

Christoph Müller, Sebastian Palm, Düsseldorf, Carl-Alexander Graubner, Tilo Proske, Stefan Hainer, Moien Rezvani, Darmstadt, Winfried Neufert, Ines Reuken, Erwitte

Zemente mit hohen Kalksteingehalten – Dauerhaftigkeit und praktische Umsetzbarkeit

Cements with a high limestone content – durability and practicability

Inhaltsübersicht

Ziel des dargestellten Forschungsvorhabens war die labor- und werkseitige Herstellung und Prüfung von Zementen mit Kalksteingehalten jenseits der in DIN EN 197-1 beschriebenen Maximalgehalte. Es wurden Kalksteingehalte zwischen 30 M.-% und 70 M.-%, bezogen auf den sulfatträgerhaltigen Zement, verwendet. Die Auswirkung der Klinkerreduzierung im Zement in Abhängigkeit der Eigenschaften des Kalksteins als weiterem Hauptbestandteil auf die Festigkeitsentwicklung und die Dauerhaftigkeit von Beton wurde untersucht. Im Zentrum stand die Frage, inwieweit den Auswirkungen der Klinkersubstitution im Zement durch Optimierung der Korngrößen- und Komponentenverteilung sowie der Anpassung der Betontechnologie unter Laborbedingungen und unter praxisnahen Bedingungen begegnet werden kann.

Zusammenfassend kann zum jetzigen Zeitpunkt festgestellt werden, dass für die Herstellung und Verwendung kalksteinreicher Zemente (bis 50 M.-% LL) anspruchsvolle verfahrenstechnische Maßnahmen im Zementwerk und ebenso anspruchsvolle beton-technologische Maßnahmen (wasserarmer Beton mit entsprechenden Zusatzmitteldosierungen) in der Betonherstellung erforderlich wären. Werden diese Maßnahmen unter Praxisbedingungen beherrscht, können zulassungsfähige Dauerhaftigkeitskennwerte am Beton erzielt werden. Die Robustheit derartiger Systeme im Baubetrieb bedarf einer weiteren Absicherung. Kriechen und Schwinden solcher Betone müssen weiter untersucht werden. Der Einfluss der Kalksteinqualität auf das Ergebnis von Frostversuchen bedarf ebenfalls einer weiteren Absicherung.

Durch die effiziente Ausnutzung des Portlandzementklinkers in Zementen mit hohen Kalksteingehalten könnten die Werte einer Ökobilanz verbessert werden. In der Bilanzierung von Betonen mit niedrigeren Wasserzementwerten mit den kalksteinreichen Zementen liegt das Treibhauspotenzial bei gleicher Leistungsfähigkeit (Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit im Labor) rd. 25 % unter dem Treibhauspotenzial eines Betons mit CEM II/A-LL bzw. dem Durchschnittszement der VDZ-EPD.

1 Einleitung

Die Zementindustrie setzt weltweit ca. 5 % der vom Menschen verursachten Kohlendioxidemissionen frei. Ein Weg, den CO₂-Ausstoß bei der Herstellung von Zement und Beton zu begrenzen, wird in der zunehmenden Herstellung und Anwendung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen gesehen. Mit der effizienten Nutzung des Portlandzementklinkers im Zement sinken die Gesamtemissionen von CO₂ pro Tonne Zement. Ein Problem besteht darin, dass die reaktiven Hauptbestandteile Hütensand und Steinkohlenflugasche nur in begrenztem Maße vorhanden sind und bereits jetzt in Deutschland praktisch eine vollständige Verwertung dieser Stoffe erfolgt. Daher wäre auf dem Wege der Erhöhung des Anteils an CEM III, bzw. an CEM II-S und CEM II-V Zementen zukünftig keine weitere signifikante Verbesserung der Umweltwirkung einer Tonne Zement bzw. eines Kubikmeters Beton mehr möglich. Kalkstein kann dagegen sowohl in nahezu beliebiger Menge als auch kostengünstig bereitge-

Abstract

The aim of this research project was to produce and test, both in the laboratory and in the plant, cements containing levels of limestone beyond the maximum levels described in DIN EN 197-1. Limestone levels between 30 mass % and 70 mass %, relative to the cement including the sulfate agent, were used. The effect of reducing the clinker in the cement on the strength development and durability of the concrete was examined in relation to the properties of the limestone used as a further main constituent. The investigation focused on the extent to which the effect of replacing the clinker in the cement can be countered by optimizing the particle size and component distributions and adapting the concrete technology under laboratory and practical conditions.

At the moment the situation can be summarized by stating that sophisticated process engineering measures in the cement plant and equally sophisticated concrete technology measures (low-water concrete with appropriate addition levels of admixtures) in the concrete production would be necessary for the production and use of high-limestone cements (up to 50 mass % LL). If these measures can be implemented under practical conditions then it will be possible for the concrete to achieve durability parameters that can meet the approval requirements. The robustness of these systems in construction work requires further verification. The creep and shrinkage of such concretes must be investigated in greater depth and the influence of the limestone quality on the results of freeze-thaw tests also requires further verification.

The ecological balance values could be further improved by efficient utilization of the Portland cement clinker in cements containing high levels of limestone. In the balances drawn up for concretes with fairly low water/cement ratios using high-limestone cements the global warming potential for the same effectiveness (compressive strength and durability in the laboratory) is about 25 % lower than the global warming potential of a concrete made with CEM II/A-LL cement or with the average cement from the VDZ-EPD.

1 Introduction

The cement industry throughout the world releases about 5 % of the carbon dioxide emissions caused by man. One way of limiting the discharge of CO₂ during the production of cement and concrete lies in the increasing production and use of cements containing several main constituents. The total emission of CO₂ per tonne of cement falls with efficient utilization of the Portland cement clinker in the cement. One problem is that two of the reactive main constituents, namely granulated blastfurnace slag and fly ash from bituminous coal, are only available in limited quantities and in Germany these materials are already practically fully utilized. It would therefore not be possible to make any further significant improvement in the environmental impact of a tonne of cement or a cubic metre of concrete in future by raising the proportion of CEM III or of CEM II-S and CEM II-V cements. Limestone, on the other hand, is available inexpensively and in nearly any quantity required. However, it is an inert ma-

Tafel 1: Charakterisierung der Kalksteine aus den Provenienzen 1 bis 3
 Table 1: Characterization of the limestone from provenances 1 to 3

	LL1	LL2	LL3-1	LL3-2	LL3-3
CaCO ₃ -Gehalt in M.-% CaCO ₃ content in mass %	98	88	75	75	75
TOC in M.-% / mass %	0,02	0,05	0,1	0,1	0,1
Methylenblauwert in g/100g Methylene blue value in g/100 g	0,03	0,50	0,60	0,40	0,40
Feinheit nach Blaine in cm ² /g Blaine fineness in cm ² /g	4200	4200	8000	5000	2700
RRSB Steigungsmaß n RRSB slope n	0,8	0,9	0,7	0,7	0,6
RRSB Lageparameter d' in µm RRSB position parameter d' in µm	20	20	10	25	40

stellt werden. Allerdings handelt es sich um ein Inertmaterial. Eine deutliche Erhöhung seines Anteils im Zement ist entsprechend aufgrund der normativ festgelegten Randbedingungen verbunden mit dem derzeit unzureichenden Kenntnisstand nicht ohne weiteres möglich. Zudem muss ggf. nach der Kalksteinqualität differenziert werden.

Die grundlegende Idee des Forschungsvorhabens war die Übertragung der Erkenntnisse aus dem Bereich der hochfesten und ultrahochfesten Betone auf übliche Konstruktionsbetone. Dabei wurde durch eine Modifikation der derzeit gängigen betontechnologischen Randbedingungen, insbesondere durch die Verringerung des Wasserzementwerts, das Verhältnis von Klinker zu Kalkstein im Zement weiter reduziert.

2 Versuche und Ergebnisse
2.1 Zemente und Zementhauptbestandteile

Es wurden je ein CEM I 42,5 N, CEM I 52,5 R, CEM II/A-LL 32,5 R und CEM II/B-LL 32,5 R als Referenzzement verwendet. Die Prüfzemente wurden durch getrennte Mahlung und anschließendes Mischen eines CEM I 52,5 R und verschiedenen Kalksteinqualitäten (Tafel 1) hergestellt. Für die Mörtelversuche erfolgte das Mischen der Komponenten im Labor. Für die Betonversuche wurden werkseitig produzierte Zemente verwendet. Da sich in der Gesamtschau der Versuche gezeigt hat, dass 50 M.-% Kalk-

steinmaterial. This means that its proportion in cement cannot readily be increased significantly because of the conditions specified in the standards combined with the current lack of knowledge. It may also be necessary to differentiate between different grades of limestone.

The basic idea of the research project was to transfer the findings from the field of high-strength and ultra-high-strength concretes to normal structural concrete. The ratio of clinker to limestone in the cement was further reduced by modifying the current concrete technology constraints, in particular by reducing the water/cement ratio.

2 Trials and results
2.1 Cements and cement main constituents

CEM I 42,5 N, CEM I 52,5 R, CEM II/A-LL 32,5 R und CEM II/B-LL 32,5 R cements were used as reference cements. The test cements were produced by separate grinding and subsequent mixing of a CEM I 52,5 R cement and various grades of limestone (Table 1). For the mortar trials the components were mixed in the laboratory but cements produced in the plant were used for the concrete trials. In the overview of the trials it became apparent that 50 mass % limestone in the cement represents a critical limit up to which it is still possible, by using appropriate sophisticated concrete technology, to produce durable concretes in the laboratory, so the results obtained with this limestone content are

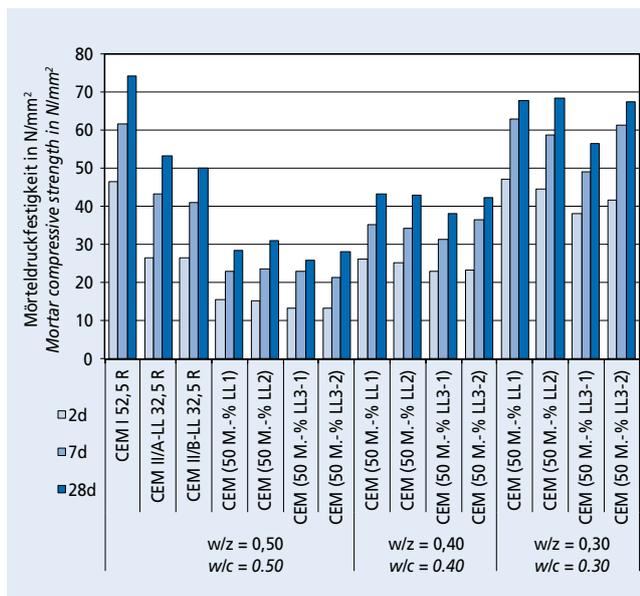


Bild 1: Festigkeitsentwicklung von Mörteln mit Laborzementen mit 50 M.-% LL
 Figure 1: Strength development of mortars made with laboratory cements containing 50 mass % LL

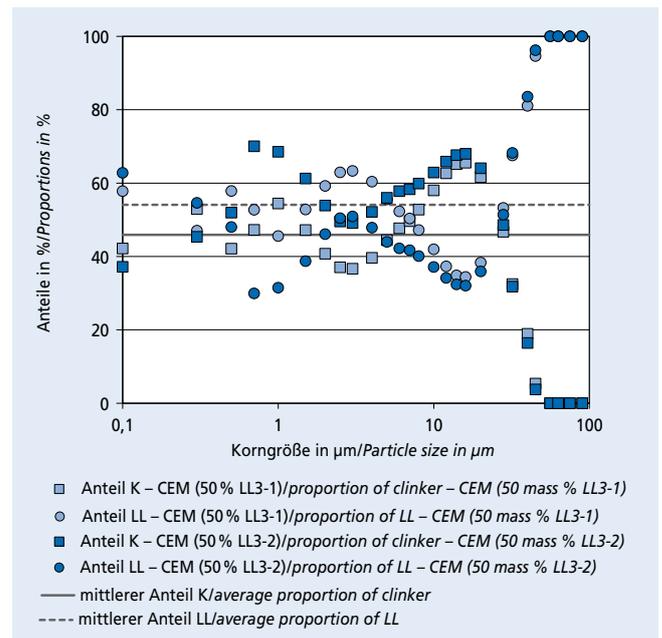


Bild 2: Kombinierte Korngrößen- und Komponentenverteilung
 Figure 2: Combined particle size and component distributions

Tafel 2: Betonzusammensetzungen
Table 2: Concrete compositions

	Beton B3 Concrete B3	Beton B4 Concrete B4	Beton B5 Concrete B5
Zementgehalt in kg/m ³ Cement content in kg/m ³	320	335	380
Wasserzementwert Water/cement ratio	0,50	0,45	0,35
Leimgehalt inkl. Gesteinskörnungs- anteil <125 µm in l/m ³ Paste content, incl. aggregate fraction <125 µm, in l/m ³	290 ± 5	290 ± 5	290 ± 5

stein im Zement eine kritische Grenze darstellt, bis zu der man mit einer angepassten, anspruchsvollen Betontechnologie noch dauerhafte Betone im Labor erzeugen kann, werden im Folgenden die Ergebnisse mit diesem Kalksteingehalt dargestellt. Ergebnisse mit 30 M.-%, 35 M.-%, 65 M.-% und 70 M.-% Kalkstein stehen im Abschlussbericht des Forschungsvorhabens ebenfalls zur Verfügung.

2.2 Mörtel Eigenschaften

Die Druckfestigkeit sowohl von Normmörteln als auch von Mörteln mit abweichenden Zementgehalten und Wasserzementwerten wurde nach 2, 7 und 28 Tagen gemäß DIN EN 196-1 geprüft. Normmörtel mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,50$ wurden gemäß DIN EN 196-1 prinzipiell ohne die Verwendung von Fließmitteln mit einem Zementgehalt von 450 g je Mischung hergestellt. Mörtel mit einem Wasserzementwert von $w/z = 0,40$ wurden, um einen konstanten Leimgehalt beizubehalten, mit einem Zementgehalt von 490 g je Mischung hergestellt, Mörtel mit $w/z = 0,30$ mit 560 g je Mischung. Es wurde ein PCE-basiertes Fließmittel verwendet, um ein konstantes Ausbreitmaß von 130 ± 5 mm zu erzielen.

In Bild 1 ist zu erkennen, dass der Laborzement mit Kalkstein LL3-2 ähnliche Druckfestigkeiten wie die Zemente mit den Kalksteinen LL1 und LL2 und damit deutlich höhere Festigkeiten als der Zement mit LL3-1 aufweist. Bei den Kalksteinen LL3-1 und LL3-2 handelte es sich um Kalkstein aus der gleichen Provenienz in veränderter Granulometrie. Die Festigkeitsentwicklung bei Verwendung hoher Kalksteingehalte außerhalb der in DIN EN 197-1 festgelegten Maximalgehalte hing hier also weniger von der chemischen Zusammensetzung des Kalksteins, sondern vielmehr von den Korngrößen- und Komponentenverteilungen der Zementhauptbestandteile ab.

Eine beispielhafte Korngrößenabhängige Komponentenverteilung zeigt Bild 2. Es wurde für beide Zemente jeweils die gleiche Klinkerkomponente verwendet. Auf der y-Achse ist der Anteil der Zementhauptbestandteile Klinker und Kalkstein der Zemente mit 50 M.-% Kalkstein LL3-1 bzw. LL3-2 in Abhängigkeit der Korngröße dargestellt. Den mittleren Volumenanteil der Komponenten bezogen auf den gesamten Zement zeigen die Geraden bei 46 Vol.-% Klinker bzw. 54 Vol.-% Kalkstein. Bis zu einer Korngröße von etwa 30 µm liegt der Klinkeranteil des Zementes mit LL3-2 deutlich über den im Gesamtsystem enthaltenen 46 Vol.-%, während der Klinker im Zement mit LL3-1 in diesem Korngrößenbereich etwa im Bereich des genannten Mittelwerts liegt. Insbesondere auch im Bereich bis 10 µm, der maßgeblich für die Entwicklung der Frühfestigkeit ist, weist der Zement mit LL3-2 deutlich höhere Klinkeranteile bis etwa 70 Vol.-% auf. Die Vernetzung der Hydratationsprodukte in den Korngrößenbereichen bis 10 µm bzw. bis 30 µm wird bei Verwendung des Kalksteins LL3-2 deutlich weniger durch Inertpartikel gestört. Somit kann sich bei ansonsten gleichen Ausgangsbedingungen eine deutlich höhere Festigkeit zu allen Prüfterminen entwickeln. Es ist also von ent-

described below. The results obtained with 30 mass %, 35 mass %, 65 mass % and 70 mass % limestone are available in the final report on the research project.

2.2 Mortar properties

The compressive strengths of both standard mortars and of mortars made with cement contents and water/cement ratios deviating from the standard were tested after 2, 7 and 28 days as specified in DIN EN 196-1. Standard mortars with a water/cement ratio of $w/c = 0.50$ were produced in accordance with DIN EN 196-1 with a cement content of 450 g per mix, in principle without the use of superplasticizers. Mortars with a water/cement ratio of $w/c = 0.40$ were produced with a cement content of 490 g per mix and mortars with $w/c = 0.30$ were produced with a cement content of 560 g per mix in order to maintain a constant paste content. A PCE-based superplasticizer was used to achieve a constant flow table spread of 130 ± 5 mm.

It can be seen from Fig. 1 that the laboratory cement made with LL3-2 limestone had compressive strengths similar to those of the cements made with LL1 and LL2 limestones and significantly higher strengths than the cements made with LL3-1. LL3-1 and LL3-2 are limestones of the same provenance but with different granulometries. This means that the strength development when using high levels of limestone beyond the maximum levels specified in DIN EN 197-1 is dependent less on the chemical composition of the limestone than on the particle size and component distributions of the main cement constituents.

Fig. 2 shows an example of component distribution in relation to particle size. The same clinker components were used for both cements. The proportions of the main cement constituents, namely clinker and limestone, in the cements containing 50 mass % of the LL3-1 or LL3-2 limestone are shown on the y-axis in relation to the particle size. The straight lines at 46 vol. % clinker and 54 vol. % limestone show the average volumetric proportions relative to the complete cement. Up to a particle size of about 30 µm the proportion of clinker in the cement containing LL3-2 is significantly higher than the 46 vol. % contained in the overall system while in this particle size range the clinker in the cement containing LL3-1 lies in about the same range as the above-mentioned average value. In particular, the cement containing LL3-2 has significantly higher proportions of clinker of up to about 70 vol. % in the size range to 10 µm that is crucial for the development of the early strength. The interlinking of the hydration products in the particle size ranges up to 10 µm and 30 µm is significantly less disrupted by inert particles when LL3-2 limestone is used. This means that a significantly higher strength can develop on all test dates under otherwise identical starting conditions. It is therefore of crucial importance that the particle size distributions of all the main constituents in the cement are carefully matched to one another.

2.3 Concrete trials

Plant cements produced on an industrial scale were used for the concrete trials. The concretes were investigated on the same principle as the mortars. Firstly, the reference concretes were made up in accordance with the Tables F2.1 and F2.2 specified in DIN 1045-2. For the concretes made with the test cements the aggregate grading curve was optimized, the water/cement ratio was lowered while retaining the paste content and a constant flow table spread (consistency F4) was obtained by using a PCE-based superplasticizer. The concrete compositions are summarized in Table 2.

2.4 Concrete compressive strength

The concrete compressive strength was determined in accordance with DIN EN 12390-3 after 7 and 28 days on cubes with edge lengths of 150 mm. The results are shown in Fig. 3. Concretes made with CEM (50 mass % LL3-3) cement and water/cement ratios of $w/c = 0.45$ or 0.35 exhibited significantly lower strengths than the concretes made with CEM (50 mass % LL1) or CEM (50 mass % LL3-1) cements. The reason for this is the reproducibly higher air content of these concretes (cf. Fig. 4). This combination of superplasticizer and grade of limestone seems to have a tenden-

scheidender Bedeutung, die Korngrößenverteilung aller Hauptbestandteile im Zementwerk gezielt aufeinander abzustimmen.

2.3 Betonversuche

Für die Betonversuche wurden die großtechnisch hergestellten Werkzemente verwendet. Die Betone wurden nach dem gleichen Prinzip wie die Mörtel untersucht: Zunächst wurden Referenzbetone entsprechend Tabelle F2.1 bzw. F2.2 der DIN 1045-2 zusammengesetzt. Für die Betone mit den Prüfzementen wurde die Sieblinie der Gesteinskörnung optimiert, der Wasserzementwert unter Beibehaltung des Leimgehalts gesenkt und durch die Verwendung eines PCE-basierten Fließmittels ein konstantes Ausbreitmaß (Konsistenz F4) eingestellt. Einen Überblick der Betonzusammensetzungen gibt Tafel 2.

2.4 Betondruckfestigkeit

Die Betondruckfestigkeit wurde nach DIN EN 12390-3 im Alter von 7 und 28 Tagen an Würfeln mit der Kantenlänge 150 mm bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Bild 3. Betone mit CEM (50 M.-% LL3-3) und Wasserzementwerten $w/z = 0,45$ bzw. $w/z = 0,35$ zeigen deutlich niedrigere Festigkeiten als die vergleichbaren Betone mit CEM (50 M.-% LL1) bzw. CEM (50 M.-% LL3-1). Grund dafür ist der reproduzierbar höhere Luftgehalt dieser Betone (vgl. Bild 4). Diese Kombination aus Fließmittel und Kalksteinqualität scheint zur Luftporenbildung zu neigen. Ein solches Verhalten ist selten, wird aber gelegentlich im Labor beobachtet. Die Gründe sind bisher nicht bekannt.

2.5 Chlorideindringwiderstand

Der Widerstand gegenüber eindringenden Chloriden wurde mithilfe eines Schnellverfahrens (Migrationstest [1, 2]) an den Betonen B3 bis B5 ermittelt. Bild 5 zeigt, dass der Chloridmigrationskoeffizient von Betonen mit Zementen mit 50 M.-% Kalkstein gegenüber Betonen mit praxisüblichen Zementen gleichwertig sein kann. Der Wasserzementwert ist dazu auf $w/z = 0,35$ zu verringern. Der erhöhte Luftgehalt des Betons mit CEM (50 M.-% LL3-3) (vgl. Bild 4) führt zu deutlich höheren Chloridmigrationskoeffizienten, die nicht mehr im Bereich der Referenzbetone liegen. Einschränkung ist anzumerken, dass die Leistungsfähigkeit der Referenzbetone bezüglich ihres Widerstands gegenüber eindringenden Chloriden für Betone, bei denen ein hoher Chlorideindringwider-

cy to form air voids. This type of behaviour is rare but has been observed occasionally in the laboratory. The reasons are not yet known.

2.5 Resistance to chloride penetration

The resistance to penetrating chlorides was determined by a rapid test method (migration test [1, 2]) on concretes B3 to B5. Fig. 5 shows that the chloride migration coefficients of concretes made with cements containing 50 mass % limestone can be the same as those of concretes made with the cements normally used in practice. For this the water/cement ratio has to be lowered to $w/c = 0.35$. The increased air content of the concrete made with CEM (50 mass % LL3-3) cement (cf. Fig. 4) leads to significantly higher chloride migration coefficients that no longer lie in the same range as the reference concretes. This should be qualified by noting that the performance of the reference concretes with respect to their resistance to penetrating chlorides is not optimal for concretes that need a high chloride penetration resistance. Cements containing granulated blastfurnace slag perform better in this situation.

2.6 Freeze-thaw resistance

The freeze-thaw resistance of the concretes was measured by the CIF method as described by CEN/TR 15177. The scaling and relative dynamic modulus of elasticity were determined for up to 56 freeze-thaw cycles. The results are plotted in Figs. 6 and 7 as average values of five test specimens. In each case the results obtained with the reference concretes B3 made with CEM I 42,5 N, CEM II/A-LL 32,5 R and CEM II/B-LL 32,5 R cements are also shown for comparison.

Internal damage of the microstructure can normally be expected with freeze-thaw attack without the action of de-icing agents if unsuitable starting materials or unsuitable concrete compositions are used [3]. This can be described by the relative dynamic modulus of elasticity. Fig. 6 shows that the freeze-thaw resistance of concretes made with cements containing 50 mass % limestone can be equal to that of concretes made with cements that are normally used in practice. For this the water/cement ratio has to be reduced to at least 0.45. Synthetic air voids can make a significant improvement to the freeze-thaw resistance. As described above, the superplasticizer used combined with the CEM (50 mass % LL3-3) cement led to the formation of air voids. The concretes made with CEM

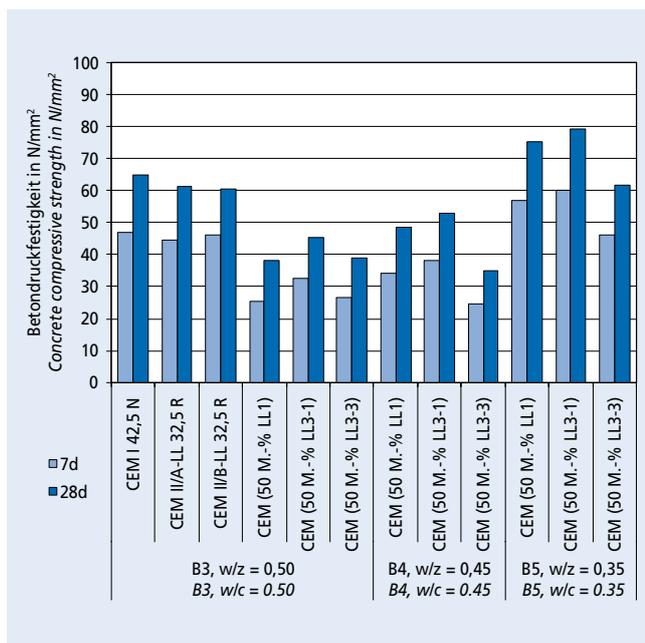


Bild 3: Druckfestigkeitsentwicklung der untersuchten Betone B3 bis B5
Figure 3: Compressive strength development of the concretes B3 to B5 under investigation

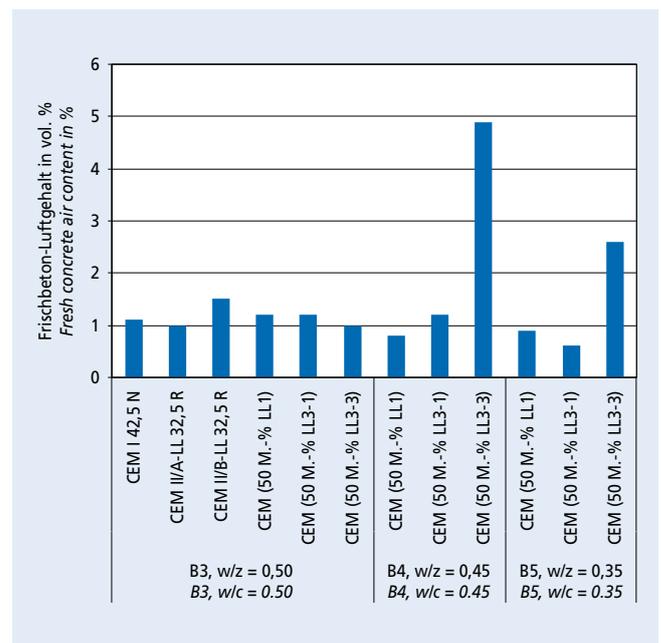


Bild 4: Frischbeton-Luftgehalte der untersuchten Betone B3 bis B5
Figure 4: Fresh concrete air content of the concretes B3 to B5 under investigation

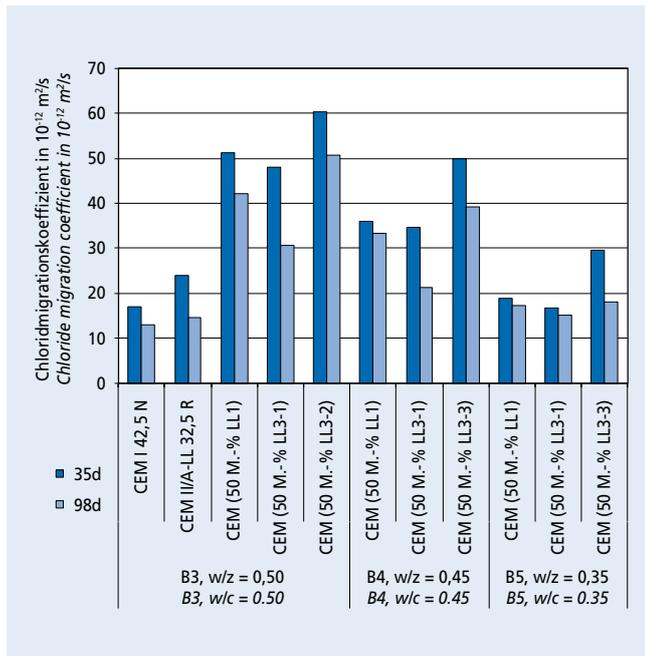


Bild 5: Chlorideindringwiderstand der Betone B3 bis B5
Figure 5: Chloride penetration resistance of concretes B3 to B5

stand notwendig ist, nicht optimal ist. Hüttensandhaltige Zemente sind hier leistungsfähiger.

2.6 Frostwiderstand

Der Frostwiderstand von Betonen wurde mittels des CIF-Verfahrens gemäß CEN/TR 15177 bestimmt. Die Abwitterung und der relative dynamische E-Modul wurden bis zu 56 Frost-Tauwechseln bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 6 und Bild 7 als Mittelwerte von je fünf Prüfkörpern eingetragen. Zum Vergleich sind jeweils die Ergebnisse mit den Referenzbetonen B3 mit CEM I 42,5 N, CEM II/A-LL 32,5 R und CEM II/B-LL 32,5 R dargestellt.

Beim Frostangriff ohne Einwirkung von Taumitteln ist bei nicht geeigneten Ausgangsstoffen bzw. nicht geeigneter Betonzusam-

(50 mass % LL3-3) cement and superplasticizers (B4 and B5) do in fact show correspondingly low scaling and a slight drop in relative dynamic modulus of elasticity (Fig. 7) but are not directly comparable with the other concretes because of the air void content. The influence of the grade of limestone (which can be seen in Figs. 6 and 7 by comparing limestones LL1 and LL3) on the result of the freeze-thaw trials also requires further verification.

2.7 Carbonation

The carbonation tests were carried out on mortar prisms as described in DIN EN 196-1 (water storage until the seventh day). The depth of carbonation was measured after storage in a standard climate (20 °C and 65 % relative air humidity) at ages of up to 140 days. The water/cement ratios of cements containing high levels of limestone had to be reduced significantly to achieve the same depths of carbonation as the reference samples. Cements containing 50 and 60 mass % limestone with water/cement ratios of $w/c = 0.35$ and $w/c = 0.30$ respectively achieved the same depths of carbonation as fine concretes made with CEM I, CEM II/A-LL and CEM II/B-LL cements with $w/c = 0.50$ (cf. equivalence lines in Fig. 8).

2.8 Creep and shrinkage

Two cylinders with dimension of diameter = 158 mm and length = 300 mm were used in each test to measure the shrinkage by the method described in DAfStb Vol. 422, section 2.6 and the creep by the method described in section 2.7. The specimens were left in the mould for one day after the manufacturing, then stored under water until the seventh day and subsequently stored at a temperature of 20 °C and a relative air humidity of 65 ± 2 %. The shrinkage was measured from the seventh day. A creep stress of $\sigma_u = 1/3 f_{c,cyl}$ was applied at the age of 28 days for the creep trials.

The results of the investigation of the shrinkage and creep are summarized in Figs. 9 and 10. Concretes B4 and B5 made with CEM (50 mass % LL1) cement with water/cement ratios $w/c = 0.45$ and 0.35 respectively exhibit behaviour comparable to the reference concrete B3 made with CEM II/A-LL cement and a water/cement ratio $w/c = 0.50$ in terms of both shrinkage and creep. However, the concretes made with cements containing limestone of provenance 3 exhibited both greater shrinkage and greater creep on all test dates. In addition to the durability it is therefore also necessary to consider the load-dependent

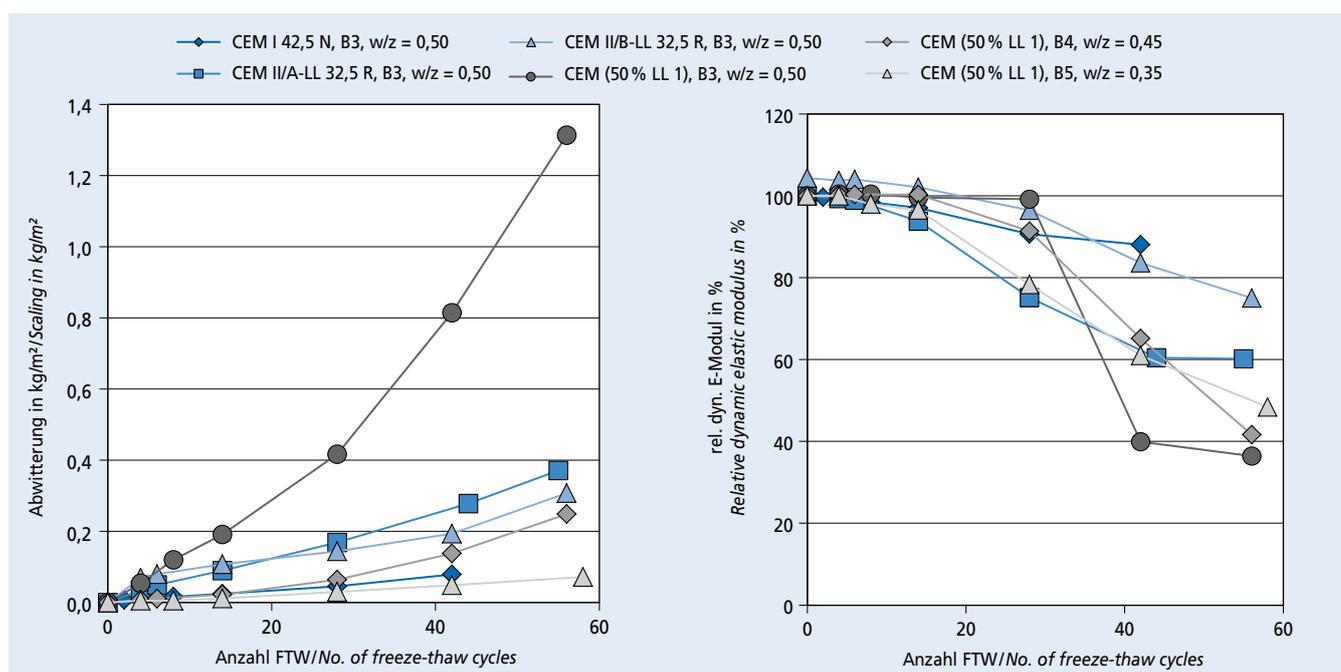


Bild 6: Abwitterung und rel. dyn. E-Modul von Betonen B3, B4 und B5 mit Zementen mit 50 M. % LL1
Figure 6: Scaling and relative dynamic elastic modulus of concretes B3, B4 and B5 made with cements containing 50 mass % LL1

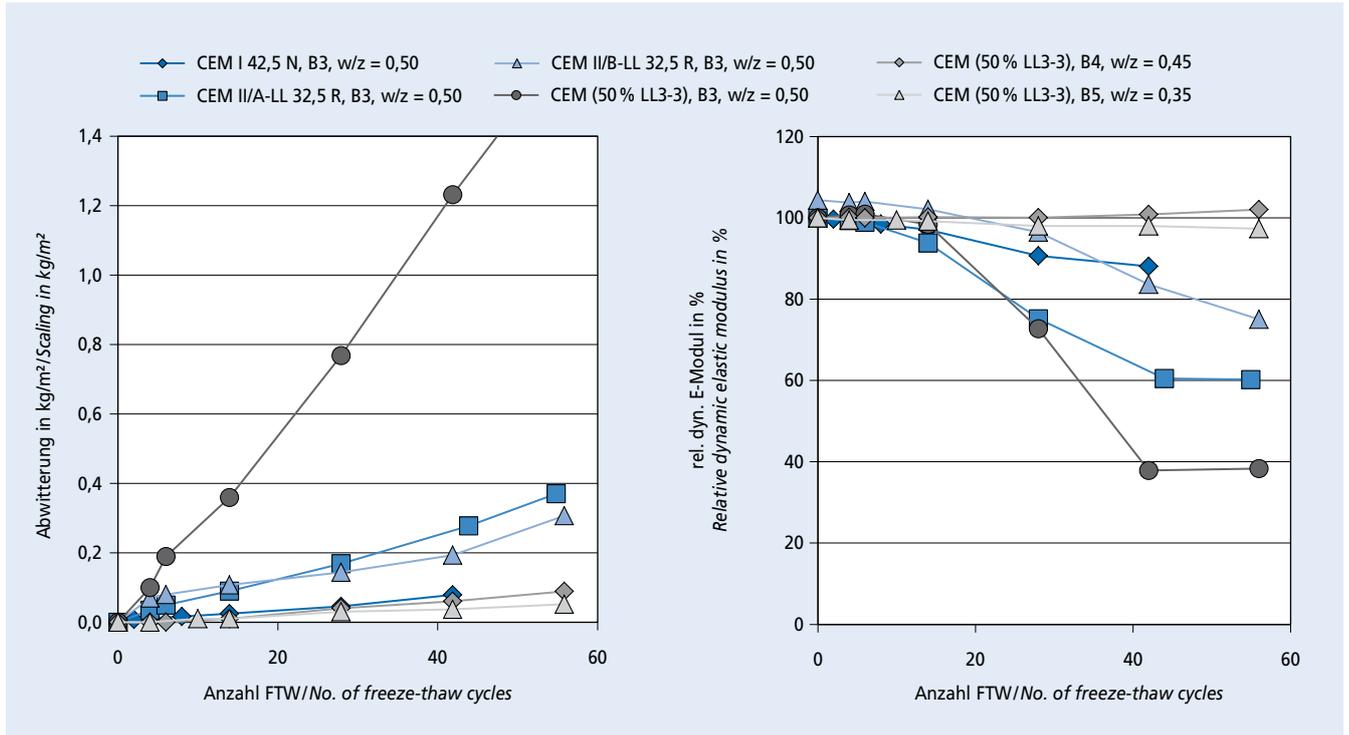


Bild 7: Abwitterung und rel. dyn. E-Modul von Betonen B3, B4 und B5 mit Zementen mit 50 M. % LL3-3
Figure 7: Scaling and relative dynamic elastic modulus of concretes B3, B4 and B5 made with cements containing 50 mass % LL3-3

mensetzung i. d. R. hauptsächlich mit einer inneren Gefügeschädigung zu rechnen [3]. Diese kann durch den relativen dynamischen E-Modul beschrieben werden. Bild 6 zeigt, dass der Frostwiderstand von Betonen mit Zementen mit 50 M.-% Kalkstein gegenüber Betonen mit praxisüblichen Zementen gleichwertig sein kann. Der Wasserzementwert ist dazu mindestens auf 0,45 zu verringern. Künstliche Luftporen können den Frostwiderstand signifikant verbessern. Wie oben beschrieben, führte das eingesetzte Fließmittel in Kombination mit dem CEM (50 M.-% LL3-3) zur Bildung von Luftporen. Entsprechend zeigen die Betone mit

and load-independent deformation when using cements with high limestone contents.

3 Plant trials with ready-mixed concrete

Trials were carried out at the Niederkassel ready-mixed concrete plant of the Herkules Transportbeton GmbH & Co. KG in order to evaluate the suitability for practical construction work of the concretes investigated on a laboratory scale.

The CEM (50 mass % LL1) cement was produced on an industrial scale at the Spenner cement plant prior to the

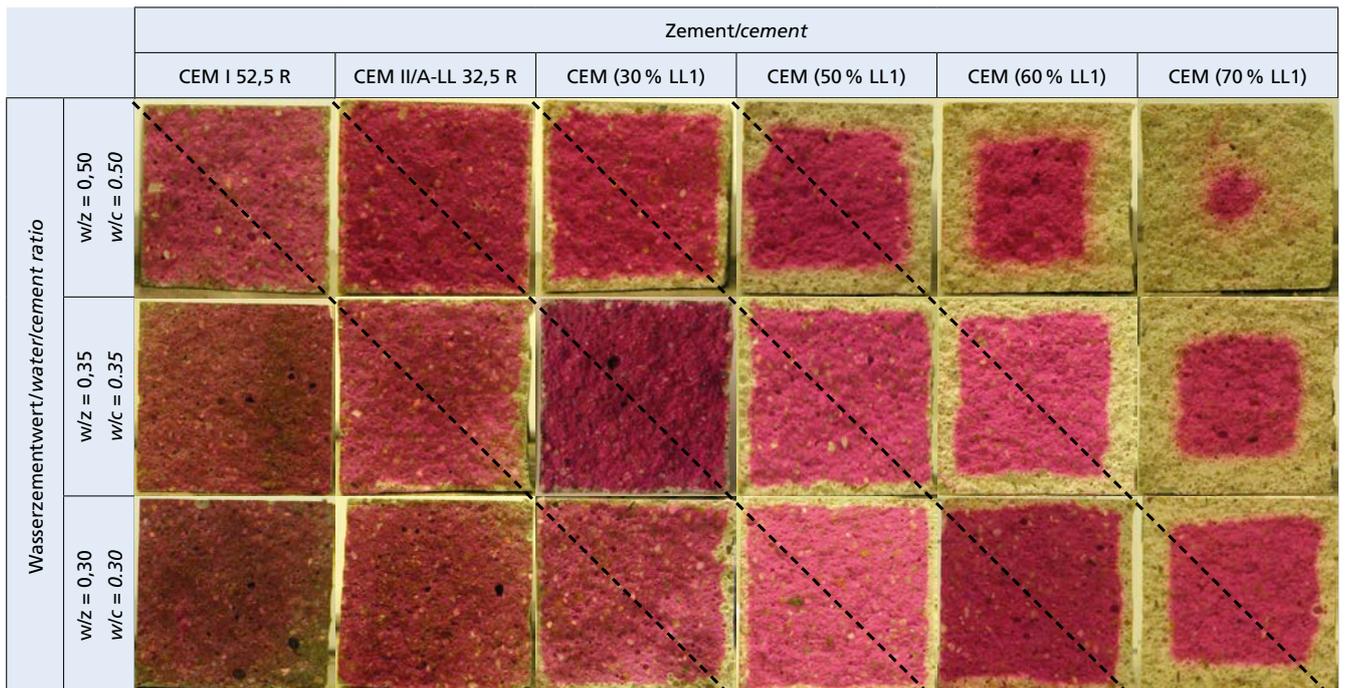


Bild 8: Carbonatisierung der Mörtelproben im Alter von 140 d
Figure 8: Carbonation of the mortar samples at 140 d

----- äquivalente Carbonatisierungstiefen

CEM (50 M.-% LL3-3) und Fließmitteleinsatz (B4 und B5) zwar eine geringe Abwitterung und einen geringen Abfall des relativen dynamischen E-Moduls (Bild 7), sind aber aufgrund der enthaltenen Luftporen nicht direkt mit den übrigen Betonen vergleichbar. Der Einfluss der Kalksteinqualität (zu sehen in den Bildern 6 und 7 im Vergleich der Kalksteine LL1 und LL3) auf das Ergebnis von Frostversuchen bedarf ebenfalls einer weiteren Absicherung.

2.7 Carbonatisierung

Die Carbonatisierungsprüfungen wurden an Mörtelprismen nach DIN EN 196-1 (Wasserlagerung bis zum siebten Tag) durchgeführt. Die Carbonatisierungstiefe wurde nach Lagerung im Normalklima (20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte) im Alter bis zu 140 Tagen bestimmt. Um eine zu den Referenzproben gleichwertige Carbonatisierungstiefe zu erzielen, ist der Wasserzementwert bei Zementen mit hohem Kalksteingehalt deutlich zu reduzieren. Bei Zementen mit 50 bzw. 60 M.-% Kalkstein ergeben sich bei Wasserzementwerten von $w/z = 0,35$ bzw. $w/z = 0,30$ Carbonatisierungstiefen wie bei Feinbetonen mit CEM I, CEM II/A-LL bzw. CEM II/B-LL und $w/z = 0,50$ (vgl. Äquivalenzlinien in Bild 8).

2.8 Kriechen und Schwinden

An je zwei Zylindern mit den Abmessungen $\varnothing = 158$ mm, $l = 300$ mm wurden in Anlehnung an DAfStb-Heft 422, Abschnitt 2.6, das Schwinden bzw. nach Abschnitt 2.7 das Kriechen gemessen. Die Probekörper wurden nach dem Betonieren einen Tag in der Schalung belassen, danach bis zum siebten Tag unter Wasser und anschließend bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von (65 ± 2) % gelagert. Das Schwinden wurde ab dem siebten Tag gemessen. Die Kriechspannung von $\sigma_u = 1/3 f_{c,cyl}$ für die Kriechversuche wurde im Alter von 28 Tagen aufgebracht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Schwinden bzw. Kriechen sind in den Bildern 9 und 10 zusammengestellt. Die Betone B4 und B5 mit CEM (50 M.-% LL1) mit Wasserzementwert $w/z = 0,45$ bzw. $0,35$ zeigen sowohl beim Schwinden als auch beim Kriechen ein vergleichbares Verhalten wie der Referenzbeton B3 mit CEM II/A-LL und Wasserzementwert $w/z = 0,50$. Die Betone mit Zementen, die Kalkstein aus der Provenienz 3 enthalten, weisen jedoch sowohl ein höheres Schwinden als auch ein höheres

trials and stored in one of the cement silos at the Niederkassel site. Formwork for an unreinforced wall was set up in the grounds of the Niederkassel plant to observe the workability of the concrete under practical conditions and the long-term development of the hardened concrete properties. The formwork consisted of two parts at right-angles to one another, each with a length of 3.5 m, a height of 1.5 m and a width of 0.2 m.

Three concretes (M1, M2 and M3) were produced in batches of 2 m³ or 3 m³ (Table 3). A PCE-based superplasticizer was added to the concrete mixer (twin-shaft mixer) by an additive pump.

The moisture of the sand was measured continuously at the ready-mixed concrete plant with an ultrasonic probe so that it could be taken into account in the calculation of the amount of fresh water required. The moisture content of the coarser aggregate was assumed to be 1 mass % (M1). A very rainy day was involved so this value was corrected to 2 mass % (2/8 gravel) and 1.6 mass % (8/16) gravel for the M2 and M3 mix formulations. The air temperature during the trials was about 20 °C.

For the M1 mix the aggregate, cement, water and superplasticizer were added simultaneously to the twin-shaft mixer and mixed for two minutes. The concrete was transferred to a ready-mixed concrete vehicle where it was mixed for a few minutes and then tested. Because the assumed moisture content of the aggregate was too low the M1 mix formulation contained too much water and had a significant tendency to segregation (settling of the paste). Unreacted cement was also found in agglomerations with diameters of up to 7 cm. This was due to the excessively short mixing time and the simultaneous addition of all the components to the mixer. The M1 mix was therefore discarded.

The mixing regime for M2 was changed as follows: the assumed moisture content of the aggregate was adjusted and the paste content, and therefore the cement content, were slightly reduced. The cement and aggregate were prehomogenized briefly in the dry state and mixed for 1 min after addition of the water. The superplasticizer was then added and the mixing was continued for a further 2 min. During the determination of the fresh concrete properties the concrete exhibited significantly less tendency to segregation. The concrete was therefore used for filling the lower half of the test formwork. However, the concrete then exhibited significant segregation during placement in the formwork in that the coarse

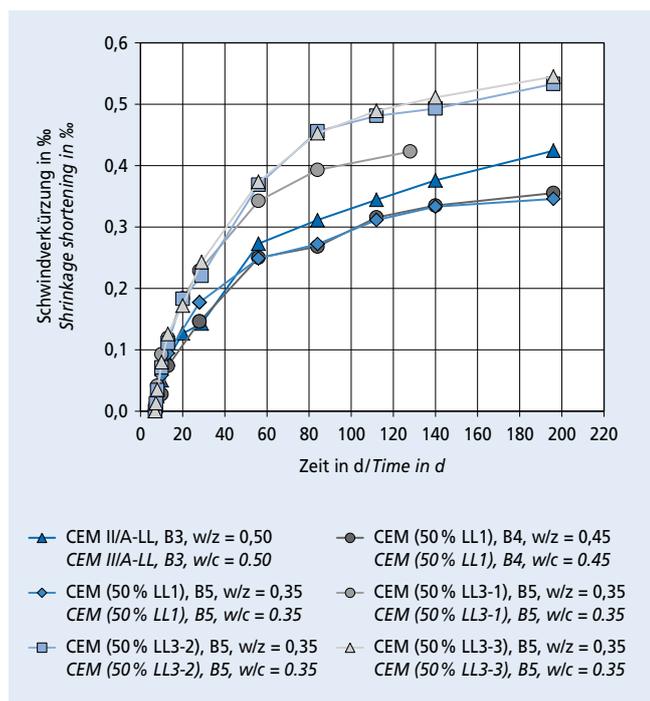


Bild 9: Verlauf der Schwindverformungen
Figure 9: Shrinkage deformation curves

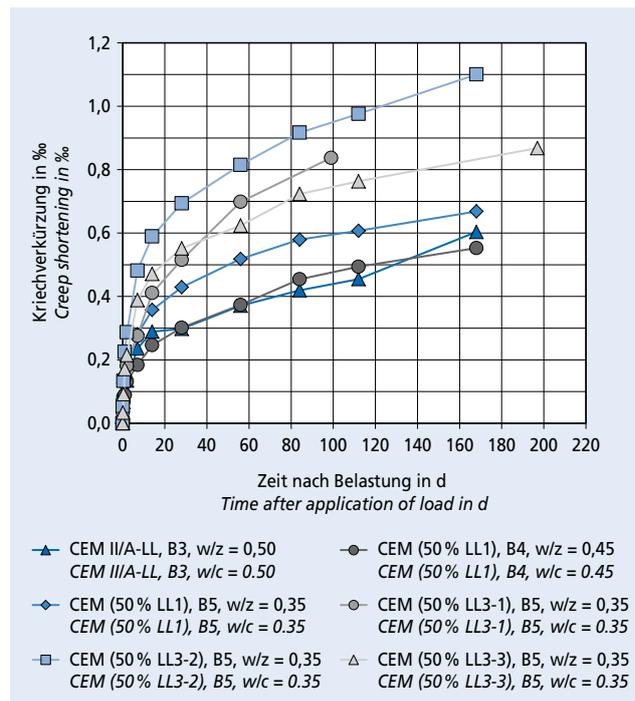


Bild 10: Verlauf der Kriechverformungen
Figure 10: Creep deformation curves

Tafel 3: Betonzusammensetzungen der Werksversuche
Table 3: Concrete compositions for the plant trials

	Einheit/ Unit	M1	M2	M3
Chargenvolumen Batch volume	m ³	2	2	3
CEM (50 M.-% LL1) CEM (50 mass % LL1) cement	kg/m ³	426	407	407
Sand 0...2 mm	kg/m ³	535	555	713
Kies 2...8 mm Gravel 2...8 mm	kg/m ³	475	500	487
Kies 8...16 mm Gravel 8...16 mm	kg/m ³	825	850	697
Wasser/Water ¹⁾	kg/m ³	145	138,5	138
Fließmittel Superplasticizer	kg/m ³	2,0	1,8	1,9
w/z-Wert w/c ratio	–	0,34	0,34	0,34

¹⁾ Zugabewasser + Gesteinskörnungsfeuchte

¹⁾ Mixing water + aggregate moisture

Kriechen zu allen Prüfzeitpunkten auf. Neben der Dauerhaftigkeit sind also auch die lastabhängigen und lastunabhängigen Verformungen bei der Verwendung von Zementen mit hohen Kalksteingehalten zu betrachten.

3 Werksversuch Transportbeton

Um die Eignung der im Labormaßstab untersuchten Betone für die Baupraxis zu bewerten, wurden Versuche im Transportbetonwerk Niederkassel der Firma Herkules Transportbeton GmbH & Co. KG durchgeführt.

Zur Vorbereitung der Versuche wurde der Zement CEM (50 M.-% LL1) im Zementwerk Spenner großtechnisch produziert und eines der Zementsilos am Standort Niederkassel damit befüllt. Auf dem Gelände des Werks Niederkassel wurde eine Schalung für eine unbewehrte Wand errichtet, um die Verarbeitbarkeit des Betons unter Praxisbedingungen sowie die Entwicklung seiner Festbetoneigenschaften langfristig beobachten zu können. Die Schalung bestand aus zwei zu einander im rechten Winkel stehenden Teilstücken mit einer Länge von jeweils 3,5 m, einer Höhe von 1,5 m und einer Breite von 0,2 m.

Es wurden drei Betone (M1, M2 und M3) in Chargen von 2 m³ bzw. 3 m³ hergestellt (Tafel 3). Ein PCE-basiertes Fließmittel wurde dem Betonmischer (Doppelwellenmischer) über eine Zusatzmittelpumpe zugegeben.

In dem Transportbetonwerk wird die Feuchte des Sands kontinuierlich mithilfe einer Ultraschallsonde gemessen, um sie in der Berechnung der benötigten Frischwassermenge berücksichtigen zu können. Die Feuchte der größeren Gesteinskörnung wurde zu 1 M.-% angenommen (M1). Da es sich um einen sehr regenerischen Tag handelte, wurde dieser Wert für die Rezepturen M2 und M3 auf 2 M.-% (Kies 2/8) bzw. 1,6 M.-% (Kies 8/16) korrigiert. Die Lufttemperatur während der Versuche betrug rd. 20 °C.

Für die Mischung M1 wurden Gesteinskörnung, Zement, Wasser und Fließmittel zeitgleich in den Doppelwellenmischer gegeben und zwei Minuten gemischt. Der Beton wurde in ein Transportbetonfahrzeug umgefüllt, dort einige Minuten gemischt und dann beprobt. Die Rezeptur M1 enthielt aufgrund der zu niedrig angenommenen Feuchte der Gesteinskörnung zu viel Wasser und neigte deutlich zum Entmischen (Absetzen des Leims). Zusätzlich wurde nicht aufgeschlossener Zement in Agglomeraten mit bis zu 7 cm Durchmesser gefunden. Ursächlich dafür waren die zu kurze Mischdauer sowie die zeitgleiche Zugabe aller Komponenten in den Mischer. Die M1 Mischung wurde daher verworfen.

aggregate settled. In order to avoid this effect the grading curve for M3 was adjusted to the particle size distribution normally used in the plant. There was a corresponding increase in the proportion of sand and a reduction in the proportion of 8/16 gravel (see Table 3). The upper half of the formwork was filled with this concrete. Neither during the testing of the fresh concrete properties nor during the concreting did the concrete exhibit any segregation.

Six cubes with edge lengths of 150 mm were produced from each of the M2 and M3 mixes for determining the compressive strength development. The compressive strengths of the two mixes determined from the test cubes were about 22 N/mm² after one day and about 53 N/mm² after 28 days, so they were significantly below the values determined in the laboratory trials (> 60 N/mm² after 28 days). The reason for this could have been the weather conditions on that day. It is possible that more moisture was introduced with the aggregate than had been assumed. A water/cement ratio that had been increased in this way would fit with the observed reduction in concrete compressive strengths. This means that particular attention must be paid to the production conditions when converting laboratory results to practical conditions for cements containing high levels of limestone. Greater safety margins (higher cement contents or water/cement ratios that were lowered further than theoretically necessary) would be a possible alternative.

The formwork was stripped from the concrete wall after five days. In the lower part of the wall that had been produced with the coarse-grained M2 concrete some gravel pockets were found in the base area that were attributed to the segregation observed during the concreting. On the other hand, the quality of the surface on the upper part of the wall, which had been made with the finer-grained M3 concrete, was good.

4 Evaluating the results with an ecobalance

The reference concretes and test concretes were compared in an ecobalance in order to assess whether the beneficial effects on the results of the ecobalance of the increased use of limestone in the cement are offset by the increased use of cement and superplasticizer in the concrete. The comparison was not carried out between the individual cements but between concretes with the same performance (strength and durability in the laboratory). The ecobalance was drawn up as described in DIN EN ISO 14040 and 14044. The basic data from the GaBi 5 software, the life cycle costs network (cement data project) and the EPD (Environmental Product Declaration) for the German average cement from the VDZ were used for the calculations. The transport distances from the plant to the user were ignored in the evaluation of the concretes. The global warming potential and the total energy consumption as primary energy (renewable and non-renewable), including energy from secondary fuels for concretes containing Portland cement and cements containing varying levels of limestone, are shown in Figs. 11 and 12.

In the comparison with the concretes made with the VDZ average cement and with CEM II/A-LL 32,5 R cement there was a reduction in the GWP by about 25 % with comparable concrete performance. When compared with the reference concrete made with CEM I cement there was a reduction in the GWP of about 35 %. Because of the significantly greater fineness required for the clinker component (which is hard to grind) in the CEM (50 mass % LL) cements there was no reduction in energy requirement compared with the reference concretes made with the VDZ average cement.

Das Mischregime für M2 wurde wie folgt verändert: Die angenommene Gesteinskörnungsfeuchte wurde angepasst und der Leim- und damit der Zementgehalt wurden leicht abgesenkt. Der Zement und die Gesteinskörnung wurden kurz trocken vorhomogenisiert, nach Wasserzugabe wurde 1 min gemischt, im Anschluss daran das Fließmittel zugegeben und weitere 2 min gemischt. Bei der Bestimmung der Frischbetoneigenschaften neigte der Beton deutlich weniger zum Entmischen. Entsprechend wurde der Beton zur Füllung der unteren Hälfte der Probeshalung verwendet. Beim Einbau in die Schalung zeigte der Beton dann aber doch deutliche Entmischungserscheinungen, indem sich die grobe Gesteinskörnung absetzte. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde die Sieblinie für M3 an die im Werk übliche Korngrößenverteilung angepasst. Der Sandanteil wurde entsprechend erhöht und der Anteil Kies 8/16 gesenkt (s. Tafel 3). Mit diesem Beton wurde die obere Hälfte der Schalung gefüllt. Der Beton zeigte nunmehr weder während der Prüfung der Frischbetoneigenschaften noch während der Betonage Entmischungserscheinungen.

Von den Mischungen M2 und M3 wurden jeweils sechs Würfel mit einer Kantenlänge 150 mm zur Bestimmung der Druckfestigkeitsentwicklung hergestellt. Die an den Probewürfeln ermittelten Druckfestigkeiten beider Mischungen lagen nach einem Tag bei ca. 22 N/mm², nach 28 Tagen bei etwa 53 N/mm² und damit deutlich unterhalb der in den Laborversuchen ermittelten Werte (> 60 N/mm² nach 28 Tagen). Grund dafür könnten beispielsweise die Wetterbedingungen an diesem Tag gewesen sein. Ggf. wurde über die Gesteinskörnung mehr Feuchte eingetragen als angenommen. Ein dadurch erhöhter Wasserzementwert würde zur beobachteten Absenkung der Betondruckfestigkeiten passen. Bei der Umsetzung von Laborergebnissen in die Praxis muss also bei Zementen mit hohen Kalksteingehalten ein besonderes Augenmerk auf die Herstellbedingungen gerichtet werden. Alternativ wären größere Vorhaltemaße (höhere Zementgehalte bzw. weiter als theoretisch nötig abgesenkte Wasserzementwerte) denkbar.

Die Betonwand wurde nach fünf Tagen ausgeschalt. Am unteren Teil der Wand, der mit dem grobkörnigen Beton M2 hergestellt wurde, waren im Fußbereich einige Kiesnester festzustellen, die auf die beim Betonieren beobachteten Entmischungserscheinungen zurückzuführen sind. Demgegenüber wies der obere Teil der Wand, der mit dem feinkörnigeren Beton M3 ausgeführt wurde, eine gute Oberflächenqualität auf.

4 Ökobilanzielle Bewertung der Ergebnisse

Um beurteilen zu können, ob die positiven Auswirkungen der erhöhten Verwendung von Kalkstein im Zement auf die Ergebnisse der Ökobilanzierung durch den erhöhten Zement- und Fließmitteleinsatz im Beton ggf. kompensiert werden, wurden die Referenz- und Prüfbetone ökobilanziell verglichen. Der Vergleich erfolgt dabei nicht zwischen den einzelnen Zementen sondern zwischen Betonen gleicher Leistungsfähigkeit (Festigkeit und Dauerhaftigkeit im Labor). Die Ökobilanz wurde nach DIN EN ISO 14040 und 14044 erstellt. Für die Berechnungen wurde auf die Basisdaten der Software GaBi 5, des Netzwerks Lebenszykluskosten (Datenprojekt Zement) und die EPD für den deutschen Durchschnittszement des VDZ zurückgegriffen. Für die Bewertung der Betone wurden die Transportwege vom Werk zum Abnehmer vernachlässigt. In den Bildern 11 bzw. 12 sind das Treibhauspotenzial bzw. der Gesamtenergiebedarf als Primärenergie (erneuerbar und nicht erneuerbar) zuzüglich Energie aus Sekundärbrennstoffen für Portlandzement und Zemente mit verschiedenen hohen Kalksteingehalten dargestellt.

Im Vergleich mit den Betonen aus VDZ-Durchschnittszement bzw. CEM II/A-LL 32,5 R ergibt sich eine Minderung des GWP von ca. 25 % bei vergleichbarer Betonleistungsfähigkeit. Gegenüber dem Referenzbeton mit CEM I wurde eine Verringerung des GWP um ca. 35 % erreicht. Aufgrund der benötigten deutlich höheren Mahlfineinheit der schwer mahlbaren Klinkerkomponenten in den Zementen CEM (50 % LL) ergibt sich beim Energiebedarf keine Reduzierung gegenüber den Referenzbetonen aus VDZ-Durchschnittszement.

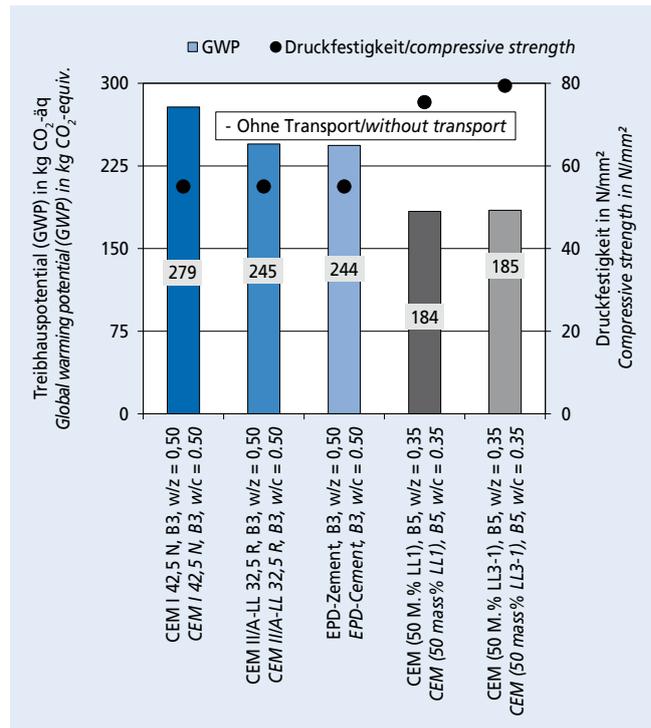


Bild 11: Treibhauspotenzial von Betonen mit einer Druckfestigkeit von mind. 50 N/mm² und vergleichbarer Dauerhaftigkeit in Laborprüfungen

Figure 11: Global warming potential of concretes with a compressive strength of at least 50 N/mm² and comparable durability in laboratory tests

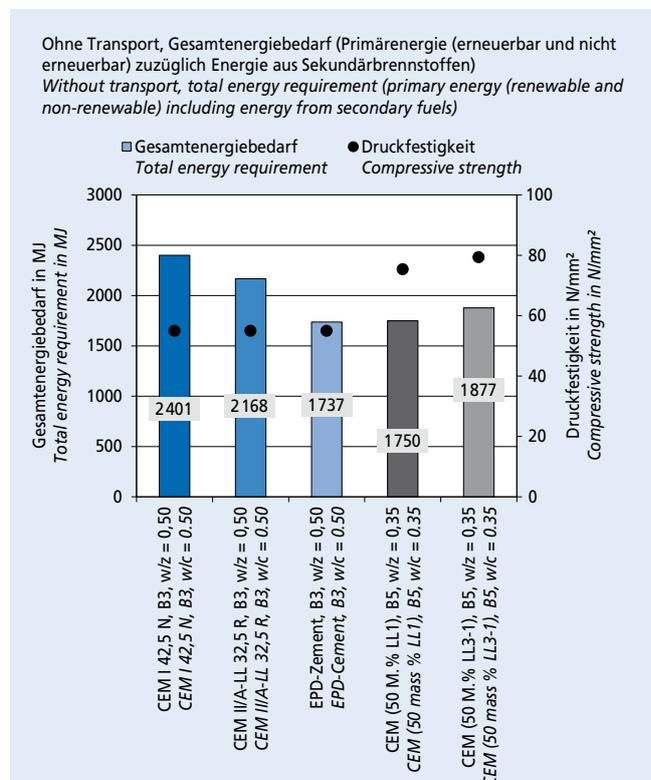


Bild 12: Gesamtenergiebedarf von Betonen mit einer Druckfestigkeit von mind. 50 N/mm² und vergleichbarer Dauerhaftigkeit in Laborprüfungen und vergleichbarer Dauerhaftigkeit in Laborprüfungen

Figure 12: Total energy requirement of concretes with a compressive strength of at least 50 N/mm² and comparable durability in laboratory tests

5 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass sich Zemente mit bis zu 50 M.-% Kalkstein grundsätzlich zur Herstellung von Konstruktionsbetonen eignen würden, wenn die Betontechnologie angepasst wird. Der werkmäßige Betonversuch zeigte, dass der Beton bei sorgfältiger Einstellung des Wassergehaltes, der Fließmitteldosierung und der Sieblinie der Gesteinskörnung auf der Baustelle gut verarbeitet werden kann. Die Festigkeitsentwicklung blieb in diesem Fall hinter den Erwartungen zurück, was vermutlich auf die Wetterbedingungen am Versuchstag und den damit erhöhten Wasserzementwert zurückzuführen war. Bei der Umsetzung von Laborergebnissen in die Praxis muss also bei Zementen mit hohen Kalksteingehalten ein besonderes Augenmerk auf die Herstellbedingungen gerichtet werden.

Die Laborversuche mit dem Zement CEM (50 M.-% LL3-3) zeigen, dass nicht nur auf die Abstimmung der Zementhauptbestandteile untereinander sondern auch besonders auf die Abstimmung mit den Zusatzmitteln zu achten ist. Ein ungeplanter Eintrag von Luftporen über ein Fließmittel kann deutlich negative Auswirkungen auf die Entwicklung der Festigkeit sowie auf den Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden und die Carbonatisierung haben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die Herstellung und Verwendung kalksteinreicher Zemente bis 50 M.-% LL anspruchsvolle verfahrenstechnische Maßnahmen im Zementwerk und ebenso anspruchsvolle betontechnologische Maßnahmen (wasserarmer Beton mit entsprechenden Zusatzmitteldosierungen) in der Betonherstellung erforderlich wären. Werden diese Maßnahmen unter Praxisbedingungen beherrscht, können zulassungsfähige Dauerhaftigkeitskennwerte am Beton erzielt werden. Die Robustheit derartiger Systeme im Baubetrieb bedarf einer weiteren Absicherung. Auch dem Kriechen und Schwinden solcher Betone ist weitere Aufmerksamkeit zu widmen. Der Einfluss der Kalksteinqualität auf das Ergebnis von Frostversuchen bedarf ebenfalls einer weiteren Absicherung.

Weitere Ergebnisse zu den Auswirkungen verschiedener Einflussgrößen (Schwankungen des Wasserzementwert bzw. der Frischbetontemperatur) sind im umfangreichen Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben enthalten. Dieser kann auf Anfrage von den Autoren zur Verfügung gestellt werden (z.B. sebastian.palm@vdz-online.de).

Danksagung

Das Forschungsvorhaben wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt e.V. gefördert, bei der wir uns an dieser Stelle herzlich bedanken möchten.

5 Summary

The results show that cements containing up to 50 mass % limestone are suitable, in principle, for producing structural concretes if the concrete technology is adapted. The concreting trial at the plant showed that a careful adjustment of the water content, the addition of superplasticizer and the aggregate grading curve can produce concrete with good workability on the construction site. In this particular case the strength development was below expectations, which was presumably due to the weather conditions on the day of the test and the requisite increase in water/cement ratio. This means that for cements containing high levels of limestone particular attention must be paid to the production conditions during practical implementation of laboratory results.

The laboratory trials with the CEM (50 mass % LL3-3) cement show that care must be taken regarding the interaction of the main cement constituents not only with one another but also, and in particular, with the admixtures. Unplanned introduction of air voids through a superplasticizer can have significantly negative effects on the strength development as well as on the resistance to chloride penetration and carbonation.

The situation can be summarized by stating that sophisticated process engineering measures in the cement plant and equally sophisticated concrete technology measures (low-water concrete with appropriate addition levels of admixtures) in the concrete production would be necessary for the production and use of high-limestone cements (up to 50 mass % limestone). If these measures can be implemented under practical conditions then it will be possible for the concrete to achieve durability parameters that can meet the approval requirements. The robustness of these systems in construction work requires further verification. More attention must be paid to the creep and shrinkage of such concretes and the influence of the limestone quality on the results of freeze-thaw tests also requires further verification.

Further results relating to the effects of various influencing factors (fluctuations in the water/cement ratio and in the fresh concrete temperature) are contained in the comprehensive final report on the research project. This can be made available on application to the authors (e.g. sebastian.palm@vdz-online.de).

Acknowledgement

The research project was funded by the Deutschen Bundesstiftung Umwelt e.V. (German Federal Environmental Foundation), which we would like to thank at this point.

Literatur / Literature

- [1] Chlorideindringwiderstand von Beton. BAW-Merkblatt Chlorideindringwiderstand, Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe 2004
- [2] Tang L.: Chloride Transport in Concrete – Measurement and Prediction. Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg 1996
- [3] Setzer, M. J.: Frostschaden: Grundlagen und Prüfung. Beton und Stahlbetonbau 97 (2002) H. 7, S. 350–359