3 %ige NaCl-Lösung) verwendet. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands von Betonen mit künstlichen Luftporen ist die Oberflächenabwitterung dominant und für die Beurteilung vorrangig [11]. Zur Überprüfung der Luftporenbildung bei Zugabe eines Luftporenbildners wurden an einigen Betonen die Luftporenkennwerte am Festbeton nach Heft 422 DAfStb, Abschnitt 2.2 bzw. nach DIN EN 480-11 ermittelt.

4 Untersuchungen an Mörteln und Betonen mit CEM II-Zementen

4.1 Allgemeines

Im Folgenden werden ausgewählte Untersuchungsergebnisse der Mörtel und Betone vorgestellt, die unter Verwendung von Portlandkalksteinzementen mit 30 M.-% bzw. 35 M.-% Kalkstein, Portlandkompositzementen mit 25 M.-% Kalkstein (LL) in Kombination mit 10 M.-% Hüttensand (S) bzw. Flugasche (V) sowie eines Portlandflugaschezements mit 30 M.-% Braunkohlenflugasche hergestellt wurden.

4.2 Eigenschaften von CEM II-Zementen

Die Festigkeitsentwicklung der Labor- und Werkzemente ist in Tafel 4 dargestellt. Die Zemente erreichten eine 28-Tage-Druckfestigkeit im Bereich zwischen etwa 41 N/mm² und 54 N/mm². In Abhängigkeit von der Art und dem Anteil der Hauptbestandteile wurden im Prüfalter von 2 Tagen Festigkeitswerte zwischen etwa 21 N/mm² und 34 N/mm² erzielt.

4.3 Mörtel und Betone mit CEM II-Zementen

4.3.1 Porosität und Porenradialverteilung

Porosität und Porenradialverteilung 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 Kalkstein, Hüttensand bzw. Flugasche als Zementhauptbestandteile kann Einfluss auf die Porosität und somit auf die Dauerhaftigkeit eines Betons haben. Die Porenradialverteilung wurde mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie an allen Normzementmörteln ($w/z = 0,50$; $z = 450$ g) im Alter von 28 und 91 Tagen gemessen.

Im Bild 1 ist beispielhaft die relative Porosität der CEM II-Zementmörtel im Vergleich zum Mörtel des Referenzzements CEM I im Alter von 91 Tagen dargestellt.

Dem Bild ist zu entnehmen, dass bei der Verwendung der CEM II-Zemente der Anteil größerer Poren $> 0,1 \mu\text{m}$ (Kapillarporen) im Vergleich zum Portlandzementmörtel geringer ist. Dagegen zeigte sich im Bereich feinerer Poren $< 0,01 \mu\text{m}$ (Gelporen) der für hüttensand- und flugaschehaltige Mörtel und Betone typische höhere Anteil dieser Poren. Aber auch die Mörtel der Portlandkalksteinzemente wiesen diese Merkmale in ihrer Porengrößenverteilung auf. Die Gesamtporosität blieb bei den hier untersuchten Mörteln im Vergleich zum Referenzmörtel mit Portlandzement weitgehend unverändert.

4.3.2 Betondruckfestigkeit

Bild 2 zeigt die Entwicklung der relativen Betondruckfestigkeit unter Verwendung der Versuchszemente sowie handelsüblicher CEM I- und CEM III/A-Zemente [2]. Die hier dargestellten CEM II-Betone wurden mit einem Wasserzementwert von

duction of the test pieces and the subsequent test sequence took place as described in [8, 9]. In Germany the criteria for scaling (CF method) and the criteria for internal damage to the microstructure (CIF method) are laid down by the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) in the code of practice entitled "Freeze-thaw testing of concrete" [11].

3.3.4.4 Resistance to freeze-thaw with de-icing salt

The resistance to freeze-thaw cycles with simultaneous exposure to de-icing agents was checked by the CDF test [8-10]. A defined de-icing salt solution (3 % NaCl solution) was used. Surface scaling is dominant in the test of the resistance of concretes with artificial air voids to freeze-thaw with de-icing salt and is the overriding factor in the assessment [11]. For some concretes the air void parameters of the hardened concrete were measured in accordance with Pamphlet 422 DAfStb, Section 2.2, and DIN EN 480-11 to check the air void formation when an air-entraining agent is added.

4 Investigations carried out on mortars and concretes made with CEM II cements

4.1 General

Selected test results are shown below for the mortars and concretes that had been produced using Portland-limestone cements containing 30 mass % or 35 mass % limestone, Portland-composite cements containing 25 mass % limestone (LL) combined with 10 mass % granulated blastfurnace slag (S) or fly ash (V), and a Portland-fly ash cement containing 30 mass % calcareous fly ash.

4.2 Properties of CEM II cements

The strength development of the laboratory and plant cements is shown in Table 4. The cements reached 28-day compressive strengths in the range between about 41 N/mm² and 54 N/mm². Strength values between about 21 N/mm² and 34 N/mm², depending on the type and proportion of the main constituents, were reached at 2 days.

4.3 Mortars and concretes produced with CEM II cements

4.3.1 Porosity and pore radius distribution

The porosity and pore radius distribution are of fundamental importance for the durability properties of cement-based building materials because as a rule the harmful effects find their way into the building material via the pore system. The use of limestone, granulated blastfurnace slag or fly ash as cement main constituents can affect the porosity, and hence the durability, of a concrete. The pore radius distribution was measured by mercury intrusion porosimetry on all the standard cement mortars ($w/c = 0,50$, $c = 450$ g) at 28 and 91 days.

As an example, the relative porosities of the CEM II cement mortars at 91 days are compared in Fig. 1 with mortar made with the CEM I reference cement.

It can be seen from the diagram that when CEM II cements are used the proportion of coarser pores $> 0,1 \mu\text{m}$ (capillary pores) is lower than with Portland cement mortar. On the other hand, there is a higher proportion of finer pores $< 0,01 \mu\text{m}$ (gel pores) that are typical of mortars and cements that contain granulated blastfurnace slag and fly ash. The mortars made with Portland-limestone cements also exhibit these features in their particle size distributions. For the mortars investigated here the total porosity remained substantially unchanged when compared with the reference mortar made with Portland cement.

4.3.2 Concrete compressive strength

Fig. 2 shows the development of the relative concrete compressive strengths when using the test cements as well as the commercially available CEM I and CEM III/A cements [2]. The CEM II concretes shown here were produced with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320$ kg/m³. The relative values were obtained by comparing the concrete compressive strengths at 2, 7 and 28 days with the 28-day compressive strength of the concrete. The diagram shows that under practical construction conditions the strength development of the concretes made with CEM II ce-

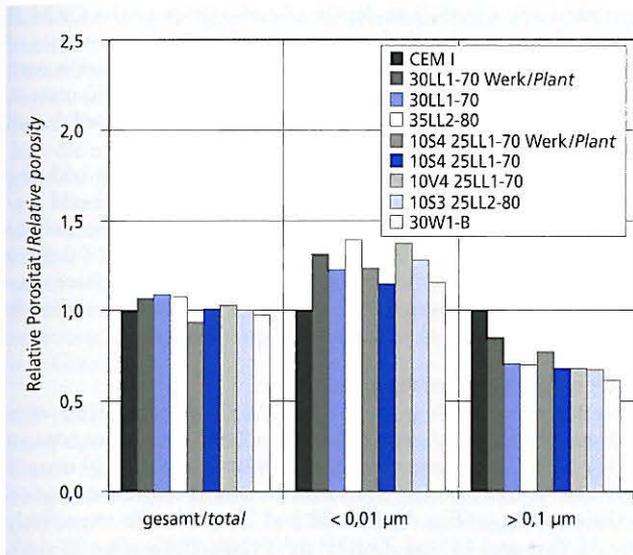


Bild 1: Relative Porosität von Zementmörteln der CEM II-Zemente im Vergleich zur Porosität eines CEM I-Mörtels im Prüfalalter von 91 Tagen

Figure 1: Relative porosities of cement mortars of the CEM II cements compared with the porosity of a CEM I mortar tested at 91 days

$w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt von $z = 320 \text{ kg/m}^2$ hergestellt. Die Relativwerte ergeben sich aus dem Bezug der Betondruckfestigkeit im Alter von 2, 7 bzw. 28 Tagen auf die 28-Tage-Druckfestigkeit des Betons. Aus dem Bild geht hervor, dass die Festigkeitsentwicklung von Betonen mit CEM II-Zementen unter baupraktischen Bedingungen mit der von CEM I-Betonen vergleichbar ist bzw. dass im Einzelfall auch eine höhere Frühfestigkeit erreicht werden kann. Zum Vergleich sind ergänzend die Prüfwerte für einen Beton mit CEM III/A 32,5 N enthalten. Die ausgewiesenen Ergebnisse ermöglichen die Einstufung der untersuchten Betone in die schnelle, mittlere bzw. langsame Festigkeitsentwicklung. Dementsprechend ist hier der Beton mit dem Zement CEM III/A 32,5 N als langsam einzustufen. Demgegenüber weisen die Betone mit den hier untersuchten Zementen eine mittlere bis schnelle Festigkeitsentwicklung auf. Diese Einstufung ist maßgebend für die Dauer der Nachbehandlung.

4.3.3 Carbonatisierungswiderstand

In Bild 3 ist die zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen ausgewählter Betone mit CEM II-Zementen dargestellt. Die Betone wurden mit einem Zementgehalt von $z = 260 \text{ kg/m}^3$ und einem Wasserzementwert von $w/z = 0,65$ hergestellt. Die Carbonatisierungstiefen der hier betrachteten CEM II-Betone lagen fast ausschließlich unterhalb der Werte des als Referenz angegebenen CEM III/A-Betons mit einem Hüttensandgehalt von 50 M.-% im Zement [vgl. 12, 13]. Hochofenzement CEM III/A kann für alle Anwendungsbereiche (Expositionsklassen) eingesetzt werden.

Ein CEM I-Referenzbeton und die Betone unter Verwendung der werkseitig hergestellten Zemente wurden ergänzend einer Schnellcarbonatisierung unterzogen. Dabei lagen die Carbonatisierungstiefen des Betons mit Portlandkalksteinzement (30LL1-70 Werk) im Prüfalalter von 56 Tagen nach einer Lagerung von 28 Tagen in einer Atmosphäre mit 2 Vol.-% CO_2 bei $x_c = 7,1 \text{ mm}$, für den Beton mit dem Zement 10S4 25LL1-70 Werk bei $x_c = 7,8 \text{ mm}$.

4.3.4 Chlorideindringwiderstand

Betone entsprechend der Expositionsklasse XD2/XS2 wurden mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ hergestellt. Die ermittelten Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M}$ (Bild 4) lagen bei Verwendung der Laborzemente

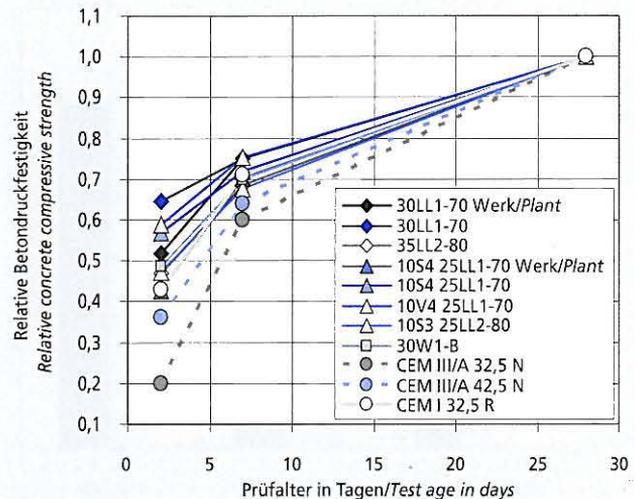


Bild 2: Relative Druckfestigkeit von Betonen ($w/z = 0,50$ bis $0,60$ und $z = 300 \text{ kg/m}^3$ bis 320 kg/m^3) mit CEM II- und CEM III/A-Zementen im Vergleich zum CEM I-Beton [2]

Figure 2: Relative compressive strength of concretes ($w/c = 0.50$ to 0.60 and $c = 300 \text{ kg/m}^3$ to 320 kg/m^3) made with CEM II and CEM III/A cements compared with CEM I concrete [2]

ments is comparable with that of the CEM I concretes, and that in individual cases it is even possible to achieve a higher early strength. The test values for a concrete made with CEM III/A 32,5 N cement have also been included for comparison. These results make it possible to classify the concretes under investigation into rapid, medium and slow strength development. The concrete made with CEM III/A 32,5 N cement is accordingly classified here as slow. In contrast, the concretes made with the cements under investigation here exhibited medium to rapid strength development. This classification is crucial for the duration of the curing.

4.3.3 Resistance to carbonation

Fig. 3 shows the change in depth of carbonation with time for selected concretes made with CEM II cements. The concretes were produced with a cement content $c = 260 \text{ kg/m}^3$ and a water/c-

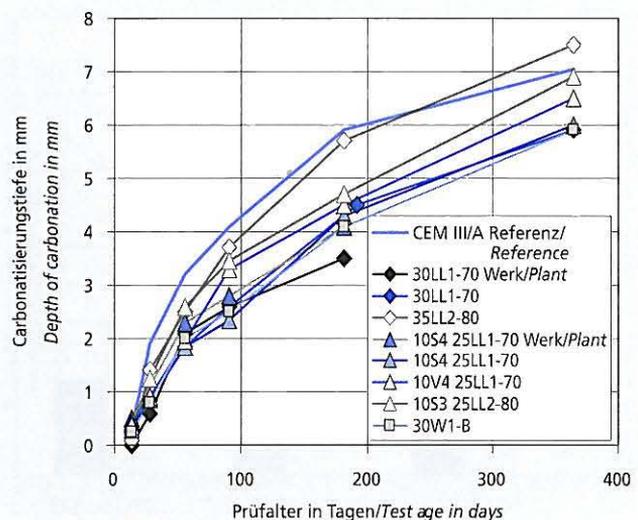


Bild 3: Carbonatisierungstiefe des Betons in Abhängigkeit vom Prüfalalter und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,65$ und $z = 260 \text{ kg/m}^3$)

Figure 3: Depth of carbonation of the concrete, as a function of test age and cement composition ($w/c = 0.65$ and $c = 260 \text{ kg/m}^3$)

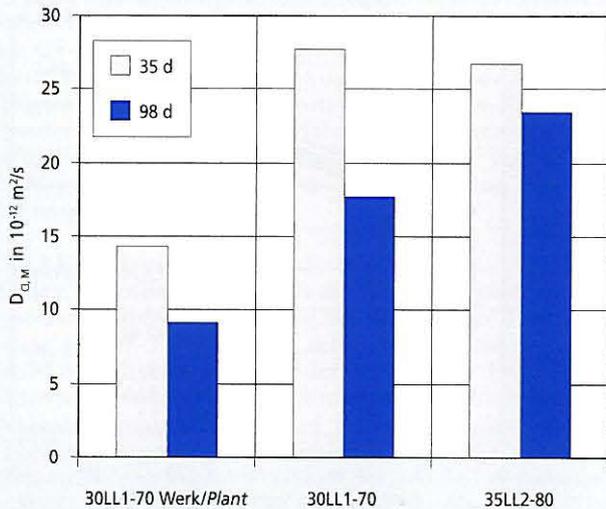


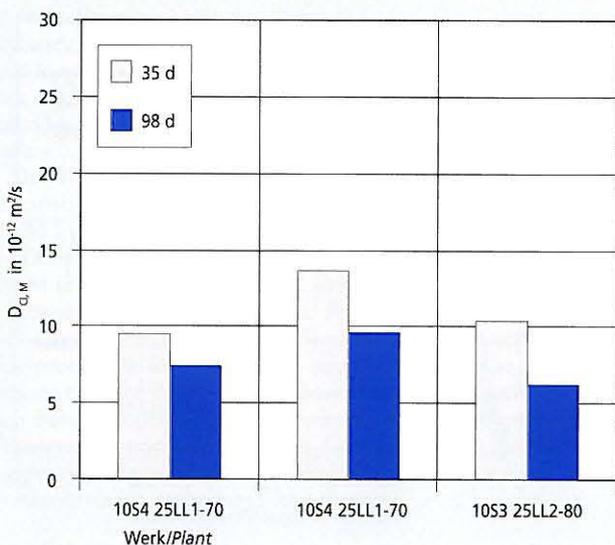
Bild 4: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$) mit Portlandkalksteinzementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 4: Chloride migration coefficients of concretes ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) made with Portland limestone cements, as a function of test age and cement composition

mit 30 M.-% bzw. 35 M.-% Kalkstein bei 28 bzw. $27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ im Alter von 35 Tagen bzw. bei 18 bzw. $23 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ nach 98 Tagen, und damit im oberen Wertebereich von Betonen mit Portlandzement [vgl. 14, 15]. Mit dem Werkzement mit 30 M.-% Kalkstein ergaben sich günstigere Werte von $9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ nach 98 Tagen. Die unter Verwendung flugasche- bzw. hüttensandhaltiger Zemente hergestellten Betone wiesen ebenfalls geringere Chloridmigrationskoeffizienten $D_{\text{Cl,M}}$ auf: 10 bis $24 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ im Alter von 35 Tagen sowie von 6 bis $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ im Alter von 98 Tagen (Bild 5).

4.3.5 Frostwiderstand und Frost-Tausalz-Widerstand
Würfelfverfahren

Für das Würfelfverfahren wurde Beton mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,60$ und einem Zementgehalt $z = 300 \text{ kg/m}^3$ verwendet.



ment ratio $w/c = 0.65$. The depths of carbonation of the CEM II concretes being considered here virtually all lay below the values of the CEM III/A concrete specified as the reference concrete with a granulated blastfurnace slag content in the cement of 50 mass % [cf. 12, 13]. CEM III/A blastfurnace cement can be used for all application ranges (exposure classes).

A CEM I reference concrete and the concretes made with the cements produced in the plants were submitted to accelerated carbonation in a supplementary test. The depth of carbonation of the concrete made with Portland-limestone cement (30LL1-70 plant cement) at 56 days after storage for 28 days in an atmosphere containing 2 vol. % CO_2 was $x_c = 7.1 \text{ mm}$ and for the concrete made with 10S4 25LL1-70 plant cement was $x_c = 7.8 \text{ mm}$.

4.3.4 Resistance to chloride penetration

Concretes corresponding to the XD2/XS2 exposure class were produced with a water/cement ratio $w/c = 0.5$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$. When the laboratory cements containing 30 mass % or 35 mass % limestone were used the measured chloride migration coefficients $D_{\text{Cl,M}}$ (Fig. 4) were 28 and $27 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ respectively after 35 days and 18 and $23 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ respectively after 98 days, and therefore lay in the upper range of values for concretes made with Portland cement [cf. 14, 15]. More favourable values of $9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ after 98 days were obtained with the plant cement containing 30 mass % limestone. The concretes produced using cements containing fly ash or granulated blastfurnace cement also exhibited lower $D_{\text{Cl,M}}$ chloride migration coefficients: 10 to $24 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ after 35 days and 6 to $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ after 98 days (Fig. 5).

4.3.5 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt
Cube method

Concrete with a water/cement ratio $w/c = 0.60$ and a cement content $c = 300 \text{ kg/m}^3$ was used for the cube method. The results of the freeze-thaw tests carried out by the cube method are shown in Fig. 6 in relation to the number of freeze-thaw cycles. If the limit for scaling of 10 mass % after 100 freeze-thaw cycles used in the DIBt approval procedure is taken as the basis then the cements containing limestone produced with the constituents from Plant 1 (Portland-limestone and Portland-composite cements) could be used for producing concrete for the XF3 exposure class. The concretes that were produced with cement containing 30 mass % calcareous fly ash or 35 mass % limestone, as well as the concrete

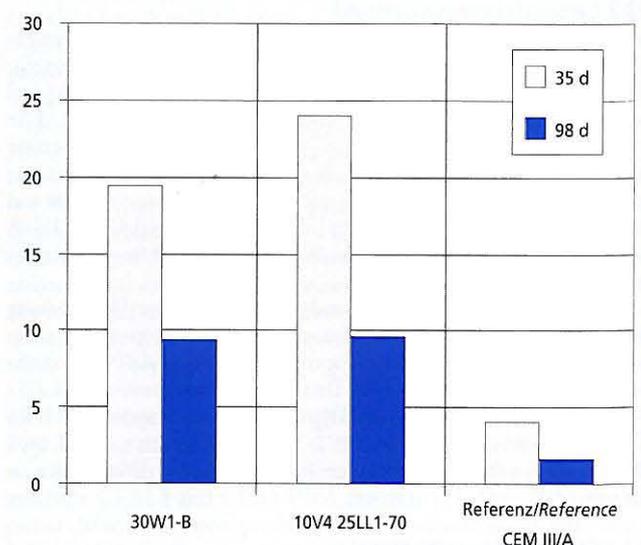


Bild 5: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$) mit hüttensand- und flugaschehaltigen CEM II-Zementen sowie mit einem Referenzzement in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 5: Chloride migration coefficients of concretes ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) made with CEM II cements containing granulated blastfurnace slag or fly ash as well as with a reference cement, as a function of test age and cement composition

Im Bild 6 sind die Ergebnisse der durchgeführten Frostprüfungen nach dem Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt. Legt man den in den Zulassungsverfahren des DIBt verwendeten Grenzwert für die Abwitterung von 10 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln zugrunde, so könnten hier die mit Ausgangsstoffen des Werks 1 erzeugten kalksteinhaltigen Zemente (Portlandkalkstein- und Portlandkompositzemente) zur Herstellung von Beton für die Expositionsklasse XF3 verwendet werden. Die Betone, die mit dem Zement mit 30 M.-% kalkreicher Flugasche bzw. mit 35 M.-% Kalkstein hergestellt wurden, sowie der Beton mit dem Zement mit 10 M.-% Hüttensand (S3, Feinheit 3 140 cm²/g) in Kombination mit 25 M.-% Kalkstein witterten in dieser Frostprüfung stärker ab und lagen über dem o.g. Grenzwert.

CF-/CIF-Verfahren

Im Folgenden werden Ergebnisse der Prüfungen des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren sowie Ergebnisse der Prüfungen des Frost-Tausalz-Widerstands nach dem CDF-Verfahren dargestellt und bewertet. In Deutschland wurden Grenzwerte für Abwitterungen (CF-/CDF-Verfahren) und Grenzwerte für innere Gefügeschädigungen (CIF-Verfahren) für den Bereich des Wasserbaus von der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) im Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ [11] festgelegt.

In den durchgeführten Versuchen zeigten die Betone (Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$, Wasserzementwert $w/z = 0,50$) im CF-Verfahren Abwitterungen deutlich unterhalb des im BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ festgelegten Bewertungskriteriums von $1,0 \text{ kg/m}^2$ nach 28 Frost-Tau-Wechseln (Bild 7).

Das BAW-Bewertungskriterium für das CIF-Verfahren liegt bei einem relativen dynamischen E-Modul von 75 % nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Wie in Bild 8 dargestellt, wiesen nur die Betone, die unter Verwendung der Zemente mit 30 M.-% Kalkstein bzw. mit 10 M.-% Hüttensand und 25 M.-% Kalkstein des Werks 1 hergestellt wurden, nach 28 Frost-Tau-Wechseln einen relativen dynamischen E-Modul von mehr als 75 % auf. Bei Verwendung der anderen CEM II-Zemente wurde das Kriterium im Rahmen der im Forschungsinstitut durchgeführten Untersuchungen nicht erfüllt.

CDF-Verfahren

Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde an Luftporenbetonen mit einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ und einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ geprüft. Die Betone wurden mit einem Luftgehalt von ca. 4,5 Vol.-% bis 5,5 Vol.-% im Frischbeton hergestellt. In Bild 9 wurden die ermittelten Ergebnisse der Abwitterungen aus dem

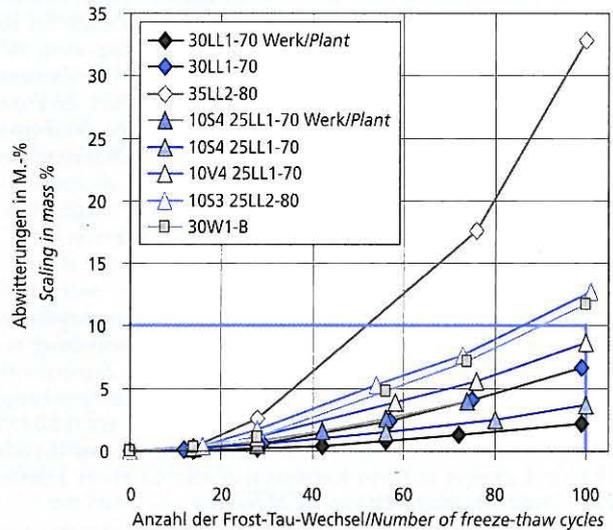


Bild 6: Abwitterungen von Betonen im Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,60$ und $z = 300 \text{ kg/m}^3$)

Figure 6: Scaling of concretes using the cube method, as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0.60$ and $c = 300 \text{ kg/m}^3$)

made with cement containing 10 mass % granulated blastfurnace slag (S3, fineness 3 140 cm²/g) combined with 25 mass % limestone, had a greater amount of scaling in this freeze-thaw test and had values higher than the above-mentioned limit.

CF/CIF method

Results from the tests of the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method as well as results of the test of freeze-thaw resistance with de-icing salt by the CDF method are described and evaluated below. Limits for scaling (CF/CDF method) and limits for internal damage to the microstructure (CIF method) for the field of civil engineering hydraulics are laid down in Germany by the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) in the code of practice “Freeze-thaw testing of concrete” [11].

In the tests that were carried out, the concretes (cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$, water/cement ratio $w/c = 0.50$) exhibited scaling values by the CF method that were significantly below the evalu-

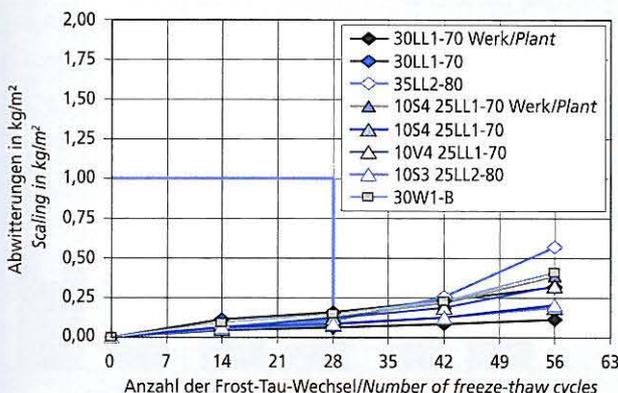


Bild 7: Abwitterungen von Betonen im CF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$)

Figure 7: Scaling of concretes using the CF method, as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$)

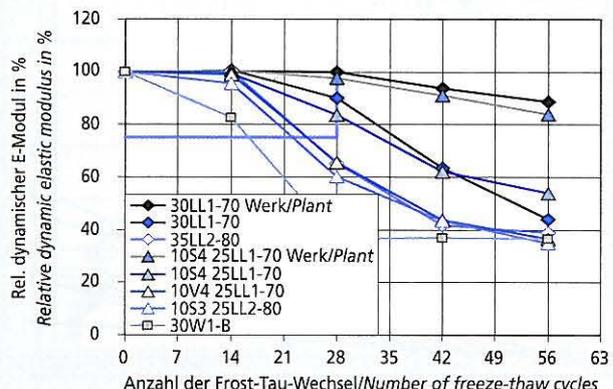


Bild 8: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen im CIF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$)

Figure 8: Relative dynamic elastic modulus of concretes using the CIF method, as a function of the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$)

CDF-Verfahren eingetragen. Bei der Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstands nach dem CDF-Verfahren ist die Oberflächenabwitterung dominant und für die Beurteilung vorrangig. Dem Bild ist zu entnehmen, dass die im Beton geprüften CEM II-Zemente das gängige Kriterium [11] von maximal 1,5 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln eingehalten haben. Die Abwitterungen der Betone lagen zwischen 0,15 kg/m² und 0,80 kg/m² nach 28 Frost-Tau-Wechseln.

5 Untersuchungen an Mörteln und Betonen mit CEM X-Zementen

5.1 Allgemeines

Im Folgenden werden ausgewählte Untersuchungsergebnisse der Mörtel und Betone vorgestellt, die unter Verwendung von Zementen mit Zusammensetzungen außerhalb der Zementnorm DIN EN 197-1 – hier kurz CEM X-Zemente genannt – hergestellt wurden. So kamen beispielsweise Zemente mit 10 M.-% Kalkstein (LL) in Kombination mit 40 M.-% Hüttensand (S) oder 20 M.-% Kalkstein (LL) in Kombination mit 20 M.-% Hüttensand (S) bzw. Flugasche (V) zur Anwendung.

5.2 Eigenschaften von CEM X-Zementen

Die Festigkeitsentwicklung der CEM X-Zemente ist in Tafel 4 angegeben. Die Zemente erreichten eine 28-Tage-Druckfestigkeit im Bereich zwischen etwa 40 N/mm² und 60 N/mm². In Abhängigkeit von der Art und dem Anteil der Hauptbestandteile wurden im Prüfalter von zwei Tagen Festigkeitswerte zwischen 14 N/mm² und 28 N/mm² erzielt.

5.3 Mörtel und Betone mit CEM X-Zementen

5.3.1 Porosität und Porenradienverteilung

Die Porenradienverteilung wurde an Zementmörteln (w/z = 0,50; z = 450 g) im Alter von 28 Tagen und 91 Tagen gemessen. Bild 10 stellt beispielhaft die relative Porosität der CEM X-Zementmörtel im Vergleich zum Mörtel des Referenzzements CEM I im Prüfalter von 91 Tagen dar. Wie aus dem Bild hervorgeht, erreichen die Mörtel der flugasche- und hüttensandhaltigen CEM X-Zemente einen deutlich höheren Anteil an feinen Poren (< 0,01 µm) als bei der Verwendung des CEM I-Referenzzements. Darüber hinaus ist der Anteil größerer Poren > 0,1 µm im Vergleich zum Portlandzementmörtel gering. Bei den Mörteln unter Verwendung der Zemente mit 20 M.-% Flugasche bzw. Hüttensand hatte sich die Gesamtporosität im Vergleich zum Referenzmörtel nicht signifikant verändert.

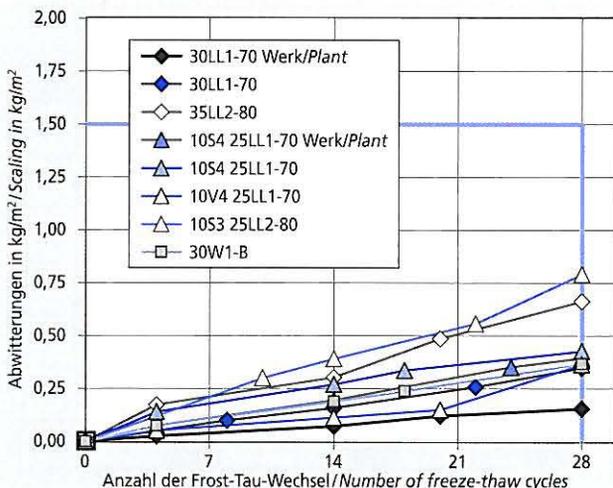


Bild 9: Abwitterungen von Betonen im CDF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements (w/z = 0,50; z = 320 kg/m³; LP = 4,5 Vol.-% bis 5,5 Vol.-%)
Figure 9: Scaling of concretes using the CDF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition (w/c = 0.50; c = 320 kg/m³; air voids 4.5 vol. % to 5.5 vol. %)

tion criterion of 1.0 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles laid down in BAW code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" (Fig. 7).

The BAW evaluation criterion for the CIF method lies at a relative dynamic elastic modulus of 75 % after 28 freeze-thaw cycles. As is shown in Fig. 8, only the concretes that had been produced using cements containing 30 mass % limestone or 10 mass % granulated blastfurnace slag and 25 mass % limestone from Plant 1 exhibited a relative dynamic elastic modulus of more than 75 % after 28 freeze-thaw cycles. During the investigations carried out at the Research Institute this criterion was not fulfilled when the other CEM II cements were used.

CDF method

The resistance to freeze-thaw with de-icing salt was tested on air-entrained concretes with a cement content c = 320 kg/m³ and a water/cement ratio w/c = 0.50. The concretes were produced with an air content of about 4.5 vol. % to 5.5 vol. % in the fresh concrete. The results of the scaling measured by the CDF method have been plotted in Fig. 9. Surface scaling is dominant in the test of the resistance to freeze-thaw with de-icing salt by the CDF method and is the overriding factor in the assessment. It can be seen from the diagram that the CEM II cements tested in the concrete have met the current criteria [11] of a maximum of 1.5 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles. The scaling values for the concretes lay between 0.15 kg/m² and 0.8 kg/m² after 28 freeze-thaw cycles.

5 Investigations carried out on mortars and concretes made with CEM X cements

5.1 General

Selected results from the investigations carried out on mortars and concretes that had been produced using cements with compositions outside the DIN EN 197-1 cement standard – abbreviated here to CEM X cements – are described below. Cements containing 10 mass % limestone (LL) combined with 40 mass % granulated blastfurnace slag (S) or 20 mass % limestone (LL) combined with 20 mass % granulated blastfurnace slag (S) or fly ash (V) were used.

5.2 Properties of CEM X cements

The strength development of CEM X cements is shown in Table 4. The cements reached 28-day compressive strengths in the range between about 40 N/mm² and 60 N/mm². Strength values between 14 N/mm² and 28 N/mm², depending on the type and proportions of the main constituents, were achieved at two days.

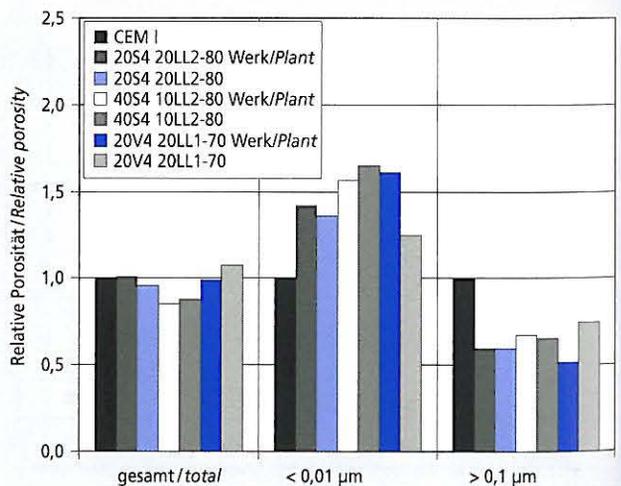


Bild 10: Relative Porosität von Zementmörteln der CEM X-Zemente im Vergleich zur Porosität eines CEM I-Mörtels im Prüfalter von 91 Tagen
Figure 10: Relative porosity of cement mortars of the CEM X cements compared with the porosity of a CEM I mortar tested at 91 days

5.3.2 Betondruckfestigkeit

In Bild 11 ist die Entwicklung der relativen Betondruckfestigkeit unter Verwendung der CEM X-Zemente sowie handelsüblicher CEM I- und CEM III/A-Zemente dargestellt [2]. Die Betone auf Basis der CEM X-Zemente wurden mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt von $z = 320 \text{ kg/m}^3$ hergestellt. Die Relativwerte ergeben sich aus dem Bezug der Betondruckfestigkeit im Alter von 2, 7 bzw. 28 Tagen auf die 28-Tage-Druckfestigkeit des Betons.

Wie aus dem Bild hervorgeht, ist die Festigkeitsentwicklung einiger Betone, die CEM X-Zemente enthalten, mit der von Betonen mit CEM I bzw. CEM III/A vergleichbar. Ergänzend wurden auch hier Prüferte für einen Beton mit CEM III/A 32,5 N aufgetragen, welche die Einstufung der untersuchten Betone in die mittlere bzw. langsame Festigkeitsentwicklung ermöglichen. Dementsprechend sind z.B. die Betone mit den Zementen 40S4 10LL2-80 (Labor- und Werkzement) sowie CEM III/A 32,5 N hinsichtlich der Dauer ihrer Nachbehandlung als langsam einzustufen.

5.3.3 Carbonatisierungswiderstand

Bild 12 zeigt die Carbonatisierungstiefen ausgewählter Betone mit CEM X-Zementen in Abhängigkeit vom Prüfalter. Die Betone wurden mit einem Zementgehalt von $z = 260 \text{ kg/m}^3$ und einem Wasserzementwert von $w/z = 0,65$ hergestellt. Die Carbonatisierungstiefen dieser CEM X-Betone lagen fast ausschließlich in dem Wertebereich, der nach Literaturangaben [12, 13] für die Zemente CEM I bis CEM III/B unter den hier vorliegenden Prüfbedingungen anzunehmen ist.

Die Carbonatisierungstiefen des Betons mit dem Zement 20V4 20LL1-70 Werk lagen im Prüfalter von 56 Tagen nach einer Lagerung von 28 Tagen in einer Atmosphäre mit 2 Vol.-% CO_2 (Schnellcarbonatisierung) bei $x_c = 8,7 \text{ mm}$, für den Beton mit dem Zement 20S4 20LL2-80 Werk bei $x_c = 9,5 \text{ mm}$ und für den Beton mit dem Zement 40S4 10LL2-80 Werk bei $x_c = 7,5 \text{ mm}$. Verglichen mit einem CEM I-Referenzbeton wiesen die Betone auf Basis der werkseitig hergestellten CEM X-Zemente in der Schnellcarbonatisierung durchweg erhöhte Carbonatisierungstiefen auf. Die Werte der Schnellcarbonatisierung dienten als Eingangsgröße für die vergleichende Lebensdauerberechnung (Abschnitt 6).

5.3.4 Chlorideindringwiderstand

In Bild 13 sind die Chloridmigrationskoeffizienten D_{CLM} der Betone mit CEM X-Zementen dargestellt. Die Betone wurden mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementge-

5.3 Mortars and concretes made with CEM X cements

5.3.1 Porosity and pore radius distribution

The pore radius distribution was measured on standard cement mortars ($w/c = 0.50$; $c = 450 \text{ g}$) at 28 and 91 days. Fig. 10 shows examples of the relative porosities of the CEM X cement mortars compared with the CEM I reference cement mortar at 91 days. As can be seen from the diagram, the CEM X cement mortars that contained fly ash or granulated blastfurnace slag reached a significantly higher proportion of fine pores ($< 0.01 \mu\text{m}$) than when the CEM I reference cement was used. The proportion of coarser pores $> 0.1 \mu\text{m}$ was also lower than in the Portland cement mortar. With the mortars made using cements containing 20 mass % fly ash or granulated blastfurnace slag the total porosity had not changed significantly compared with the reference mortar.

5.3.2 Concrete compressive strength

The development of the relative concrete compressive strengths when using CEM X cements as well as commercially available CEM I and CEM III/A cements are shown in Fig. 11 [2]. The concretes based on the CEM X cements were produced with a water/cement ratio $w/c = 0.50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$. The relative values were obtained by comparing the concrete compressive strengths at 2, 7 and 28 days with the 28-day compressive strength of the concrete.

As can be seen from the diagram, the strength development of some concretes that contain CEM X cements is comparable with that of concretes made with CEM I or CEM III/A cements. Test values for a concrete made with CEM III/A 32,5 N cement have also been plotted here as this allows the concretes under investigation to be classified into medium or slow strength development. For example, the concretes made with the 40S4 10LL2-80 cements (laboratory and plant cements) and with CEM III/A 32,5 N cement are classified as slow in respect of the duration of their curing.

5.3.3 Resistance to carbonation

Fig. 12 shows the depths of carbonation of selected concretes made with CEM X cements in relation to the age at testing. The concretes were produced with a cement content $c = 260 \text{ kg/m}^3$ and a water/cement ratio $w/c = 0.65$. Virtually all the depths of carbonation of these CEM X concretes lay within the range of values that, according to the literature [12, 13], can be assumed for CEM I to CEM III/B cements under the present test conditions.

For the concrete made with the 20V4 20LL1-70 plant cement the depth of carbonation at 56 days after storage for 28 days in an

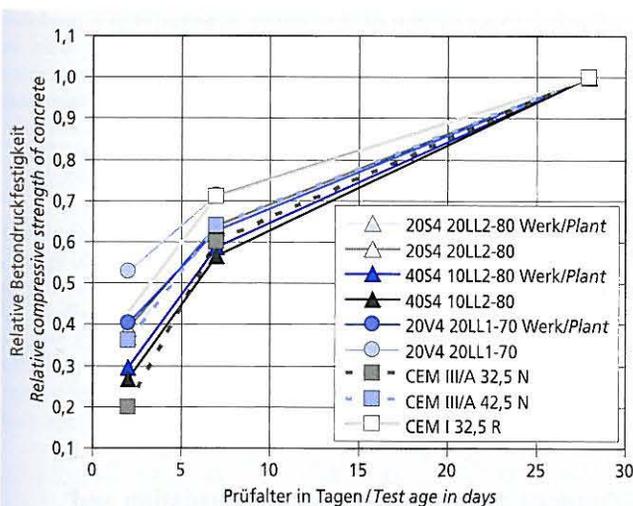


Bild 11: Relative Druckfestigkeit von Betonen ($w/z = 0,50 - 0,60$ und $z = 300 \text{ kg/m}^3$ bis 320 kg/m^3) mit CEM X- und CEM III/A-Zementen im Vergleich zum CEM I-Beton [2]

Figure 11: Relative compressive strength of concretes ($w/c = 0.50 - 0.60$ and $c = 300 \text{ kg/m}^3$ to 320 kg/m^3) made with CEM X and CEM III/A cements compared with CEM I concrete [2]

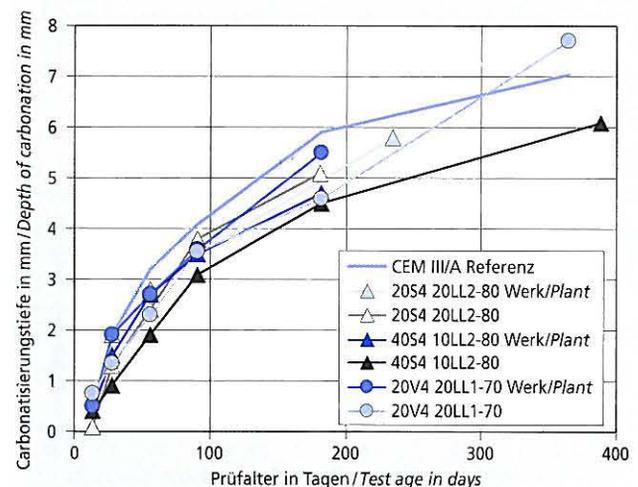


Bild 12: Carbonatisierungstiefe des Betons in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,65$ und $z = 260 \text{ kg/m}^3$)

Figure 12: Carbonation depth of the concrete in relation to the test age and the cement composition ($w/c = 0.65$ and $c = 260 \text{ kg/m}^3$)

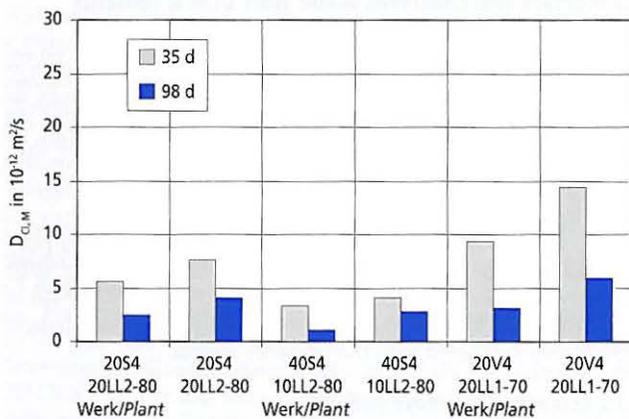


Bild 13: Chloridmigrationskoeffizienten von Betonen ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$) mit CEM X-Zementen in Abhängigkeit vom Prüfalter und der Zementzusammensetzung

Figure 13: Chloride migration coefficient of concretes ($w/c = 0,50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) made with CEM X cements, in relation to test age and cement composition

halt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ hergestellt. Insbesondere die Betone mit den hüttensandhaltigen Labor- und Werkzementen wiesen in jedem Prüfalter geringe Migrationskoeffizienten auf, die beispielsweise im Alter von 98 Tagen mit 1 bis $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ das Niveau eines Hochofenzementbetons [15] erreichten. Die unter Verwendung der flugaschhaltigen Zemente hergestellten Betone wiesen Chloridmigrationskoeffizienten D_{CLIM} von 9 bis $14 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ im Alter von 35 Tagen sowie von 3 bis $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ im Alter von 98 Tagen auf.

5.3.5 Frostwiderstand und Frost-Tausalz-Widerstand Würfelverfahren

Der Frostwiderstand nach dem Würfelverfahren wurde an Betonen mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,60$ und einem Zementgehalt $z = 300 \text{ kg/m}^3$ ermittelt. In Bild 14 sind die Ergebnisse der Frostprüfungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt. Ausgehend von dem im Zulassungsverfahren des DIBt verwendeten Grenzwert für die Abwitterung von 10 M.-% nach 100 Frost-Tau-Wechseln könnten die hier verwendeten CEM X-Zemente zum Teil für die Herstellung von Beton für die Expositions-kategorie XF3 verwendet werden.

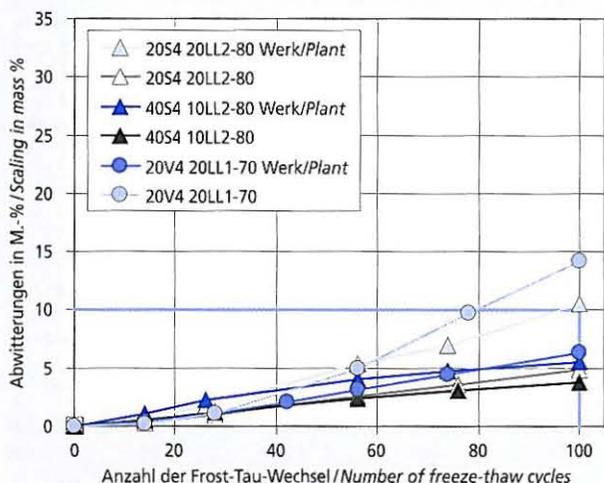


Bild 14: Abwitterungen von Betonen im Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,60$ und $z = 300 \text{ kg/m}^3$)

Figure 14: Scaling of concretes using the cube method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0,60$ and $c = 300 \text{ kg/m}^3$)

atmosphere containing 2 vol. % CO_2 (accelerated carbonation) was $x_c = 8.7 \text{ mm}$, for the concrete made with 20S4 20LL2-80 plant cement was $x_c = 9.5 \text{ mm}$ and for the concrete made with 40S4 10LL2-80 plant cement was $x_c = 7.5 \text{ mm}$. When compared with a CEM I reference concrete the concretes based on the CEM X cements produced in the plants all exhibited higher depths of carbonation in the accelerated carbonation test. The values from the accelerated carbonation were used as input variables for the comparative service life calculation (Section 6).

5.3.4 Resistance to chloride penetration

The chloride migration coefficients D_{CLIM} of the concretes made with CEM X cements are shown in Fig. 13. The concretes were produced with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$. The concretes made with the laboratory and plant cements containing granulated blastfurnace slag exhibited low migration coefficients at each test age; at 98 days, for example, with values of 1 to $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ they reached the same level as a blastfurnace slag cement concrete [15]. The concretes produced using cements containing fly ash exhibited chloride migration coefficients D_{CLIM} of 9 to $14 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ at 35 days and 3 to $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ at 98 days.

5.3.5 Resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt Cube method

The freeze-thaw resistance test by the cube method was measured on concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,60$ and a cement content $c = 300 \text{ kg/m}^3$. The results of the freeze-thaw tests are shown in Fig. 14 in relation to the number of freeze-thaw cycles. Based on the limit for scaling of 10 mass % after 100 freeze-thaw cycles used in the DIBt's approval procedure, some of the CEM X cements used here could be employed for producing concrete for exposure class XF3.

CF/CIF method

Concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ were used for testing the freeze-thaw resistance by the CF/CIF method. The scaling values for the concretes produced with CEM X cements are shown in Fig. 15 in relation to the number of freeze-thaw cycles. In the freeze-thaw tests by the CF method the concretes exhibited scaling values of 0.06 to 0.60 kg/m^2 after 28 freeze-thaw cycles. These concretes met the additional criteria of a maximum of 1.0 kg/m^2 after 28 freeze-thaw cycles laid down in the BAW code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" [11] for typical concretes used in civil engineering hydraulics.

The behaviour pattern of the relative dynamic elastic modulus in relation to the number of freeze-thaw cycles can be seen in Fig. 16. In these investigations the great majority of the concretes made with CEM X cements were not able to meet the evaluation criterion of $> 75 \%$ after 28 freeze-thaw cycles that is laid down in the BAW code of practice "Freeze-thaw testing of concrete" [11].

CDF method

The resistance to freeze-thaw with de-icing salt was tested by the CDF method on concretes with a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$, a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and an air content of 4.5 vol. % to 5.5 vol. %. The results are shown in Fig. 17. The scaling values for the concretes lay between 0.4 kg/m^2 and 1.7 kg/m^2 after 28 freeze-thaw cycles. As can be seen from the diagram, the great majority of concretes made with CEM X cements lay below the assessment criterion of 1.5 kg/m^2 after 28 freeze-thaw cycles used for this method [11].

6 Outdoor exposure, service life calculation and analysis of the CO_2 abatement potential

6.1 Outdoor exposure

At the same time as the laboratory investigation of the concretes produced with the plant cements, concrete test pieces were also produced with the plant cements and exposed outdoors under realistic conditions (Table 7). The concrete test pieces were produced

CF-/CIF-Verfahren

Für die Prüfung des Frostwiderstands nach dem CF-/CIF-Verfahren wurden Betone mit einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$ verwendet. Die Abwitterungen der mit CEM X-Zementen hergestellten Betone sind in Bild 15 in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel dargestellt. In den Frostversuchen nach dem CF-Verfahren zeigten die Betone nach 28 Frost-Tau-Wechseln Abwitterungen von $0,06$ bis $0,60 \text{ kg/m}^2$. Das im BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ [11] festgelegte zusätzliche Kriterium für wasserbautypische Betone von maximal $1,0 \text{ kg/m}^2$ nach 28 Frost-Tau-Wechseln wurde von diesen Betonen eingehalten.

Der Verlauf des relativen dynamischen E-Moduls in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel ist dem Bild 16 zu entnehmen. In diesen Untersuchungen konnte der überwiegende Teil der Betone mit CEM X-Zementen das im BAW-Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ [11] festgelegte Bewertungskriterium von $> 75 \%$ nach 28 Frost-Tau-Wechseln nicht einhalten.

CDF-Verfahren

Der Frost-Tausalz-Widerstand wurde an Betonen mit einem Zementgehalt $z = 320 \text{ kg/m}^3$, einem Wasserzementwert $w/z = 0,50$ und einem Luftgehalt von $4,5 \text{ Vol.-%}$ bis $5,5 \text{ Vol.-%}$ nach dem CDF-Verfahren geprüft. Die Ergebnisse sind in Bild 17 dargestellt. Die Abwitterungen der Betone lagen zwischen $0,4 \text{ kg/m}^2$ und $1,7 \text{ kg/m}^2$ nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Wie aus dem Bild hervorgeht, lag der überwiegende Teil der mit CEM X-Zementen hergestellten Betone unterhalb des für dieses Verfahren eingesetzten Bewertungskriteriums von $1,5 \text{ kg/m}^2$ nach 28 Frost-Tau-Wechseln [11].

6 Auslagerungen, Lebensdauerberechnung und Analyse der CO₂-Minderungspotenziale

6.1 Auslagerungen

Zeitlich begleitend zu den Laboruntersuchungen an den mit den Werkzementen hergestellten Betonen wurden kleinformatige Betonprobekörper mit den Werkzementen hergestellt und unter praxisnahen Bedingungen ausgelagert (Tafel 7). Die Betonprobekörper wurden im Labor der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) hergestellt und anschließend den Bedingungen der Expositionsclassen XF1, XF3 und XF4 ausgesetzt. Bild 18 zeigt beispielhaft die Auslagerungsstelle an der Schleuse Hilpoltstein. Diese Auslagerungsversuche werden zeigen, wie sich die Betone in der Praxis über einen langen Prüfzeitraum verhalten. Bei den Auslagerungsversuchen wird insbesondere die Veränderung dau-

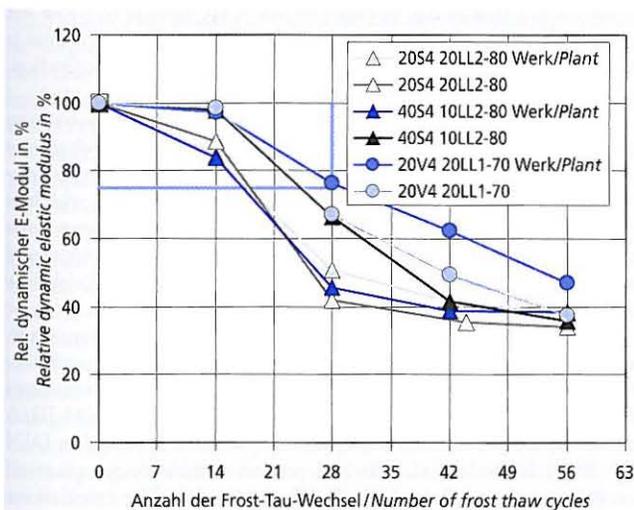


Bild 16: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen im CIF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$)

Figure 16: Relative dynamic elastic modulus of concretes using the CIF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$)

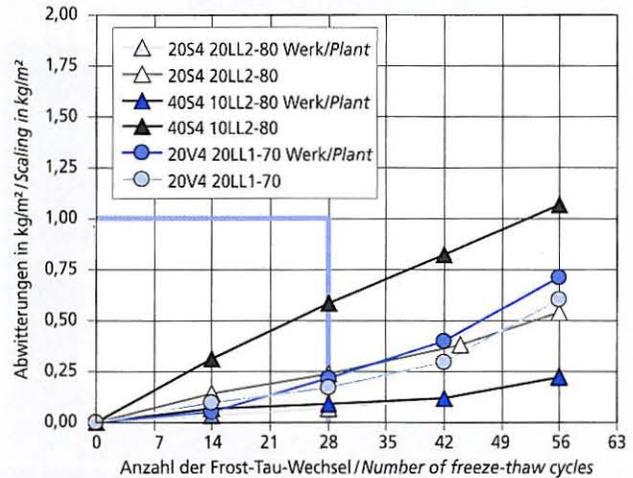


Bild 15: Abwitterungen von Betonen im CF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$)

Figure 15: Scaling of concretes using the CF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$)

in the laboratory of the BAW (Federal Waterways Engineering and Research Institute) and then exposed to the conditions of exposure classes XF1, XF3 and XF4. Fig. 18 shows the outdoor exposure site at the Hilpoltstein lock. These outdoor exposure tests will show how the concretes behave in practice over a long test period. During the outdoor exposure trials particular attention will be paid to the changes in properties that are relevant to the durability over the period of the exposure. The test pieces submitted to outdoor exposure are examined at regular intervals by the Research Institute of the Cement Industry, the BAW and the IBSGS (Schießl-Gehlen-Sodeikat Engineering Office). After the first winter these test pieces did not exhibit any damage. It is intended to continue the investigations until the spring of 2013.

6.2 Calculation of service life

The descriptive requirements specified in the DIN 1045 and DIN EN 206-1 series of standards with respect to minimum con-

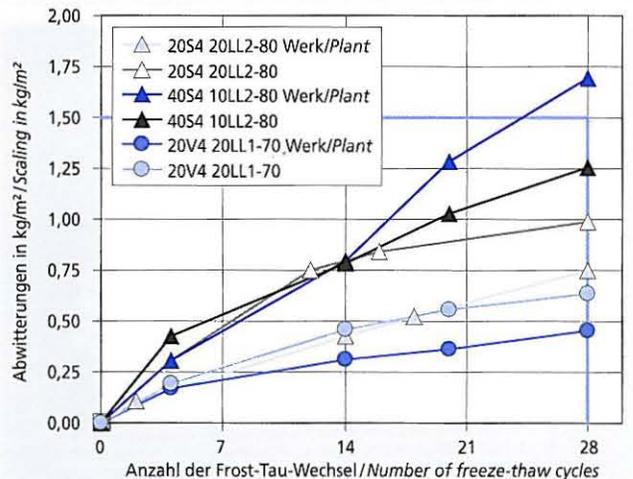


Bild 17: Abwitterungen von Betonen im CDF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel und der Zusammensetzung des Zements ($w/z = 0,50$; $z = 320 \text{ kg/m}^3$; LP = $4,5 \text{ Vol.-%}$ to $5,5 \text{ Vol.-%}$)

Figure 17: Scaling of concretes using the CDF method, in relation to the number of freeze-thaw cycles and the cement composition ($w/c = 0.50$; $c = 320 \text{ kg/m}^3$; air voids 4.5 vol. \% to 5.5 vol. \%)

Tafel 7: Übersicht der ausgelagerten Betone [16]

Table 7: List of the concretes placed in outside storage [16]

Beton/Concrete	w/z-Wert w/c ratio	z in kg/m ³ c in kg/m ³	Expositions-kategorie Exposure class	Bedingungen Conditions	Auslagerungs-ort Location of outdoor exposure site
B2	0,60	300	XF1	mäßige Wassersättigung, ohne Taumittel moderate water saturation, without de-icing agent	Forschungsinstitut der Zementindustrie, Außenlager Dachfläche, Düsseldorf Research Institute of the Cement Industry, outside storage on roof, Düsseldorf
B4	0,50	320	XF3	hohe Wassersättigung, ohne Taumittel high water saturation, without de-icing agent	Sparbeckenwand der Schleuse Hilpoltstein, Wasserwechselbereich Side pond wall of the Hilpoltstein lock, "tidal" zone
B5 mit LP = 4,5 bis 5,5 Vol.-% B5 with 4.5 to 5.5 vol. % air voids	0,50	320	XF4	hohe Wassersättigung, mit Taumittel high water saturation, with de-icing agent	A 95 München, Tunnelausgang bei Farchant A 95 Munich, tunnel exit at Farchant

erhaftigkeitsrelevanter Eigenschaften über die Auslagerungsdauer erfasst. Die Beobachtung der ausgelagerten Probekörper erfolgt in regelmäßigen Zeitabständen durch das Forschungsinstitut der Zementindustrie, die BAW und das Ingenieurbüro Schießl-Gehlen-Sodeikat (IBSGS). Nach dem ersten Winter zeigten die ausgelagerten Probekörper keine Schäden. Die Untersuchungen werden voraussichtlich bis zum Frühjahr 2013 fortgeführt.

6.2 Lebensdauerberechnung

Die in den Normen der Reihe DIN 1045 und DIN EN 206-1 deskriptiv festgelegten Anforderungen hinsichtlich Mindestbetondeckung, maximal zulässiger Wasserzementwert, Mindestzementgehalt und Anforderungen an die Betonausgangsstoffe stellen für die jeweilige Expositions-kategorie eine Mindestnutzungsdauer von 50 Jahren sicher. Diese Anforderungen basieren auf den Erfahrungen, die in der Praxis über Jahrzehnte hinweg gesammelt wurden. Dabei können differenzierte Einwirkungen oder spezielle Randbedingungen der Widerstandsseite nur pauschal berücksichtigt werden, sodass die deskriptiven Anforderungsprofile auf der sicheren Seite liegend weite Bereiche des Spektrums sowohl auf der Einwirkungsseite als auch auf der Materialseite abdecken sollen [17].

Der fib-Model Code „Service Life Design“ (fib-Bulletin 34) [19] enthält Nachweisprinzipien, Modelle und auch Hinweise auf

crete cover, maximum permissible water/cement ratio, minimum cement content and requirements for the concrete constituents ensure a minimum working life of 50 years for the particular exposure class. These requirements are based on decades of practical experience. Distinctive effects or special conditions on the resistance side can only be taken into account on an all-inclusive basis with the result that the descriptive requirement profiles should cover wide ranges of the spectrum lying on the safe side both on the exposure side and on the resistance side [17].

The fib Model Code „Service Life Design“ (fib Bulletin 34) [19] contains verification principles, models and also advice on the input parameters for a fully probabilistic service life design. Applicable fully probabilistic prediction models are currently available in [19] for depassivation of the reinforcement induced by carbonation and chloride. This prediction model can be used for estimating the consequences of differing material resistances to external ambient effects on the long-term behaviour of the concrete (durability of the concrete structural building components) with specific assumptions. This takes account of the introductory phases of the harmful mechanisms that lead to reinforcement corrosion; these introductory phases are not inevitably associated with the actual occurrence of corrosion. According to [17], for example, the slight consequences with respect to the corrosive erosion of the reinforcement after depassivation that occur in exposure XC3 are similar to those for exposure XC1, dry. The moisture taken over the entire service life is too low to be able to cause significant corrosion after depassivation. Further background information can be found in [18].

The risks of exceeding the boundary condition „depassivation of the reinforcement“ associated with these harmful mechanisms can therefore be determined by fully probabilistic reliability analysis. The reliability is described by the reliability index β , which is linked with certain occurrence probabilities. The calculations were carried out here on the basis of the experimentally determined carbonation resistance (see Sections 4.3.3 and 5.3.3) and chloride migration coefficients (see Sections 4.3.4 and 5.3.4).

In order to be able to classify the results of the reliability analyses for concretes made with the new cements being examined here they were compared with the calculated reliabilities of concretes that had been produced with CEM I, CEM II/B-S or CEM III/A and CEM III/B cements. Concrete compositions specified in DIN EN 206-1/DIN 1045-1 that had proved suitable under practical conditions were used the basis for the evaluation. The calculations were carried out for the exposure classes XC3 (carbonation, moderate moisture) and XS2/XD2 (chloride, wet, occasionally dry or under water) by the IBSGS [20]. The results agree with the results of the calculations by the Research Institute.

Fig. 19 shows the reliability index β in relation to the age of the concrete as a result of the service life calculation for exposure



Bild 18: Auslagerungsstelle für die Betone B4 ($w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$) an der Schleuse Hilpoltstein [16] bei hoher Wassersättigung ohne Taumittel

Figure 18: Outdoor exposure site for the B4 concretes ($w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$) at the Hilpoltstein lock [16] with high water saturation without de-icing agent

Eingangsparameter für eine vollprobabilistische Lebensdauerbestimmung. Anwendbare vollprobabilistische Vorhersagemodelle sind in [19] derzeit für die carbonatisierungs- und chloridinduzierte Depassivierung der Bewehrung vorhanden. Mit diesen Vorhersagemodellen können die Konsequenzen veränderlicher Materialwiderstände gegen äußere Umwelteinflüsse auf das Langzeitverhalten des Betons (Dauerhaftigkeit der Betonbauteile) unter bestimmten Annahmen abgeschätzt werden. Dabei werden die Einleitungsphasen dieser zu einer Bewehrungskorrosion führenden Schädigungsmechanismen betrachtet, ein tatsächlicher Eintritt der Korrosion ist mit diesen Einleitungsphasen noch nicht zwangsläufig verbunden. So sind nach [17] z.B. in der Exposition XC3 nach Depassivierung ähnlich geringe Konsequenzen hinsichtlich des Korrosionsabtrags der Bewehrung gegeben wie in der Exposition XC1, trocken. Die Feuchtigkeit über die gesamte Lebensdauer betrachtet ist zu gering, um nach einer Depassivierung signifikante Korrosion verursachen zu können. Weitere Hintergrundinformationen enthält z.B. [18].

Die mit den genannten Schädigungsmechanismen verbundenen Risiken zur Überschreitung des Grenzzustands „Depassivierung der Bewehrung“ können entsprechend durch vollprobabilistische Zuverlässigkeitsanalysen ermittelt werden. Die Zuverlässigkeit wird über den so genannten Zuverlässigkeitsindex β beschrieben, der mit bestimmten Eintrittswahrscheinlichkeiten verknüpft ist. Die Berechnungen wurden hier, aufbauend auf die experimentelle Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands (siehe Abschnitte 4.3.3 und 5.3.3) sowie des Chloridmigrationskoeffizienten (siehe Abschnitte 4.3.4 und 5.3.4) durchgeführt.

Um die Ergebnisse der Zuverlässigkeitsanalysen für Betone mit den hier im Fokus stehenden neuen Zementen einordnen zu können, wurden sie mit den berechneten Zuverlässigkeiten von Betonen verglichen, die mit CEM I, CEM II/B-S bzw. CEM III/A und CEM III/B hergestellt wurden. Als Bewertungshintergrund wurden damit Betonzusammensetzungen nach DIN EN 206-1/ DIN 1045-1 mit Praxisbewehrung herangezogen. Die Berechnungen wurden für die Expositionsklassen XC3 (Carbonatisierung, mäßige Feuchte) und XS2/XD2 (Chloride, nass, selten trocken bzw. unter Wasser) vom IBSGS durchgeführt [20]. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Berechnungsergebnissen des Forschungsinstituts.

Bild 19 zeigt den Zuverlässigkeitsindex β in Abhängigkeit vom Betonalter als Ergebnis der Lebensdauerberechnung für die Expositionsklasse XC3. Die der Berechnung zugrunde liegenden Carbonatisierungswiderstände wurden für die Grenzzusammensetzung für diese Expositionsklasse nach DIN 1045-2, d.h. $w/z = 0,65$ bei einem Mindestzementgehalt von 260 kg/m^3 auf Grundlage der Ergebnisse der Schnellcarbonatisierung (Abschnitte 4.3.3 und 5.3.3) nach [15] ermittelt. Die weiteren der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen entsprechen den Eingangsparametern der Dauerhaftigkeitsberechnung für die Expositionsklasse XC4 in [18], Tabelle 1, mit folgenden Ausnahmen: Betondeckung $d_c = 35 \text{ cm}$, Schlagregenwahrscheinlichkeit $p_{SR} = 0$.

Das Ergebnis zeigt, dass sich die Betone mit den hier untersuchten Zementen alle im Bereich zwischen dem Zuverlässigkeitsindex für Betone mit CEM I und Betonen mit CEM III/A einordnen. Von daher muss keine Beeinträchtigung der Dauerhaftigkeit von Betonen beim Einsatz der hier untersuchten Zemente im Vergleich zu den Zementen befürchtet werden, die aufgrund der mit ihnen bestehenden positiven Praxiserfahrungen in der Norm für diese Expositionsklasse zugelassen sind.

Weitere Zuverlässigkeitsanalysen wurden für den Fall der chloridinduzierten Bewehrungskorrosion durchgeführt. Auch hier wurde der Zuverlässigkeitsindex β in Abhängigkeit vom Betonalter berechnet, wobei wiederum lediglich die Einleitungsphase der Schädigung, aber nicht eine tatsächliche einsetzende Bewehrungskorrosion betrachtet wurde. Die Eingangsparameter wurden u.a. aufgrund der experimentellen Bestimmung des Chloridmigrationskoeffizienten sowie der Abschätzungen für den Alterungsexponent und der Chloridabsorption auf der Basis vorliegender Erfahrungswerte festgelegt. Dabei wird die Abschätzung des Alterungsexponenten durch die experimentelle Bestimmung der Abhängigkeit des Chloridmigrationskoeffizienten vom Betonalter unterstützt.

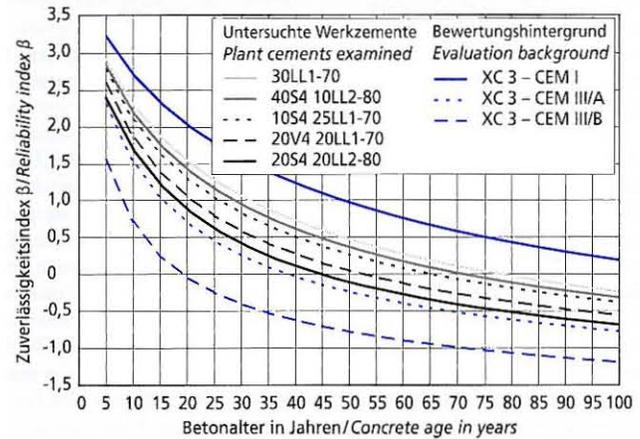


Bild 19: Zuverlässigkeit gegenüber Depassivierung der Bewehrung bezüglich der Exposition XC3 für die untersuchten Betone mit Werkzementen vor dem Bewertungshintergrund (Betone mit Zementen CEM I, CEM III/A bzw. CEM III/B) [20]

Figure 19: Reliability with respect to depassivation of the reinforcement during XC3 exposure of the concretes under investigation made with plant cements as part of the evaluation (concretes made with CEM I, CEM III/A and CEM III/B cements) [20]

class XC3. The carbonation resistances on which the calculation is based were determined in accordance with [15] for the limiting composition for this exposure class as defined in DIN 1045-2, i.e. $w/c = 0.65$ with a minimum cement content of 260 kg/m^3 , based on the results of the accelerated carbonation (Sections 4.3.3 and 5.3.3). The other assumptions on which the calculation is based correspond to the input parameters for the durability calculation for exposure class XC4 in [18], Table 1, with the following exceptions: concrete cover $d_c = 35 \text{ mm}$, probability of driving rain $p_{SR} = 0$.

The result shows that the concretes made with the cements being investigated here all fall in the range between the reliability index for concretes made with CEM I and concretes made with CEM III/A. This means that there is no need to fear any adverse effect on the durability of the concretes when using the cements being investigated here compared with the cements that are approved in the standard for this exposure class because of the good results obtained with them in practice.

Other reliability analyses were carried out for chloride-induced reinforcement corrosion. Here again the reliability index β was calculated in relation to the concrete age and once more only the introductory phase of the damage was considered and not the actual occurrence of reinforcement corrosion. The input parameters were set on the basis of existing empirical values based on, among other things, the experimental determination of the chloride migration coefficients and the estimates of the ageing exponent and the chloride absorption. The estimate of the ageing exponents was supported by the experimental determination of the dependence of the chloride migration coefficient on the concrete age.

The other assumptions on which the calculation is based correspond to the input parameters for the durability calculation for exposure class XS3/XD3 in [18], Table 2, with the following exception: depth of the alternative surface concentration $D_x = 0 \text{ mm}$.

Fig. 20 shows the results of the analyses compared with the analyses for concretes made with CEM I, CEM II/B-S and CEM III/B cements. The examination covered the case of exposure class XD2/XS2 with the limiting situation of the maximum permissible water/cement ratio $w/c = 0.50$ and the minimum cement content of 320 kg/m^3 . The diagram makes it clear that the reliabilities of the concretes that were produced using the plant cements being investigated here lie within the range of the cements that were approved in the standard for exposure class XD2/XS2 on the basis of existing experience. This means that again in this case there is no assumption of increased risk of damage due to the use of the cements being investigated here.

Die weiteren der Berechnung zugrunde liegenden Annahmen entsprechen den Eingangsparametern der Dauerhaftigkeitsberechnung für die Expositionsklasse XS3/XD3 in [18], Tabelle 2, mit folgender Ausnahme: Tiefenlage der Ersatzoberflächenkonzentration $D_x = 0$ mm.

Bild 20 zeigt das Ergebnis der Analysen im Vergleich zu den Analysen für Betone mit CEM I, CEM II/B-S und CEM III/B. Betrachtet wurde der Fall der Expositionsklasse XD2/XS2 mit dem Grenzfall des höchstzulässigen Wasserzementwerts $w/z = 0,50$ und dem Mindestzementgehalt von 320 kg/m^3 . Das Bild verdeutlicht, dass sich die Betone, die unter Verwendung der hier untersuchten Werkzemente hergestellt wurden, in ihrer Zuverlässigkeit in der Bandbreite der Zemente einordnen, die aufgrund der bestehenden Erfahrungen in der Norm für die Expositionsklasse XD2/XS2 zugelassen wurden. Von daher kann auch in diesem Fall nicht von einem erhöhten Schadensrisiko aufgrund des Einsatzes der hier untersuchten Zemente ausgegangen werden.

Bei den in den Bildern 19 und 20 dargestellten Bewertungshintergründen (Betonzusammensetzungen nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2) fällt auf, dass die für ein Betonalter von 50 Jahren ermittelten Zuverlässigkeitsindizes zum Teil unterhalb der in [17], Tabelle 1 angegebenen Werte für die betrachteten Expositionsklassen XC3 bzw. XS2/XD2 liegen. Um diesen Sachverhalt einordnen zu können, sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die durchgeführten Berechnungen berücksichtigen die Einleitungsphase bis zur Depassivierung der Bewehrung und sagen nichts aus über die Wahrscheinlichkeit einer tatsächlich einsetzenden Bewehrungskorrosion.
- Die Nachbehandlungsdauer wurde in Anlehnung an [18] durchgängig für alle Betone mit drei Tagen angesetzt. Der sich aus ggf. unterschiedlichen Festigkeitsentwicklungen der Betone nach DIN 1045-3 ergebende variierende Nachbehandlungsbedarf wurde in diesen Berechnungen für die Expositionsklasse XC3 nicht berücksichtigt.
- Die angesetzte relative Luftfeuchte von 76,3 % (Mittelwert) stellt für die Einleitungsphase in der Expositionsklasse XC3 ggf. relativ ungünstige Verhältnisse dar. Für höhere relative Feuchten von über 85 % würden beispielsweise die Zuverlässigkeitsindizes für die hier untersuchten Werkzemente oberhalb der in [17], Tabelle 1 angegebenen Werte liegen.
- Die in den Normen der Reihe DIN 1045 und DIN EN 206-1 deskriptiv festgelegten Anforderungen hinsichtlich Mindestbetondeckung, maximal zulässiger Wasserzementwert, Mindestzementgehalt und Anforderungen an die Betonausgangsstoffe basieren für die jeweilige Expositionsklasse bei einer Mindestnutzungsdauer von 50 Jahren auf den Erfahrungen, die in der Praxis über Jahrzehnte hinweg gesammelt wurden. Das Instrument der (vollprobabilistischen) Dauerhaftigkeitsberechnungen ist bzgl. seiner Verankerung in der Baupraxis noch als relativ jung anzusehen. Derzeit in Teilbereichen bestehende Diskrepanzen zwischen Berechnungsergebnissen und langjährigen Praxiserfahrungen werden ggf. zumindest punktuell eine weitere Zuschärfung der Berechnungsgrundlagen notwendig machen.

6.3 Analyse der CO₂-Minderungspotenziale

Für Zemente, die wegen ihrer technischen Eigenschaften für eine Produktion und eine nachfolgende Markteinführung geeignet erscheinen, wurden beispielhaft die CO₂-Minderungspotenziale analysiert. Dabei wurden aufbauend auf eine Ökobilanz der Zementherstellung nicht nur die im Werk erzielbaren CO₂-Minderungspotenziale einbezogen, sondern auch die in den Vorketten, wie beispielsweise der Stromherstellung, erzielbaren Minderungen von treibhausrelevanten Gasen betrachtet. In die Betrachtung gehen damit die mit der Änderung des Klinkergehalts einhergehenden Veränderungen in den Emissionen beim Klinkerbrennen, bei der Bereitstellung der Roh- und Brennstoffe sowie des Stroms für Rohmühle und Klinkerbrand ein. Darüber hinaus werden die bei der Zementherstellung bestehenden Änderungen z.B. bei der Strombereitstellung für die Zementmahlung, aber auch bei Bereitstellung anderer Zementbestandteile berücksichtigt.

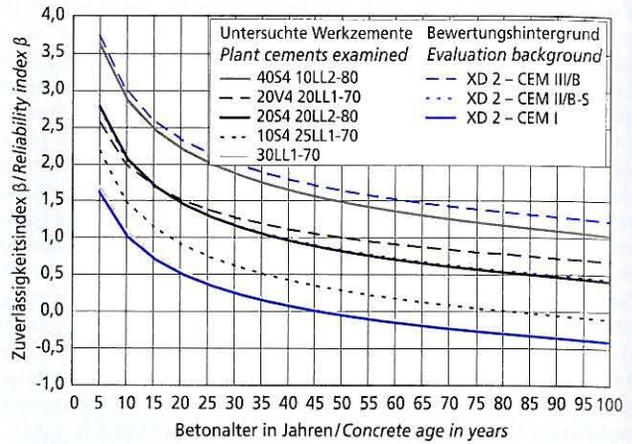


Bild 20: Zuverlässigkeit gegenüber Depassivierung der Bewehrung bezüglich der Exposition XD2/XS2 für die untersuchten Betone mit Werkzementen vor dem Bewertungshintergrund (Betone mit Zementen CEM I, CEM II/B-S bzw. CEM III/B) [20]

Figure 20: Reliability with respect to depassivation of the reinforcement during XD2/XS2 exposure of the concretes under investigation made with plant cements as part of the evaluation (concretes made with CEM I, CEM II/B-S and CEM III/B cements) [20]

In the evaluation backgrounds shown in Figs. 19 and 20 (concrete compositions as specified in DIN EN 206-1/DIN 1045-2) it is clear that in some cases the reliability indices determined for a concrete age of 50 years lie below the values given in [17], Table 1, for the exposure classes XC3 or XS2/XD2. In order to be able to classify this situation it is necessary to take the following aspects into account:

- The calculations that were carried out considered the introductory phase up to depassivation of the reinforcement and said nothing about the probability of the actual occurrence of reinforcement corrosion.
- The curing time was set universally at three days for all concretes on the basis of [18]. The varying curing requirement arising from the sometimes differing strength developments of the concretes as specified in DIN 1045-3 was not taken into account in these calculations for exposure class XC3.
- The relative air humidity applied of 76.3 % (average value) represents relatively unfavourable conditions for the introductory phase in exposure class XC3. For higher relative humidities of over 85 %, for example, the reliability indices for the plant cements being investigated here would lie above the values given in [17], Table 1.
- The requirements with respect to minimum concrete cover, maximum permissible water/cement ratio and minimum cement content that are stipulated descriptively in the DIN 1045 and DIN EN 206-1 series of standards and the requirements for the concrete constituents for a minimum service life of 50 years for the particular exposure class are based on the practical experience accumulated over decades. The instrument of (fully probabilistic) durability calculations is still to be regarded as relatively young with respect to its integration into building practice. The discrepancies that currently exist in certain areas between the results of the calculations and many years of practical experience will possibly, at least in certain points, make it necessary to further tighten the basis of the calculations.

6.3 Analysis of the CO₂ abatement potential

By way of example the CO₂ abatement potential has been analyzed for cements that, because of their engineering properties, appear suitable for production and subsequent marketing. Based on an calculations by means of Live Cycle Assessment for cement production this incorporates not only the CO₂ abatement profile that can be achieved in the plant but also the abatement of greenhouse gases that can be achieved in the upstream processes, such as power generation. This means that the examination includes the changes in the emissions

So wurden im Vergleich zwischen einem Portlandzement CEM I 42,5 N und einem Versuchszement, hier einem CEM II/B-LL 42,5 R entsprechenden Portlandkalksteinzement mit 30 M.-% Kalkstein, der jeweils mit der Herstellung verbundene Beitrag zum Treibhauseffekt in CO₂-Äquivalenten pro Tonne Zement berechnet. Dabei wurden ausgehend von einer typischen Bereitstellung der Zementbestandteile die Zusammensetzung und die Herstellung der Zemente am jeweiligen konkreten Werkstandort betrachtet. Im Vergleich zum Portlandzement weist der o.g. Versuchszement eine Minderung von Treibhausgasemissionen von rund 0,22 t CO₂-Äquivalent pro Tonne Zement aus, was im Vergleich einer Reduzierung von 27 % entspricht. Dieses Ergebnis wird im Wesentlichen durch die Verminderung von CO₂-Emissionen bei der Entsäuerung (62 %) sowie bei der Verbrennung der beim Klinkerbrand benötigten Energieträger (32 %) bewirkt. Geringe zusätzliche Minderungsbeiträge entstehen durch die Verminderung der Transporte, durch einen etwas geringeren Stromverbrauch sowie bei den Brennstoffvorketten.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei einem Vergleich zwischen einem CEM II/B-S 42,5 N und dem als möglichen Ersatz betrachteten Versuchszement mit 40 M.-% Hüttensand und 10 M.-% Kalkstein, der zu den CEM X-Zementen zählt. Auch hier kann mit ebenfalls rund 0,22 t CO₂-Äquivalent eine entsprechend große Minderung erzielt werden, wobei diese wiederum fast ausschließlich auf der verringerten CO₂-Emission in der Entsäuerung des Kalksteins sowie bei der Einsparung der im Klinkerbrand benötigten Brennstoffe beruht.

Insgesamt könnten so durch eine erfolgreiche Markteinführung der entsprechenden Zemente signifikante CO₂-Minderungspotenziale realisiert werden. Inwieweit dies im Einzelfall möglich ist, hängt von der Akzeptanz im Markt und von der Verfügbarkeit der eingesetzten Stoffe ab. Zudem ist zu berücksichtigen, dass diese Beispiele nicht ohne Weiteres verallgemeinert werden können. Vielmehr sind bei der Entwicklung und Einführung solcher Zemente die Gegebenheiten am jeweiligen Standort zu berücksichtigen.

7 Zusammenfassung

Zu allen Zeiten wurden auf der Basis der regional verfügbaren Rohstoffe leistungsfähige Zemente für eine sichere Betonbauweise hergestellt. Insofern hat die Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen eine lange und erfolgreiche Tradition. Aufgrund der stetig steigenden Anforderungen an den Umweltschutz kommt heute der Herstellung und Verwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen wegen ihrer ökologischen Vorteile eine immer größere Bedeutung zu. Die Zementhersteller haben ihre Herstellprozesse im Hinblick auf Rohstoff- und Energieeinsatz in den vergangenen Jahren fortlaufend optimiert.

Aus dem Ziel, diesen Weg konsequent weiter zu beschreiten, erwächst auch die Frage nach Zementarten, die bisher nur einzeln hergestellt und angewendet werden. Dies betrifft auch Zementarten, die in der europäischen Zementnorm DIN EN 197-1 bisher gar nicht enthalten sind, auch wenn ihre Zusammensetzung sich nicht zwangsläufig deutlich von den Zementen der DIN EN 197-1 unterscheidet. Mit Untersuchungen zu solchen Zementzusammensetzungen befasste sich die Forschungsarbeit mit dem Titel „Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen“. Die Arbeit wurde im Rahmen der Fördermaßnahme „klimazwei – Forschung für den Klimaschutz und Schutz vor Klimawirkungen“ (www.klimazwei.de) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) durchgeführt. Im Fokus der Untersuchungen standen neben Portlandkalksteinzementen mit bis zu 35 M.-% Kalkstein Zemente mit 10 M.-% bis 25 M.-% Kalkstein in Kombination mit Hüttensand bzw. Steinkohlenflugasche. Die mit diesen Zementen hergestellten Betone wurden auf ihre Leistungsmerkmale (z.B. Druckfestigkeit, Dauerhaftigkeit) labortechnisch untersucht.

Aufbauend auf einer großen Anzahl von Untersuchungen an labortechnisch hergestellten Zementen wurden auch großtechnisch hergestellte Zemente in das Forschungsprogramm einbezogen. Diese in der großtechnischen Herstellung produzierten Werkzemente liegen sowohl bzgl. Carbonatisierungswiderstand als auch im Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden der mit

during clinker burning, during the preparation of the raw materials and fuels and in the electricity used for the raw mill and for clinker burning that are associated with the change in clinker content. The changes that occur during cement production, e.g. in the provision of electric power for cement grinding but also in the provision of other cement constituents, are also taken into account.

In the comparison between a CEM I 42,5 N Portland cement and a test cement, in this case a Portland-limestone cement containing 30 mass % limestone corresponding to a CEM II/B-LL 42,5 R cement, for example, the contribution to the greenhouse effect that is always associated with the production was calculated in CO₂ equivalents per tonne of cement. The composition and production of the cements at each specific plant location were considered on the basis of a typical supply of the cement constituents. In the comparison with Portland cement the above-mentioned test cement exhibited an abatement of the greenhouse gas emissions of about 0.22 t CO₂ equivalent per tonne of cement, which corresponds to a reduction of 27 %. This result is obtained essentially by the abatement of the CO₂ emissions during the calcination (62 %) and during the combustion of the fuels needed for burning the clinker (32 %). Small additional contributions to the abatement arise through the reduction in transport, through a somewhat lower power consumption and in the upstream processes involving the fuels.

A similar picture also emerges in a comparison between a CEM II/B-S 42,5 N cement and the test cement containing 40 mass % granulated blastfurnace slag and 10 mass % limestone, which was considered as a possible replacement and counts as a CEM X cement. Here again, a correspondingly large abatement of about 0.22 t CO₂ equivalent can be achieved, and this in turn is again based almost entirely on the reduced CO₂ emissions during the calcination of the limestone and on the saving in fuels needed for burning the clinker.

In general, a significant CO₂ abatement potential could be achieved in this way by successful marketing of the corresponding cements. The extent to which this is possible in individual cases depends on the acceptance by the market and on the availability of the materials used. It has to be borne in mind that these examples are not directly applicable in all areas. It is also necessary to take the factors at the particular location into account during the development and introduction of such cements.

7 Summary

Regionally available raw materials have always been used to produce effective cements for safe concrete construction. Hence, the use of cements with several main constituents has a long and successful tradition. The constantly rising demands for environmental protection mean that the production and use of cements with several main constituents is now becoming increasingly important because of their ecological advantages. Over the past years the cement producers have progressively optimized their production processes with respect to the use of raw materials and energy.

Systematic progression along this path has also raised the question of types of cement that so far have only been produced and used in isolated cases. This also applies to types of cement that are not contained in the European cement standard DIN EN 197-1 even though their compositions do not necessarily differ significantly from the cements in DIN EN 197-1. These cement compositions were examined in the research work entitled “Ecologically and technically optimized cements with several main constituents”. The work was carried out as part of the programme entitled “klimazwei – Research for climate protection and protection from climatic effects” (www.klimazwei.de) supported by the Federal Ministry for Education and Research. The investigations focused not only on Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone but also on cements containing 10 mass % to 25 mass % limestone combined with granulated blastfurnace slag or siliceous fly ash. The performance characteristics (e.g. compressive strength, durability) of the concretes produced with these cements were examined in the laboratory.

After a large number of investigations had been carried out on cements produced in the laboratory the research programme was extended to include cements produced on an industrial scale. These

ihnen hergestellten Betone im Bereich der für die entsprechenden Expositionsklassen durch die Norm zugelassenen Zemente. Die nach der bzw. in Anlehnung an die Zementnorm DIN EN 197-1 als CEM II einzustufenden Werkzemente sind auch in ihrem Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand nach allen angewandten Prüfverfahren als geeignet einzustufen. Die CEM X-Werkzemente weisen hinsichtlich des Frostwiderstands im Wesentlichen im CIF-Test noch ungenügende Ergebnisse auf, denen auch im Hinblick auf das Prüfverfahren noch weiter nachgegangen wird. Bisher ist unklar, in welchem Umfang die Verringerung des im Labor während des CIF-Tests ermittelten relativen E-Moduls als Maß für den zu erwartenden Schaden unter Praxisbedingungen in der Expositionsklasse XF3 verwendet werden kann [21].

Die im Projekt ermittelten Ergebnisse zur Dauerhaftigkeit der Betone bilden eine wesentliche Basis für die Anwendung bzw. Weiterentwicklung dieser Zemente. Die Erfolgsaussichten, diese technisch-wissenschaftlichen Ergebnisse großtechnisch nutzen und praxisnah anwenden zu können, erscheinen im Hinblick auf die hüttenand- und steinkohlenflugaschehaltigen CEM II-Zemente, insbesondere aber auch für die kalksteinhaltigen Zemente (z.B. CEM II/B-LL) sehr gut. Einige der hier untersuchten Zemente stellten sich bereits als prinzipiell technisch geeignet heraus. Im Falle der CEM X-Zemente mit Zusammensetzungen außerhalb der DIN EN 197-1 konnten die erforderlichen Nachweise der Eignung bereits in Teilen erbracht werden. Zum Teil besteht weiterer Optimierungs- bzw. Entwicklungsbedarf. Die hier dargestellten Ergebnisse können daher nicht verallgemeinert werden. Sie können aber als Grundlage für weitere Entwicklungsarbeiten genutzt werden, durch die standortbezogen ggf. signifikante CO₂-Minderungspotenziale erschlossen werden können.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Fördermaßnahme „klimazwei – Forschung für den Klimaschutz und Schutz vor Klimawirkungen“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung durchgeführt (Förderkennzeichen 01LK0502). Die Autoren bedanken sich für die Förderung des Forschungsvorhabens. Ferner wird der Spenner Zement GmbH & Co. KG, der HeidelbergCement AG, der Bundesanstalt für Wasserbau sowie dem Ingenieurbüro Schießl-Gehlen-Sodeikat für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der in diesem Projekt durchgeführten Labor- und Betriebsversuche sowie bei der Auswertung der zahlreichen Untersuchungen an Zementen und Betonen gedankt.

Literatur / Literature

- [1] VDZ Activity Report 2007-2009, Düsseldorf 2009
- [2] CEM II- und CEM III/A-Zemente im Betonbau – Nachhaltige Lösungen für das Bauen mit Beton, Herausgeber: Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Düsseldorf 2008
- [3] Schlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben „Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen“, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf 2009
- [4] Mahammadzadeh, M.; Biebler, H.; Bardt, H.: Klimaschutz und Anpassung an die Klimafolgen – Strategien, Maßnahmen und Anwendungsbeispiele, Köln 2009
- [5] 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
- [6] Bunke, N.: Prüfung von Beton – Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton Nr. 422, Beuth Verlag, Berlin 1991
- [7] Tang, L.: Chloride Transport in Concrete – Measurement and Prediction. Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg 1996
- [8] DIN CEN/TS 12390-9:2006-08, Prüfung von Festbeton, Teil 9: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand, Abwitterung
- [9] 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
- [10] Setzer, M. J.; Fagerlund, G.; Janssen, D. J.: CDF-Test – Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstands von Beton – Prüfung mit Taumittel-Lösung (CDF) – RILEM Recommendation. Betonwerk und Fertigteil-Technik 63 (1997) H. 4, S. 100–106
- [11] Bundesanstalt für Wasserbau (BAW): Merkblatt „Frostprüfung von Beton“ – Ausgabe Juli 2004

industrially produced plant cements lie within the range of the cements authorized by the standard for the corresponding exposure classes with respect to the resistance of the concretes produced from them to both carbonation and penetration by chlorides. The plant cements classified as CEM II cements in accordance with, or based on, the cement standard DIN EN 197-1 can also be classified as suitable in accordance with all the test methods used with respect to resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt. There are still insufficient results for the freeze-thaw resistance of CEM X plant cements by the CIF test. This will be investigated further, including with respect to the test method. For the time being, it remains unclear to which extent the reduction in the relative modulus of elasticity measured in the laboratory in the CIF test can be used as a measure for the damage to be expected under real-life conditions in exposure class XF 3 [21].

The results determined during the project that relate to the durability of the concretes form an important basis for the application and further development of these cements. The prospects for utilizing these technical and scientific results on an industrial scale and including them in current practice appear to be very good not only with respect to the CEM II cements containing granulated blastfurnace slag and siliceous fly ash but also, and in particular, for the cements containing limestone (e.g. CEM II/B-LL cements). Some of the cements investigated here have already turned out to be suitable in principle for industrial use. The necessary proof of suitability has already been produced in some cases for CEM X cements with compositions outside DIN EN 197-1 but in other cases there is a need for further optimization and development work. This means that the results shown here cannot be applied to all areas. However, they can be used as the basis for further development work through which, depending on the location, it could be possible to exploit significant potential for CO₂ abatement.

Acknowledgement

This work was carried out as part of the programme entitled “klimazwei – Research for climate protection and protection from climatic effects” supported by the Federal Ministry for Education and Research (support code 01LK0502). The authors are grateful for the sponsorship of the research project. They would also like to thank Spenner Zement GmbH & Co. KG, HeidelbergCement AG, the Federal Waterways Engineering and Research Institute and the Schießl-Gehlen-Sodeikat Engineering Office for their support in the planning and implementation of the laboratory and plant tests carried out in this project and in the evaluation of the numerous investigations on cements and concretes.

- [12] Stark, J.; Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. Schriften 100, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, Weimar 1995
- [13] Manns, W.; Thielen, G.; Laskowski, C.: Bewertung der Ergebnisse von Prüfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalkzementen. beton 48 (1998) H. 2, S. 779–784
- [14] Ludwig, H.-M.: Entwicklung und Einführung von CEM II-M-Zementen. Tagungsband der 15. Internationalen Baustofftagung (ibusil), Band 2, S. 2–1415
- [15] 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
- [16] Bundesanstalt für Wasserbau: ÖkotopZement – Auslagerungsversuche, Anlage 1 zum Zwischenbericht 2008
- [17] Positionspapier des DAfStb zur Umsetzung von EN 206-1, Anhang J. Beton- und Stahlbetonbau 103 (2008), H. 12, S. 840–851
- [18] Gehlen, C.; Schießl, P.; Schießl-Pecka, A.: Hintergrundinformationen zum Positionspapier des DAfStb zur Umsetzung des Konzeptes von leistungsbezogenen Entwurfsverfahren unter Berücksichtigung von DIN EN 206-1, Anhang J, für dauerhaftigkeitsrelevante Problemstellungen. Beton- und Stahlbetonbau 103 (2008) H. 12, S. 840–851
- [19] fib Bulletin 34: Model Code for Service Life Design. Model Code prepared by fib Task Group 5.6, February 2006, 110 Seiten
- [20] Ingenieurbüro Schießl-Gehlen-Sodeikat GmbH: Zwischenbericht 05/016/1.2.1 „Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen: Eingangsvariablen in die Lebensdauerbemessung für Betone mit optimierten Zementen“, Juli 2009, 16 Seiten
- [21] Müller, H.S.; Guse, U.: Übertragbarkeit von Frost-Laborprüfungen auf Praxisverhältnisse – Zusammenfassung des DAFSTb-Verbundforschungsvorhabens [Transferability of laboratory freeze-thaw tests to practical conditions – Summary of the DAfStb collaborative research project]. beton 59 (2009) No. 12, pp. 564–569.