

**Betontechnische Berichte
Concrete Technology Reports**

2004-2006

Verein Deutscher Zementwerke e.V.
Forschungsinstitut der Zementindustrie

**Betontechnische Berichte
Concrete Technology Reports
2004–2006**

Herausgeber: Dr. rer. nat. Martin Schneider

Vorwort

Sammelband Betontechnische Berichte 2004 bis 2006

Seit 1960 veröffentlicht das Forschungsinstitut der Zementindustrie die „Betontechnischen Berichte“. Sie behandeln aktuelle betontechnische und chemisch-mineralogische Fragestellungen, die sich aus der Vielzahl praktischer Anwendungen von Zement und Beton ergeben. Der Publikation der einzelnen Betontechnischen Berichte in der Zeitschrift „beton“ folgt alle drei Jahre ein Sammelband. Der vorliegende 30. Band umfasst die Betontechnischen Berichte der Jahre 2004 bis 2006, wie gewohnt in deutscher und englischer Sprache.

Selbstverdichtender Beton (SVB) gehört zu den wichtigen betontechnologischen Innovationen der vergangenen Jahre. Die Renaissance des Sichtbetons in der modernen Architektur ist nicht zuletzt auf die neuen Möglichkeiten zurückzuführen, die das extrem fließfähige Material bietet. Die zielsichere Herstellung von SVB erfordert im Vergleich zu Standardbeton allerdings besondere Sorgfalt; bereits relativ geringe Schwankungen der Randbedingungen können seine Fähigkeit zur Selbstentlüftung beeinträchtigen. Von großer Bedeutung ist daher eine zuverlässige Methode zur Prüfung der Verarbeitbarkeit, die gleichzeitig den Aufwand so gering wie möglich hält.

Die Dauerhaftigkeit von Beton ist traditionell ein wichtiges Thema im Forschungsinstitut. Die Frostbeanspruchung hochfester Betone mit und ohne Silikastaub wurde mithilfe des CF/CIF-Verfahrens nachgestellt. Dabei wiesen einige silikastaubhaltige Betone keinen ausreichenden Frostwiderstand auf. Als Schädigungsursache konnte ein Überschreiten der kritischen Sättigung des Porenraums nachgewiesen werden. Mit kalksteinhaltigen Portlandkompositzementen beschäftigt sich ein weiterer Bericht. Durch die Untersuchungen zum Einfluss von Kalkstein auf die Dauerhaftigkeit entsprechender Betone wurde die Grundlage für deren breite Anwendung erneut unterstrichen.

Ebenfalls seit längerer Zeit ein Schwerpunkt der Forschungstätigkeiten des Forschungsinstituts ist das Zusammenwirken von Zement und Zusatzmitteln. Langzeitverzögerer (LVZ) sind in der Lage, das Erhärten des Betons für viele Stunden zu verhindern. Sie werden derzeit vor allem dazu genutzt, das Recycling von Frischbetonresten zu erleichtern. Zu ihrer Wirkungsweise war bislang wenig bekannt. Die Untersuchungen im Institut haben unter anderem gezeigt, dass die Sulfatoptimierung der Zemente eine wesentliche Voraussetzung für eine planmäßige Wirkung der LVZ ist.

Die Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) ist komplex, und trotz langjähriger Forschung sind weiterhin nicht alle relevanten Aspekte dieser Reaktion in befriedigendem Umfang erklärt. Um Schäden infolge AKR sicher vermeiden zu können, bedarf es Prüfmethode, die den in der Praxis auftretenden Schadensmechanismen gerecht werden. Von großem Nutzen ist in diesem Zusammenhang das Außenlager auf dem Dach des Institutsgebäudes, auf dem seit mehr als 30 Jahren Probekörper unter praxisnahen Bedingungen gelagert werden.

Die Betontechnischen Berichte, die dieser 30. Sammelband enthält, stellen wieder den aktuellen Wissensstand auf wesentlichen Gebieten der Betontechnologie und Betontechnik in komprimierter Form dar. Alle 30 Bände ergeben zusammen ein umfangreiches und verlässliches Nachschlagewerk für Forscher und Anwender. Mein Dank gilt den Autoren und allen Beteiligten, die zum Gelingen dieses Bandes beigetragen haben.

Düsseldorf, im März 2007

Martin Schneider



Verein Deutscher Zementwerke e.V.
Forschungsinstitut der Zementindustrie
Postfach 30 10 63, D-40410 Düsseldorf
Tannenstraße 2, D-40476 Düsseldorf
Telefon: (49-211) 45 78-1
Telefax: (49-211) 45 78-296
info@vdz-online.de
www.vdz-online.de

VLB-Meldung

Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.)
Betontechnische Berichte
Band 1: 1960 (1961)
Düsseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2007
Band 30: Bibliographische Deskription nach 2004-2006 (2007)

ISSN 0409-2740
ISBN 978-3-7640-0493-4

Foreword

Collected volume of concrete technology reports for 2004 to 2006

The Research Institute of the Cement Industry has been publishing the "Concrete technology reports" since 1960. They deal with current questions relating to the technology, chemistry and mineralogy of concrete that arise from the large number of practical applications of cement and concrete. The publication of the individual concrete technology reports in the journal "beton" is followed every three years by a collected volume. This, the 30th, volume comprises the concrete technology reports for the years 2004 to 2006 and is published as usual in German and English.

Self compacting concrete (SCC) is one of the important concrete technology innovations of recent years. The renaissance of fair-faced concrete in modern architecture can be attributed not least to the new options made available by this extremely free-flowing material. However, dependable production of SCC requires particular care when compared with standard concrete; even relatively slight fluctuations in the marginal conditions can adversely affect its self-deaeration capability. It is therefore very important to have a reliable method of testing the workability that also involves as little effort as possible.

The durability of concrete is traditionally an important topic at the Research Institute. The CF/CIF-method has been used to examine freeze-thaw attack on high-strength concrete with and without silica fume. Some concretes that contain silica fume did not have adequate freeze-thaw resistance. It has been shown that the reason for the damage is that the critical saturation of the pore space has been exceeded. Another report focuses on Portland-composite cements that contain limestone. The investigations into the influence of limestone on the durability of the corresponding concretes have again broadened the basis for their wide application.

The combined effect of cement and admixtures has for a long time been one of the focal points of the research activities of the Research Institute. Long-term retarders are able to prevent concrete from hardening for many hours. At present they are mainly used to assist the recycling of fresh concrete residues. Little was known previously about their mode of action. The investigations at the Institute have shown, among other things, that sulfate-optimization of the cements is an essential pre-condition for planned functioning of long-term retarders.

The alkali-silica reaction (ASR) is complex, and in spite of many years' research not all the relevant aspects of this reaction have been satisfactorily explained. There is a need for test methods that can cope with the damage mechanisms that occur in practice if damage by ASR is to be reliably avoided. Of great benefit in this connection has been the outdoor store on the roof of the Institute building where test pieces have been stored for more than 30 years under realistic conditions.

Once again the concrete technology reports contained in this 30th collected volume represent the current state of knowledge concerning important areas of concrete technology and concrete engineering in condensed form. All the 30 volumes together constitute an extensive and dependable reference work for researchers and users. My thanks go to the authors and all those who have contributed to the success of this volume.

Düsseldorf, March 2007

Martin Schneider

Inhaltsverzeichnis / Contents

Kombiniertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit von SVB – Auslaufkegel Combined test method for assessing the workability of SCC – flow cone <i>Stefan Kordts und Wolfgang Breit, Düsseldorf</i>	<i>7</i>
Auswirkungen einer Frostbeanspruchung auf dichte hochfeste Betone Effects of freeze-thaw attack on dense high-strength concrete <i>Volkert Feldrapppe und Christoph Müller, Düsseldorf</i>	<i>17</i>
Dauerhaftigkeit von Beton mit Portlandkalkstein- und Portlandkompositzementen CEM II-M (S-LL) Durability of concrete made with Portland-limestone and Portland-composite cements CEM II-M (S-LL) <i>Christoph Müller, Düsseldorf und Eberhard Lang, Duisburg</i>	<i>29</i>
Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation von Klinker und Zement Influence of a phosphonic-acid-based long-term retarder on the hydration of clinker and cement <i>Jörg Rickert, Gerd Thielen, Düsseldorf.....</i>	<i>55</i>
AKR-Prüfverfahren – Vergleichbarkeit und Praxis-Relevanz ASR test methods – comparability and practical relevance <i>Eberhard Siebel, Matthias Böhm, Ingmar Borchers, Christoph Müller, Düsseldorf, Jürgen Bokern, Mannersdorf, Elke Schäfer, Holderbank</i>	<i>69</i>



Stefan Kordts und Wolfgang Breit, Düsseldorf

Kombiniertes Prüfverfahren zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit von SVB – Auslaufkegel

Combined test method for assessing the workability of SCC – flow cone

Übersicht

Selbstverdichtender Beton (SVB) ist ein Hochleistungsbeton, dessen besonderes Leistungsvermögen in der Frischbetoneigenschaft „Selbstverdichtung“ besteht. Er weist ein großes Potenzial für die Rationalisierung nicht nur in der Betonfertigteilproduktion, sondern auch des Bauablaufs auf der Baustelle auf. Um diese Vorteile zu nutzen, ist größte Sorgfalt bei der Herstellung und in der Qualitätssicherung zwingend erforderlich. Der Vereinfachung des Betoniervorgangs steht im Vergleich zum herkömmlichen Rüttelbeton unter anderem ein erhöhter Prüfaufwand gegenüber, da die Frischbetoneigenschaften nur durch zwei Prüfkennwerte, das Setzfließmaß und die Trichterauslaufzeit, ausreichend beschrieben werden können. Darüber hinaus ist produktionstäglich mindestens einmal die Blockierneigung mit dem Blockiererring, dem Box-Test oder dem L-Kasten zu überprüfen. Insbesondere bereitet die Ermittlung der Trichterauslaufzeit bei selbstverdichtendem Beton als Transportbeton bei Annahmeprüfungen auf der Baustelle Probleme, da der Einbauvorgang durch diese zusätzliche Prüfung und die zeitaufwendige Reinigung des Trichters behindert werden kann. Im folgenden Beitrag wird mit dem „Auslaufkegel“ ein neues, einfaches Prüfverfahren vorgestellt, mit dem sich bei der Übergabe des Betons auf der Baustelle beide relevanten Frischbetonkennwerte, das Setzfließmaß und die Auslaufzeit, bestimmen lassen.

1 Einleitung

Selbstverdichtender Beton (SVB) ist ein Beton, der entmischungsfrei unter dem Einfluss der Schwerkraft nahezu bis zum Niveausgleich fließt, dabei entlüftet und die Bewehrungsräume sowie die Schalung vollständig ausfüllt [1]. SVB entspricht im frischen Zustand in guter Näherung rheologisch einem Bingham-Körper mit den Kenngrößen Fließgrenze und Viskosität (Bild 1). Das Bingham'sche Fließgesetz beschreibt das Verformungsverhalten einer Suspension unter Scherspannung. Es setzt sich aus einem konstanten Faktor, der Fließgrenze τ_f , und einem variablen Anteil, der vom Verhältnis der aufgetragenen Scherspannung τ und der Belastungsgeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängig ist und durch die Viskosität η ausgedrückt wird, zusammen. Die Fließgrenze gibt die Energie an, die von außen aufgebracht werden muss, damit die Suspension zu fließen beginnt. Die Viskosität kennzeichnet den Widerstand gegen Verformung während des Fließens.

Um die rheologischen Eigenschaften von SVB vollständig zu beschreiben, werden im Gegensatz zu herkömmlichen Rüttelbetonen, die durch eines der vier in DIN EN 12350 aufgeführten Prüfverfahren kategorisiert werden können, zwei Kenngrößen – Fließgrenze und Viskosität – benötigt. So ist es bei SVB zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit unerlässlich, zwei Prüfverfahren heranzuziehen, die teils mehr die Fließgrenze und teils eher die Viskosität bewerten. Darüber hinaus müssen Einbaubarkeit (blockierungsfreies Fließen), Stabilität gegen Sedimentation (homogene Grobkornverteilung) und Selbstentlüftung begutachtet werden.

2 Ermittlung der rheologischen Eigenschaften von SVB

Zur Ermittlung der rheologischen Eigenschaften selbstverdichtender Betone haben sich das Setzfließmaß und die Trichterauslaufzeit

Abstract

Self compacting concrete (SCC) is a high-performance concrete characterized by the "self compacting" property of the fresh concrete. It has great potential not only for rationalizing the production of precast concrete elements as well as construction work on site. Very great care during production and quality assurance is essential if these advantages are to be utilized. The concreting process is simplified when compared with conventional vibrated concrete, but against this has to be set an increased amount of testing as the fresh concrete properties can only be described adequately by two test parameters, the slump flow and the funnel flow time. In addition to this the tendency to blocking in the face of obstacles must be tested with the J-ring, the box-test or the L-box at least once per day during production. Determination of the V-funnel flow time for self compacting concrete used as ready-mixed concrete as acceptance test causes particular problems on construction sites as this flow test and the time-consuming cleaning of the funnel can interfere with the placement process. The following contribution describes a simple new test method using a "flow cone" with which both relevant fresh concrete parameters, namely the slump flow and the flow time, can be determined when the concrete is delivered to the construction site.

1 Introduction

Self compacting concrete (SCC) is a concrete that flows to a virtually uniform level under the influence of gravity without segregation during which it deaerates and completely fills the formwork and the spaces between the reinforcement [1]. In the fresh state SCC corresponds rheologically to a good approximation to a Bingham

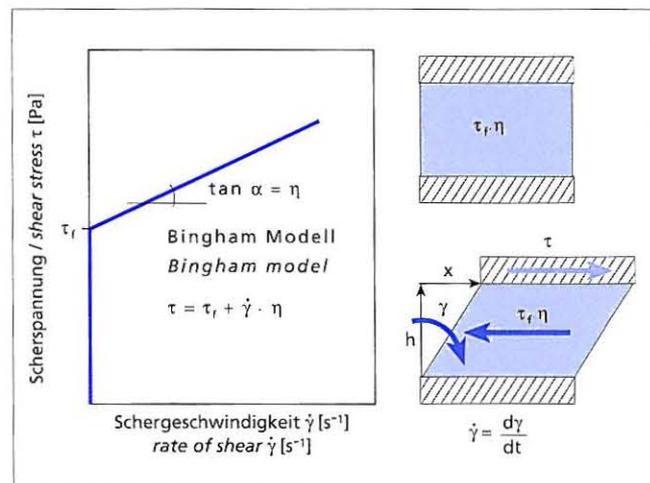


Bild 1: Bingham-Modell zur Beschreibung des Verformungsverhaltens von Suspensionen mit den Kenngrößen Fließgrenze τ_f und Viskosität η

Figure 1: Bingham model for describing the deformation behaviour of suspensions with the parameters yield value τ_f and viscosity η

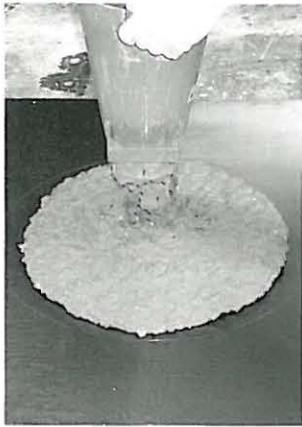


Bild 2: Durchführung der Setzfließmaßprüfung mit umgedrehtem Setztrichter auf Setzfließplatte (900 x 900 mm) mit 500-mm-Markierung für die Bestimmung der Fließzeit
Figure 2: Carrying out the slump flow test with the inverted slump cone on the slump flow plate (900 x 900 mm) with 500 mm mark for determining the flow time

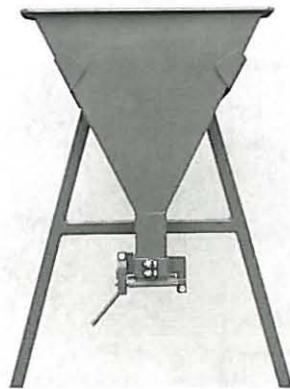


Bild 3: Auslauftrichter für SVB zur Bestimmung der Trichterauslaufzeit T ($b_{\text{oben}} = 515$ mm, $b_{\text{unten}} = 65$ mm, $h_{\text{ges}} = 600$ mm, Neigung = 45°)
Figure 3: Flow-funnel for SCC for determining the V-funnel flow time T ($b_{\text{top}} = 515$ mm, $b_{\text{bottom}} = 65$ mm, $h_{\text{total}} = 600$ mm, slope = 45°)

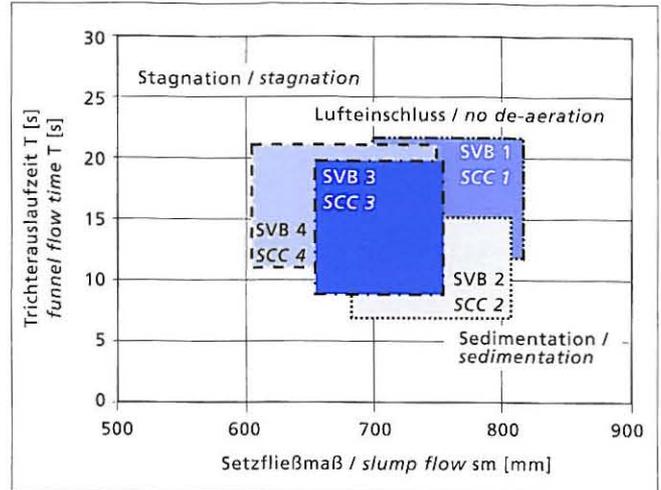


Bild 4: Verarbeitbarkeitsfenster für vier verschiedene SVB
Figure 4: Workability windows for four different SCCs

bewährt. Bei der Setzfließmaßprüfung wird die Hohlkegelstumpfform (Setztrichter) aus der Slumpprüfung nach DIN EN 12350-2 mit den Abmaßen $\varnothing_u = 200$ mm, $\varnothing_o = 100$ mm, $h = 300$ mm umgedreht auf eine Setzfließplatte mit einer Kantenlänge von mindestens 800 x 800 mm aufgesetzt und mit dem zu untersuchenden SVB befüllt. Nach dem Ziehen des Setztrichters wird analog zur Ausbreitmaßprüfung der mittlere Durchmesser des sich nach Beendigung des Fließvorgangs ausgebreiteten Betons bestimmt. Das Setzfließmaß s_m ist in erster Linie geeignet, den optimalen Fließmittelgehalt und damit die Fließgrenze zu beurteilen. Bild 2 zeigt die Setzfließmaßprüfung.

Die Trichterauslaufzeit T wird mithilfe eines Trichters gemäß Bild 3 ermittelt. Dabei wird der Trichter mit dem zu prüfenden SVB befüllt. Nach Öffnen der Verschlussklappe wird die Zeit in Sekunden gemessen, die der Beton benötigt, um aus dem Trichter auszufließen. Die Trichterauslaufzeit erlaubt Rückschlüsse auf die Viskosität des SVB. Da die Viskosität von SVB hauptsächlich vom Wasser-Feststoffvolumenverhältnis und der Gesamtsieblinie abhängt, fließen wasserreiche niedrigviskose SVB schneller aus dem Trichter aus als wasserärmere.

Die Viskosität eines SVB kann bei viskoserem Betonen teilweise auch durch die Fließzeit (früher t_{500} -Zeit) abgeschätzt werden. Die Fließzeit wird während der Setzfließmaßprüfung ermittelt. Dabei wird die Zeit gemessen, die der SVB benötigt, um auf einen Durchmesser von 500 mm auszufließen.

Die oben genannten Verfahren sind Bestandteil der in Vorbereitung befindlichen DAfStb-Richtlinie „Selbstverdichtender Beton“ [2] und dort im Anhang M beschrieben. Eine Beschreibung und Auflistung zusätzlicher Prüfverfahren ist u.a. in [3] enthalten.

3 Beurteilung der Verarbeitbarkeit von SVB

Die Verarbeitungseigenschaften selbstverdichtender Betone lassen sich über Verarbeitbarkeitsbereiche beurteilen. Dazu ist es zweckmäßig, in einem Diagramm die Werte der Trichterauslaufzeit über die zugehörigen, zur selben Zeit ermittelten Setzfließmaße aufzutragen [3, 4]. Der Bereich, in dem ein SVB selbstverdichtende Eigenschaften besitzt, ist stark von den verwendeten Ausgangsstoffen abhängig. Daher können in einer Richtlinie nicht allgemeingültige Grenzen oder Verarbeitungsklassen festgelegt werden. Bild 4 verdeutlicht diese Abhängigkeiten und zeigt die Verarbeitbarkeitsbereiche für vier unterschiedlich zusammengesetzte selbstverdichtende Betone. Je nach Zusammensetzung liegen die entsprechenden Bereiche um die von Okamura angegebenen Zielwerte für Selbst-

ham solid with the characteristic variables of yield value and viscosity (see Fig. 1). The Bingham flow law describes the deformation behaviour of a suspension under shear stress. It is made up of a constant factor, the yield value τ_0 , and a variable component that depends on the ratio of the applied shear stress τ to the rate of loading $\dot{\gamma}$, and is expressed by the viscosity η . The yield value gives the energy that must be applied externally for the suspension to start to flow. The viscosity characterizes the resistance to deformation during the flow process.

In contrast to conventional vibrated concretes that can be categorized by one of the four test methods listed in DIN EN 12350, two parameters – yield value and viscosity – are needed for a full description of the rheological properties of SCC. It is therefore essential to use two test procedures for assessing the workability of SCC – one mainly for evaluating the yield value and the other for the viscosity. The placeability (blocking-free flow), stability to sedimentation (homogeneous distribution of coarse particles) and self-deaeration must also be examined.

2 Determination of the rheological properties of SCC

The slump flow and the V-funnel flow time have proved useful for determining the rheological properties of self compacting concretes.

For the slump flow test the hollow truncated cone (slump cone) from the slump test defined in DIN EN 12350-2 with a bottom diameter of 200 mm, a top diameter of 100 mm and a height of 300 mm is placed inverted on a slump flow plate with an edge length of at least 800 x 800 mm and filled with the SCC to be tested. After the slump cone has been withdrawn the average diameter of the spread concrete after completion of this flow process is determined in the same way as for the flow diameter test. The slump flow s_m is primarily suitable for assessing the optimum plasticizer content and hence the yield value. Fig. 2 shows the slump flow test.

The V-funnel flow time T is determined using a funnel of the type shown in Fig. 3. The funnel is filled with the SCC to be tested. After the outlet flap has been opened the time in seconds taken for the concrete to flow from the funnel is measured. The V-funnel flow time provides information about the viscosity of the SCC. The viscosity of SCC depends mainly on the water/solids volumetric ratio and the overall grading curve, so water-rich, low-viscosity SCCs flow more rapidly from the funnel than those with less water.

With more viscous concretes the viscosity can in some cases also be estimated by the flow time (previously t_{500} time). The flow time is measured during the slump flow test by measuring the time required by the SCC to flow out to a diameter of 500 mm.

The procedures mentioned above form part of the DAfStb guideline “Self compacting concrete” currently in preparation [2]

verdichtung von $sm = 700$ mm und $T \sim 15$ s [5]. Die Zusammensetzungen der Betone sind in Tafel 1 enthalten.

Die in der DAfStb-Richtlinie verankerte „Fensterlösung“ für SVB [2, 3] ermöglicht dem Hersteller von selbstverdichtendem Beton, die Verarbeitbarkeitsigenschaften seines SVB in Frisch- und Festbetonuntersuchungen zu ermitteln und in der Erstprüfung zu belegen. Der Hersteller sichert die Eigenschaft „Selbstverdichtung“ zu und gibt die Zielwerte und zulässigen Abweichungen für das Setzfließmaß und die Trichterauslaufzeit an. Die Grenzen des Fensters müssen in der laufenden Produktion durch die Eigenüberwachung kontinuierlich überprüft werden, da sie sich durch Schwankungen der Ausgangsstoffe verändern können. Befindet sich mindestens ein Wert z.B. bei der Übergabe vor dem Einbau nicht im Fenster, wird der Beton verworfen oder es müssen geeignete Korrekturmaßnahmen (z.B. Fließmittelnachdosierung) eingeleitet werden, um den SVB wieder in den Verarbeitbarkeitsbereich, d.h. in die Grenzen des nachgewiesenen SVB-Fensters, zu bringen.

Um den Prüfaufwand bei der Übergabe von selbstverdichtendem Beton als Transportbeton auf der Baustelle zu verringern, darf gemäß Abschnitt 5.4.1 der SVB-Richtlinie alternativ zur Trichterauslaufzeit die Fließzeit verwendet werden, wenn in der Erstprüfung ein eindeutiger Zusammenhang zur Trichterauslaufzeit nachgewiesen wird.

Bild 5 zeigt für zwei verschiedene selbstverdichtende Betone SVB 3 und SVB 4 die Fließzeit über der entsprechenden Trichterauslaufzeit. Die Zusammensetzung der Betone ist in Tafel 1 enthalten. Während für SVB 3 eine Korrelation zwischen der Fließzeit und der Trichterauslaufzeit vorhanden ist, kann für SVB 4 eine derartige Abhängigkeit nicht festgestellt werden. Besonders niedrigviskose SVB mit schnellen Auslaufzeiten lassen bei geringen Fließzeiten unter zwei Sekunden kaum einen vernünftigen Rückschluss auf die Trichterauslaufzeit und damit auf die Viskosität zu. Aufgrund der erhöhten Streuung müssen die zulässigen Abweichungen um den Zielwert recht eng gefasst werden, wodurch eine Fehlbewertung der Viskosität nicht ausgeschlossen werden kann.

Ziel dieser Arbeit war es, auf der Basis der bereits etablierten und anerkannten Prüfverfahren ein einfaches, baustellentaugliches Prüfgerät zu entwickeln, mit dem gleichzeitig das Setzfließmaß und ein gut auflösender und messbarer Prüfwert für die Viskosität ermittelt werden kann.

and are described there in Appendix M. A description and list of additional test methods are contained in, among others, [3].

3 Assessing the workability of SCC

The workability properties of self compacting concretes can be assessed by workability ranges, for which it is helpful to plot the values of the V-funnel flow time in a diagram against the associated slump flow values determined at the same time [3, 4]. The range in which a SCC has self compacting properties is heavily dependent on the constituents used. It is therefore not possible to lay down universally valid limits or workability classes in a guideline. Fig. 4 illustrates these relationships and shows the workability ranges for four self compacting concretes with different compositions. The corresponding ranges depend on the composition and lie around the target values for self compaction specified by Okamura of $sm = 700$ mm and $T \approx 15$ s [5]. The compositions of the concretes are listed in Table 1.

The “window solution” for SCC [2, 3] that is incorporated in the DAfStb guideline makes it possible for the producers of self compacting concrete to determine the workability properties of their SCCs in fresh and hardened concrete investigations and to prove them in the initial testing. The producer guarantees the “self compacting” property and specifies the target values and permissible deviations for the slump flow and the V-funnel flow time. The limits of the window must be checked continuously during production by internal monitoring as they can change due to fluctuations in the constituents. If one or more values does not lie within the window, e.g. at delivery before placement, the concrete is rejected or suitable corrective measures (e.g. addition of plasticizer) must be initiated to bring the SCC back into the workability range, i.e. into the limits of the established SCC window.

To reduce the amount of testing when self compacting concrete is delivered as ready-mixed concrete to a building site Section 5.4.1 of the SCC guideline allows the flow time to be used as an alternative to the V-funnel flow time provided a clear relationship to the V-funnel flow time has been demonstrated during the initial testing.

Fig. 5 shows the flow times for two different self compacting concretes, SCC 3 and SCC 4, plotted against the corresponding V-funnel flow times. The compositions of the concretes are listed in Table 1. There is a correlation between the flow time and the

V-funnel flow time for SCC 3, but this relationship cannot be established for SCC 4. SCCs with particularly low viscosities have low flow times of less than 2 seconds and cannot really provide any sensible information about the V-funnel flow time and hence about the viscosity. Because of the increased scatter the permissible deviations from the target value must be defined quite tightly, with the result that incorrect evaluation of the viscosity cannot be ruled out.

The aim of this work was to use the already established and recognized test methods as the basis for developing simple test equipment suitable for a building site with which the slump flow and a measurable test value for the viscosity that provides a good degree of resolution could be determined simultaneously.

4 The flow cone

The factors affecting the fresh and hardened concrete proper-

Tafel 1: Zusammensetzungen der selbstverdichtenden Betone SVB 1 bis SVB 4
Table 1: Concrete compositions of the self compacting concretes SCC 1 to SCC 4

	SVB 1 SCC 1	SVB 2 SCC 2	SVB 3 SCC 3	SVB 4 SCC 4
Zement/Cement	CEM III/A 32,5 R	CEM III/A 32,5 R	CEM I 32,5 R	CEM III/A 32,5 N
Zementgehalt Cement content [kg/m ³]	240	270	285	240
Zusatzstoff Concrete addition	Flugasche 1 Fly ash 1	Flugasche 1 Fly ash 1	Kalksteinmehl Limestone powder	Flugasche 2 Fly ash 2
Zusatzstoffgehalt Concrete addition content [kg/m ³]	310	280	265	310
Wassergehalt Water content [kg/m ³]	168	173	177	175
Fließmittel (PCE) Plasticizer (PCE) [mass %] w.r.t. cement	PCE 2 0,9	PCE 1 3,0	PCE 2 1,1	PCE 2 1,0
Gesteinskörnung Aggregate [kg/m ³]	1566	1561	1607	1543
Luftgehalt Air content [l/m ³]	15	15	15	15

4 Der Auslaufkegel

Im Rahmen eines Gemeinschaftsforschungsvorhabens der Forschungsgemeinschaft Transportbeton e.V. (FTB), Kamp-Lintfort, und des Forschungsinstituts der Zementindustrie (FIZ), Düsseldorf, werden die Einflüsse auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften selbstverdichtender Betone ermittelt. Dabei ist auch die Möglichkeit untersucht worden, einen Setztrichter so zu modifizieren, dass damit auch reproduzierbar und ausreichend auflösend Auslaufzeiten gemessen werden können. Durch die Verlängerung des Setztrichters auf unterschiedliche Auslaufquerschnitte unter Beibehaltung der Kegelneigung und des zu prüfenden Betonvolumens ließen sich die Auslaufzeiten variieren. Dazu wurde ein handelsüblicher Setztrichter auf eine Halterung mit Stativ montiert, der durch einen Schieber in der Halterung an der Unterseite verschlossen werden konnte. An der Unterseite der Halterung ließen sich verschiedene Auslaufdüsen mit den Durchmessern 50 mm, 60 mm, 70 mm und 80 mm anbringen. Das Stativ war so eingestellt, dass sich der Setztrichter 300 mm über der Ausbreitplatte befand. Bild 6 zeigt den Setztrichter, die Setztrichterhalterung, vier verschiedene Auslaufdüsen und den Schieber. Der montierte Auslaufkegel mit dem geringsten Auslaufquerschnitt mit einem Durchmesser von 50 mm ist in Bild 7 dargestellt.

5 Frischbetonuntersuchungen

5.1 Zusammensetzung der Betone

Zur Ermittlung der Auslaufzeiten mit dem Auslaufkegel wurden sechs unterschiedlich zusammengesetzte selbstverdichtende Betone hergestellt. Dabei handelte es sich jeweils um Betone des Mehlkorntyps. Als Zement wurde ein Portlandzement CEM I 32,5 R sowie ein Hochofenzement CEM III/A 32,5 N und als Zusatzstoff Kalksteinmehl sowie Flugasche verwendet. Der Mehlkorngesamtgehalt aus Zement und Zusatzstoff betrug 550 kg/m^3 . Als Zugabewasser kam Leitungswasser der Stadt Düsseldorf zum Einsatz. Der Wassergehalt entsprach dem in Vorversuchen ermittelten optimalen Wassergehalt. Die Gesteinskörnung bestand aus Rheinsand und Rheinkies mit einem Größtkorn von 16 mm. Sie war kernfeucht und oberflächentrocken. Das Leimvolumen und die Sieblinie der Gesteinskörnung waren so gewählt, dass in allen Fällen blockierungsfreies Fließen sichergestellt war. Durch die Kombination der Ausgangsstoffe und deren Proportionierung wurde nahezu der gesamte rheologische Bereich vom niedrigviskosen bis zum höherviskosen selbstverdichtendem Beton abgedeckt. Die Zusammensetzungen der Betone sind in Tafel 2 aufgeführt.

5.2 Herstellung und Prüfungen

Die Betonausgangsstoffe wurden in der Reihenfolge Gesteinskörnung, Zement und Flugasche, Zugabewasser vorgemischt und nach Zugabe des Fließmittels in einem 250 l fassenden Laborzwangsmischer drei Minuten lang gemischt. Nach dem Mischen wurde das Setzfließmaß und die Trichterauslaufzeit gemäß [2] (s. auch Abschnitt 2) sowie einmal die Blockierneigung mit dem Box-Test [3, 5] des Betons ermittelt. Danach wurde an einer einmal hergestellten Betonmischung mit dem Auslaufkegel und den verschiedenen Auslaufdüsen in der Reihenfolge 80 mm, 70 mm, 60 mm und 50 mm die Auslaufzeit und das resultierende Setzfließmaß gemessen. Um auszuschließen, dass die Auslaufzeiten

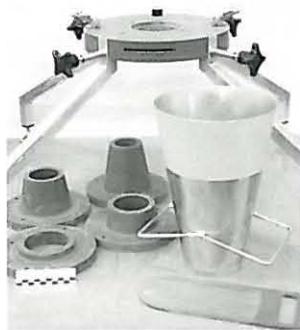


Bild 6: Bestandteile des Auslaufkegels: Setztrichter, Setztrichterhalterung, Auslaufdüsen und Schieber
Figure 6: Components of the flow cone: slump cone, slump cone support stand, outlet nozzles and slide

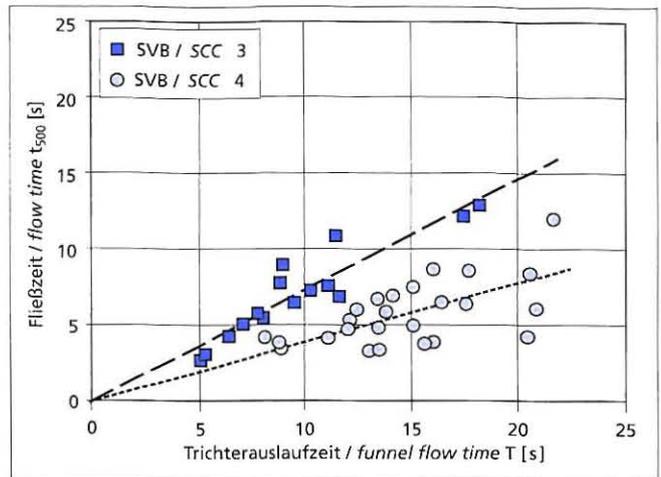


Bild 5: Zusammenhang zwischen Trichterauslaufzeit und Fließzeit für zwei verschiedene SVB

Figure 5: Relationship between V-funnel flow time and flow time for two different SCCs

of self compacting concretes are being determined as part of the joint research project between the FTB (Ready-Mixed Concrete Research Association), Kamp-Lintfort and the FIZ (Research Institute of the Cement Industry), Düsseldorf. The possibility was also examined of modifying a slump cone so that it can be used for measuring reproducible flow times with adequate resolution. The



Bild 7: Montierter Auslaufkegel mit 50-mm-Auslaufdüse
Figure 7: Assembled flow cone with 50 mm outlet nozzle

The flow times can be varied by extending the slump cone to give different outlet cross-sections while retaining the cone angle and the volume of concrete to be tested. A normal commercial slump cone was mounted on a support stand and can be closed off at the bottom by a slide in the support. Different outlet nozzles with diameters of 50 mm, 60 mm, 70 mm and 80 mm can be mounted on the underside of the support. The stand was adjusted so that the slump cone was located 300 mm above the flow plate. Fig. 6 shows the slump cone, the slump cone support stand, four different outlet cross-sections and the slide. The assembled flow cone with the smallest outlet cross-section with a diameter of 50 mm is shown in Fig. 7.

5 Fresh concrete investigations

5.1 Concrete compositions

Six self compacting concretes with different compositions were produced for determining the flow times with the flow cone. They were all concretes of the ultrafines type. A CEM I 32,5 R Portland cement and a CEM III/A 32,5 N blastfurnace cement were used as the cements and limestone powder and fly ash were used as the additions. The ultrafines content, consisting of cement and additions, was 550 kg/m^3 . The mixing water was tap water from the town of Düsseldorf. The water content corresponded to the optimum water content determined in the preliminary trials. The aggregate consisted of Rhine sand and Rhine gravel with a maximum size of 16 mm. It was moist internally and dry at the surface. The paste volume and the grading curve of the aggregate were chosen to ensure blocking-free flow in all cases. The combination of the constituents and their proportioning ensured that virtually the

Tafel 2: Zusammensetzungen der selbstverdichtenden Betone SVB 5 bis SVB 10
 Table 2: Concrete compositions of the self compacting concretes SCC 5 to SCC 10

	SVB 5 SCC 5	SVB 6 SCC 6	SVB 7 SCC 7	SVB 8 SCC 8	SVB 9 SCC 9	SVB 10 SCC 10
CEM I 32,5 R [kg/m ³]	295	295	295	295	240	-
CEM III/A 32,5 N [kg/m ³]	-	-	-	-	-	240
Kalksteinmehl Limestone powder [kg/m ³]	255	255	255	-	-	-
Flugasche Fly ash [kg/m ³]	-	-	-	255	310	310
Wasser Water [kg/m ³]	177	177	177	170	173	170
Gesteinskörnung Aggregate [kg/m ³]	1595	1595	1595	1570	1546	1548
Fließmittel (PCE) Plasticizer (PCE) [mass %] w.r.t. cement	PCE 2 1,0	PCE 1 3,0	PCE 1 3,3	PCE 1 2,8	PCE 1 3,0	PCE 1 2,6
Luftgehalt Air content [l/m ³]	20	20	20	20	20	20

während der Prüfserie durch ein Ansteifen des selbstverdichtenden Betons beeinflusst wurden, wurden abschließend noch einmal das Setzfließmaß und die Trichterauslaufzeit bestimmt. Die Durchführung der Prüfungen eines einmal hergestellten Betons dauerte für eine Serie rd. 25 min.

Erreichte dieser Beton die Grenze der Fließfähigkeit für Selbstverdichtung, wurde Fließmittel in Höhe von 0,2 M.-% bis 0,4 M.-% bezogen auf den Zementgehalt in den Mischer nachdosiert und 90 s gemischt. Danach wurde an dem so modifizierten Beton (z.B. SVB 6-2 in den Bildern 8 und 9) erneut die Prüfserie im alten Rhythmus durchgeführt.

5.3 Ermittlung der Frischbetoneigenschaften mit dem Auslaufkegel

5.3.1 Allgemeines

Im Folgenden wird stellvertretend an den selbstverdichtenden Betonen SVB 6 in der Kombination CEM I und Kalksteinmehl und SVB 9 in der Kombination CEM I und Flugasche die Ermittlung der Frischbetoneigenschaften mit dem Auslaufkegel dargestellt.

5.3.2 Ermittlung der Frischbetoneigenschaften von SVB 6

Die Bilder 8 und 9 zeigen die Frischbetoneigenschaften von SVB 6 in drei hintereinander folgenden Prüfserien. In Bild 8 ist die jeweilige Auslaufzeit über dem verwendeten Auslauftrichter bzw. Auslaufkegel aufgetragen. Dabei ist T die Trichterauslaufzeit nach Abschnitt 2, während die Zahlen 100 bis 50 dem Auslaufdurchmesser des Auslaufkegels in Millimetern entsprechen. In Bild 9 sind die zugehörigen Setzfließmaße über den entsprechenden Auslaufdurchmesser dargestellt. Bild 10 zeigt die Ermittlung der Auslaufzeit und des Setzfließmaßes mit dem Auslaufkegel und dem 60-mm-Durchmesser.

Die Serie SVB 6-1 wurde unmittelbar nach dem Mischungs-ende durchgeführt. Der Vergleich der Setzfließmaße und Trichterauslaufzeiten zu Beginn der Serie mit den Werten am Ende nach rd. einer halben Stunde ergibt einen Anstieg der Trichterauslaufzeit von $T_a = 10$ s auf $T_c = 16$ s (s. Bild 8) sowie einen Abfall des Setzfließmaßes von $sm_a = 720$ mm auf $sm_c = 600$ mm (s. Bild 9). Diese Veränderungen der rheologischen Eigenschaften sind auf ein Ansteifen des Betons während der Prüfungen zurückzuführen, sodass die Werte dieser Serie nicht hinreichend geeignet sind, den Einfluss des Auslaufquerschnitts auf die Auslaufzeit und das Setzfließmaß zu bewerten.

50 mm. To prevent the cone flow times during the test series from being affected by stiffening of the self compacting concrete the slump flow and the V-funnel flow time were then determined again. The testing of a specially produced concrete lasted for about 25 minutes for one series.

When this concrete reached the limit of flowability for self compaction 0.2 to 0.4 mass % of plasticizer relative to the cement content was added to the mixer and mixed for 90 s. The test series was then carried out again in the original sequence on the modified concrete (e.g. SCC 6-2 in Figs. 8 and 9).

5.3 Determination of the fresh concrete properties with the flow cone

5.3.1 General

The determination of the fresh concrete properties with the flow cone is described below using the example of self compacting concrete SCC 6 with a combination of CEM I cement and limestone powder, and SCC 9 with a combination of CEM I cement and fly ash.

5.3.2 Determination of the fresh concrete properties of SCC 6

Figs. 8 and 9 show the fresh concrete properties of SCC 6 in three test series carried out one after the other. In Fig. 8 the respective flow time is plotted against the flow funnel or flow cone used. T is the V-funnel flow time as described in Section 2, while the numbers 100 to 50 correspond to the outlet diameters of the flow cone in mm. The associated slump flows are shown in Fig. 9 plotted against the corresponding outlet diameters. Fig. 10 shows the flow time and slump flow being measured with the flow cone and the 60 mm diameter nozzle.

The SCC 6-1 series was carried out immediately after the end of mixing. Comparison of the slump flows and V-funnel flow times at the start of the series with the values at the end of the series after about half an hour shows a rise in the V-funnel flow time from $T_a = 10$ s to $T_c = 16$ s (see Fig. 8) and a drop in the slump flow from $sm_a = 720$ mm to $sm_c = 600$ mm (see Fig. 9). These changes in the rheological properties can be attributed to the stiffening of the concrete during the test, so the values in this series were not suitable for evaluating the influence of the outlet cross section on the flow time and the slump flow.

The SCC 6-2 series was achieved by subsequent addition of 0.2 mass % of plasticizer relative to the cement after completion of

entire rheological range from low viscosity to high viscosity self compacting concrete was covered. The compositions of the concretes are listed in Table 2.

5.2 Production and testing

The concrete constituents were premixed in the sequence: aggregate, cement and fly ash, mixing water, and then mixed for 3 minutes after addition of the plasticizer in a mechanical laboratory mixer with a capacity of 250 l.

After the mixing, the slump flow and the V-funnel flow time as described in [2] (see also Section 2) of the concrete were determined and the blocking tendency was measured once with the box test [3, 5]. The flow time and the resulting slump flow were then measured on a specially produced concrete mix using the flow cone and the different flow nozzles in the sequence 80 mm, 70 mm, 60 mm and

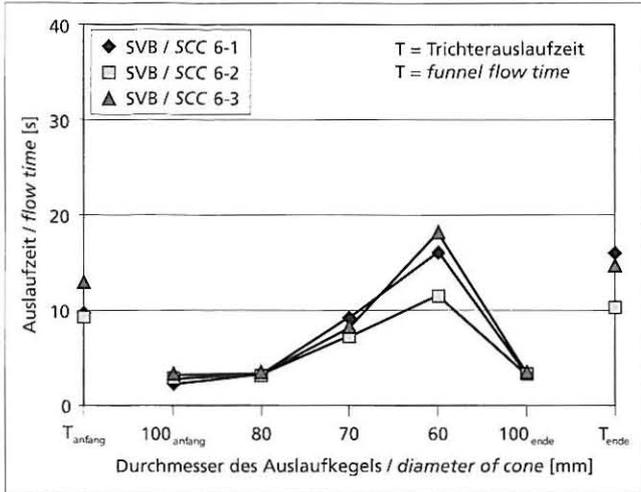


Bild 8: Veränderung der Auslaufzeit in Abhängigkeit vom Durchmesser des Auslaufkegels und zeitliche Entwicklung für SVB 6
Figure 8: Change in flow time as a function of the diameter of the flow cone showing the development with time for SCC 6 (anfang = start; ende = end)

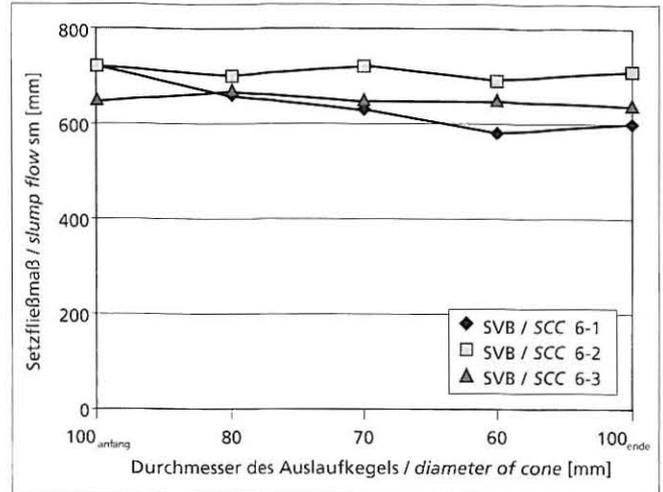


Bild 9: Veränderung des Setzfließmaßes in Abhängigkeit vom Durchmesser des Auslaufkegels und zeitliche Entwicklung für SVB 6
Figure 9: Change in slump flow as a function of the diameter of the flow cone showing the development with time for SCC 6

Eine Fließmittelnachdosierung nach Abschluss der Serie SVB 6-1 zum Zeitpunkt 30 Minuten nach Mischungsende in Höhe von 0,2 M.-% v.z führte zur Serie SVB 6-2. Sie brachte den Beton in die anfängliche Fließfähigkeit sowohl im Hinblick auf das Setzfließmaß als auch auf die Trichterauslaufzeit zurück und sorgte für gleich bleibende rheologische Eigenschaften. Dies kann wiederum durch den Vergleich der Werte für die Trichterauslaufzeit und das Setzfließmaß am Anfang und am Ende dieser Serie gesehen werden ($T_a = 9$ s, $T_c = 10$ s; $sm_a = 720$ mm, $sm_c = 710$ mm). Die Auslaufzeit veränderte sich in Abhängigkeit des Auslaufquerschnitts des jeweiligen Kegels, während das Setzfließmaß kaum beeinflusst wurde. Nach Abschluss der Serie SVB 6-2 wurden die Prüfungen nach einer Pause von weiteren 15 Minuten (75 min nach Herstellungsende) am gleichen Beton in der Serie SVB 6-3 wiederholt. Wiederum veränderten sich die rheologischen Eigenschaften des Betons während des Prüfzeitraums kaum ($T_a = 13$ s, $T_c = 15$ s; $sm_a = 650$ mm, $sm_c = 640$ mm). Ebenfalls hatte der verwendete Auslaufquerschnitt des jeweiligen Kegels kaum einen Einfluss auf das sich ergebende Setzfließmaß.

Die Serien SVB 6-2 und SVB 6-3 sind geeignet, um Aussagen zum Ausfließverhalten des Betons in Abhängigkeit unterschiedlicher Ausfließquerschnitte zu treffen, da der Einfluss des Verarbeitbarkeitsabfalls nahezu unterdrückt werden konnte.

5.3.3 Ermittlung der Frischbetoneigenschaften von SVB 9

Die Bilder 11 und 12 zeigen die Frischbetoneigenschaften von SVB 9 für die drei nacheinander durchgeführten Prüfserien. In Bild 11 ist die jeweilige Auslaufzeit über dem verwendeten Auslauftrichter bzw. Auslaufkegel aufgetragen. In Bild 12 sind die zugehörigen Setzfließmaße über den entsprechenden Auslaufdurchmesser dargestellt.

Die Serie SVB 9-1 wurde unmittelbar nach dem Mischungsende durchgeführt. Der Vergleich der Trichterauslaufzeiten und Setzfließmaße zu Beginn und nach etwa 25 Minuten am Ende der Serie ergibt einen überproportionalen Anstieg der Trichterauslaufzeit ($T_a = 12$ s, $T_c = 19$ s, s. Bild 11) sowie einen starken Abfall des Setzfließmaßes ($sm_a = 710$ mm, $sm_c = 500$ mm, s. Bild 12). Die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften sind, wie bereits bei Mischung SVB 6-1 beobachtet, auf eine Reagglomeration der Feinstoffe im Beton zurückzuführen, sodass die Werte dieser Serie ebenfalls nicht geeignet sind, um den Einfluss des Auslaufquerschnitts auf die Auslaufzeit und das Setzfließmaß zu bewerten.

Eine Fließmittelnachdosierung in Höhe von 0,4 M.-% v.z 30 Minuten nach Mischungsende führte zur Serie SVB 9-2. Sie erhöhte die Fließfähigkeit sowohl im Hinblick auf das Setzfließmaß

the SCC 6-1 series at a time 30 minutes after the end of mixing. The concrete was restored to its initial flowability both in respect of the slump flow and of the V-funnel flow time, ensuring uniform rheological properties. This can be seen by comparing the values for the V-funnel flow time and slump flow at the start and end of the series ($T_a = 9$ s, $T_c = 10$ s; $sm_a = 720$ mm, $sm_c = 710$ mm). The flow time changed as a function of the outlet cross-section of the particular cone, while the slump flow was hardly affected. When the SCC 6-2 series had been completed the tests were repeated after a pause of a further 15 min (75 minutes after the end of production) on the same concrete for the SCC 6-3 series. Again there was hardly any change in the rheological properties of the concrete during the test period ($T_a = 13$ s, $T_c = 15$ s; $sm_a = 650$ mm, $sm_c = 640$ mm). Once again the outlet cross section of the particular cone had hardly any influence on the resulting slump flow.

The SCC 6-2 and SCC 6-3 series were therefore suitable for providing information about the flow behaviour of the concrete as a function of different outlet cross-sections as the influence of loss of workability had been almost completely suppressed.

5.3.3 Determination of the fresh concrete properties of SCC 9

Figs. 11 and 12 show the fresh concrete properties of SCC 9 for the three test series carried out one after the other. The respective flow



Bild 10: Ermittlung der Auslaufzeit und des Setzfließmaßes für SVB 6 mit dem Auslaufkegel und montierter 60-mm-Auslaufdüse

Figure 10: Determination of the flow time and the slump flow for SCC 6 with the flow cone using the 60 mm outlet nozzle

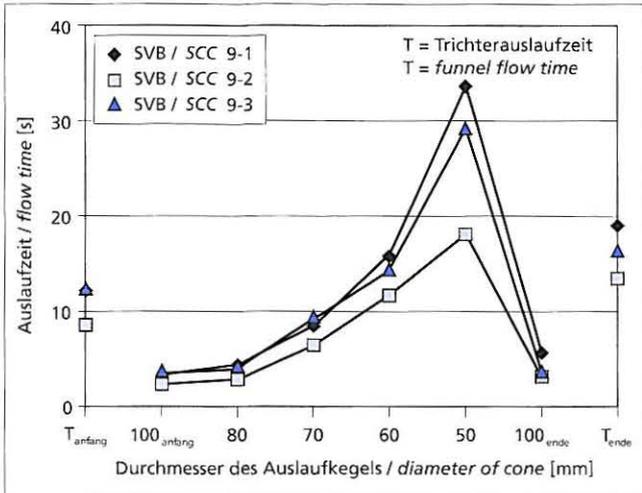


Bild 11: Veränderung der Auslaufzeit in Abhängigkeit vom Durchmesser des Auslaufkegels und zeitliche Entwicklung für SVB 9
 Figure 11: Change in flow time as a function of the diameter of the flow cone showing the development with time for SCC 9

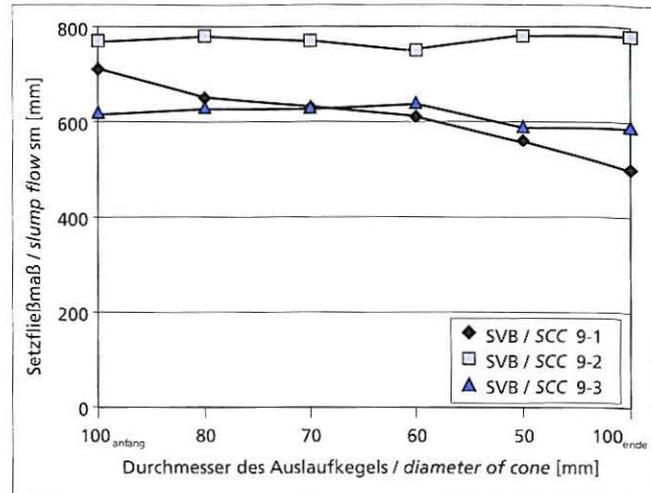


Bild 12: Veränderung des Setzfließmaßes in Abhängigkeit vom Durchmesser des Auslaufkegels und zeitliche Entwicklung für SVB 9
 Figure 12: Change in slump flow as a function of the diameter of the flow cone showing the development with time for SCC 9

als auch auf die Trichterauslaufzeit und sorgte für gleich bleibende rheologische Eigenschaften. Dies wird wiederum durch den Vergleich der Werte für die Trichterauslaufzeit und das Setzfließmaß am Anfang und am Ende der Serie bestätigt ($T_a = 9$ s, $T_c = 13$ s; $sm_a = 770$ mm, $sm_c = 780$ mm). Die Auslaufzeit veränderte sich in Abhängigkeit des Auslaufquerschnitts des jeweiligen Kegels, während das Setzfließmaß kaum beeinflusst wurde. Nach Abschluss der Serie SVB 9-2 wurden die Prüfungen nach einer Pause von weiteren 30 Minuten (90 min nach Herstellungsende) in der Serie SVB 9-3 wiederholt. Auch hier veränderten sich die rheologischen Eigenschaften des Betons während des Prüfzeitraumes kaum ($T_a = 12$ s, $T_c = 16$ s; $sm_a = 620$ mm, $sm_c = 590$ mm). Der verwendete Auslaufquerschnitt des jeweiligen Kegels hatte wie bei SVB 9-2 wiederum kaum einen Einfluss auf das resultierende Setzfließmaß.

Die Serien SVB 9-2 und SVB 9-3 waren somit ebenfalls geeignet, um Aussagen zum Ausfließverhalten des Betons in Abhängigkeit unterschiedlicher Ausfließquerschnitte zu treffen, da der Einfluss des Verarbeitbarkeitsabfalls nahezu unterdrückt werden konnte.

6 Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Frischbetonuntersuchungen an den sechs Betonen SVB 5 bis SVB 10 gemäß Abschnitt 5 sind in Bild 13 zusammengefasst. Für die Auswertung wurden die Serien verwendet, in denen kein relevanter Verarbeitbarkeitsabfall auftrat. Die Veränderungen der Auslaufzeiten der verschiedenen Auslaufkegel im Vergleich zur Auslaufzeit des Trichters sind daher allein auf die unterschiedlichen Querschnitte zurückzuführen.

Bild 13 zeigt die Auslaufzeiten der Kegel mit den Auslaufdurchmessern 80 mm, 70 mm und 60 mm über der Trichterauslaufzeit nach [2] für die untersuchten Betone. Es ergab sich in allen Fällen eine lineare Abhängigkeit zwischen der jeweiligen Kegelauslaufzeit und der Trichterauslaufzeit mit einem Bestimmtheitsmaß von über 90%. Während sich die Ausfließzeiten der Auslaufkegel mit einem Durchmesser von 80 mm und 70 mm unterproportional zur Trichterauslaufzeit verhielten, wies der Auslaufkegel mit dem Durchmesser von 60 mm ein leicht überproportionales Auslaufverhalten auf. Der Auslaufkegel mit dem 50-mm-Durchmesser besaß zwar eine lineare Abhängigkeit mit den Trichterauslaufzeiten für die untersuchten Betone. Er führte aber zu sehr hohen Auslaufzeiten, die baupraktisch als ungünstig angesehen werden können. Daher wurde der 50-mm-Auslaufquerschnitt aus der weiteren Betrachtung ausgenommen. Zusätzlich ist zu beachten, dass bereits bei dem 50-mm-Durchmesser die Sieblinie und die Blockierneigung des SVB einen Einfluss auf die Kegelauslaufzeit ausüben können.

times are plotted in Fig. 11 against the flow funnel or flow cone used. The associated slump flows are shown in Fig. 12 against the corresponding outlet diameters.

The SCC 9-1 series was carried out directly after the end of mixing. Comparison of the V-funnel flow times and slump flows at the start and after about 25 minutes at the end of the series shows a disproportionately large rise in the V-funnel flow time ($T_a = 12$ s, $T_c = 19$ s, see Fig. 11) and a sharp drop in the slump flow ($sm_a = 710$ mm, $sm_c = 500$ mm, see Fig. 12). The changes in the rheological properties can, as already observed with the SCC 6-1 mix, be attributed to re-agglomeration of the fines in the concrete, with the result that the values from this series were also unsuitable for evaluating the influence of the outlet cross-section on the flow time and the slump flow.

Subsequent addition of 0.4 mass % of plasticizer relative to the cement 30 minutes after the end of mixing led to the SCC 9-2 series. It increased the flowability both with respect to the slump flow and also to the V-funnel flow time and ensured uniform rheological properties. This was again confirmed by comparing the values for the V-funnel flow time and the slump flow at the start and the end of the series ($T_a = 9$ s, $T_c = 13$ s; $sm_a = 770$ mm, $sm_c = 780$ mm). The cone flow time varied as a function of the outlet cross section of the particular cone while the slump flow was hardly affected. After completion of the SCC 9-2 series the tests were repeated after a pause of a further 30 minutes (90 minutes after the end of production) in the SCC 9-3 series. Here again there was hardly any change in the rheological properties of the concrete during the test period ($T_a = 12$ s, $T_c = 16$ s; $sm_a = 620$ mm, $sm_c = 590$ mm). As with SCC 9-2, the outlet cross-section of the particular cone used had hardly any effect on the resulting slump flow.

The SCC 9-2 and SCC 9-3 series were therefore also suitable for obtaining information about the flow behaviour of the concrete as a function of different flow cross-sections as the effect of the drop in workability had been almost completely suppressed.

6 Representation of the results

The results of the fresh concrete investigations on the six concretes SCC 5 to SCC 10 as described in Section 5 are summarized in Fig. 13. The series in which there was no relevant drop in workability were used for the evaluation. The changes in flow times for the different flow cones when compared to the V-funnel flow time are therefore due entirely to the different cross sections.

Fig. 13 shows the flow times for the cones with outlet diameters of 80, 70 and 60 mm plotted against the V-funnel outlet time as described in [2] for the concretes investigated. In all cases this resulted in a linear relationship between the respective cone flow time

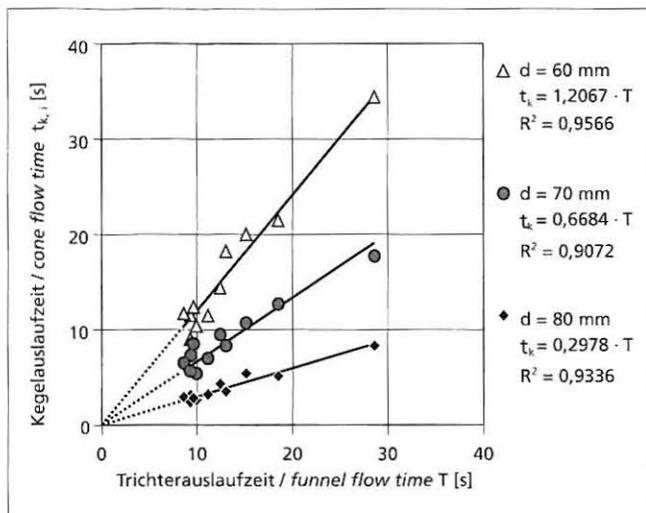


Bild 13: Zusammenhang zwischen Trichterauslaufzeit und Kegelauslaufzeit in Abhängigkeit vom Auslaufquerschnitt für alle untersuchten SVB

Figure 13: Relationship between V-funnel flow time and cone flow time as a function of the outlet cross-section for all SCCs examined

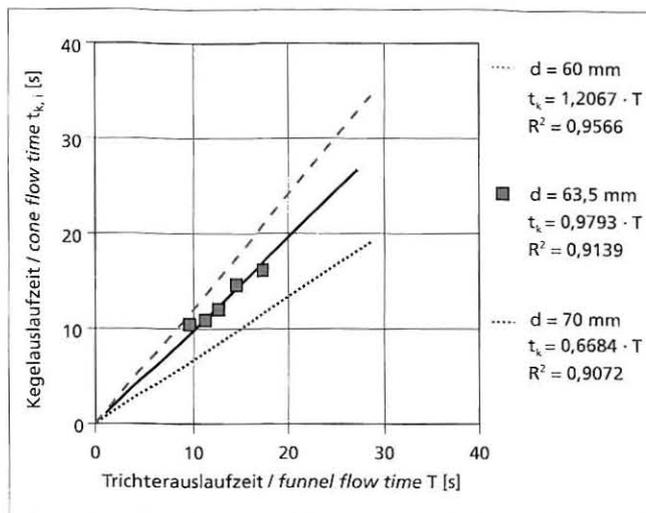


Bild 14: Zusammenhang zwischen Trichterauslaufzeit und Kegelauslaufzeit mit 63,5-mm-Auslaufdüse

Figure 14: Relationship between V-funnel flow time and cone flow time with the 63.5 mm outlet nozzle

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse wurde ein Kegel-Auslaufquerschnitt mit einem Durchmesser von 63,5 mm berechnet, der zu einer nahezu direkten Korrelation mit der Trichterauslaufzeit nach [2] führte. Bild 14 zeigt die Abhängigkeit zwischen den ermittelten Auslaufzeiten mit einem Steigungsmaß von 0,98 bei einem Bestimmtheitsmaß von rd. 91 %.

Für die Untersuchungen wurde der Prototyp des Auslaufkegels mit einem Trennschieber versehen, um mit einem Kegel bei konstantem Betonvolumen die verschiedenen Auslaufquerschnitte zu untersuchen. Baupraktisch erweist sich ein Trennschieber jedoch als nachteilig, sodass der endgültige Auslaufkegel mit einer leicht zu handhabenden und reinigenden Klappe am Kegelauslauf verschlossen werden sollte. Bei den bisherigen Untersuchungen rutschte der Beton nach dem Ziehen des Trennschiebers erst in die Düse nach und floss dann aus. Um den Einfluss des „Nachrutschens“ auf die Auslaufzeit zu ermitteln, wurde der Auslaufkegel mit dem Auslaufdurchmesser von 63,5 mm zusätzlich an der Auslaufdüse verschlossen. Dann wurde der Setztrichter wie

and the V-funnel flow time with a coefficient of determination of over 90 %. The flow times from the flow cones with diameters of 80 mm and 70 mm were shorter than the V-funnel flow times but the flow cone with a diameter of 60 mm proved to have slightly longer flow times. The flow cone with a 50 mm diameter did in fact also have a linear relationship with the V-funnel flow times for the different concretes. However, it led to very high flow times that can be considered a disadvantage from the point of view of building practice. The 50 mm outlet cross-section was therefore excluded from further consideration. It should also be borne in mind that with the 50 mm diameter the cone flow time can also be affected by the grading curve and the blocking tendency of the SCC.

A cone outlet cross-section with a diameter of 63.5 mm, which led to a virtually direct correlation with the V-funnel flow time as described in [2], was calculated from the results of the investigation. Fig. 14 shows the relationship between the measured flow times with a slope of 0.98 and a coefficient of determination of about 91 %.

The prototype of the flow cone had been fitted with a separating slide for the investigations so that the different outlet cross-sections could be investigated with a cone containing a constant volume of concrete. However, a separating slide proved a disadvantage from the practical point of view, so the final flow cone will be closed with a flap at the cone outlet that is easy to operate and to clean. In the previous investigations the concrete first slid down into the nozzle after the separating slide was removed and then flowed out. To determine the influence of the “slippage” on the flow time the flow cone with an outlet diameter of 63.5 mm was also closed off at the outlet nozzle. The slump cone was then filled with SCC as before with the slide closed. After the slide had been withdrawn the same test volume of concrete was then able to flow into the outlet nozzle. The flap was then opened and the flow time measured. The influence of the flap opening was investigated on a spot sample basis with SCC 7. The results are compared in Fig. 15 with the flow times without flap opening and no appreciable effect could be detected.

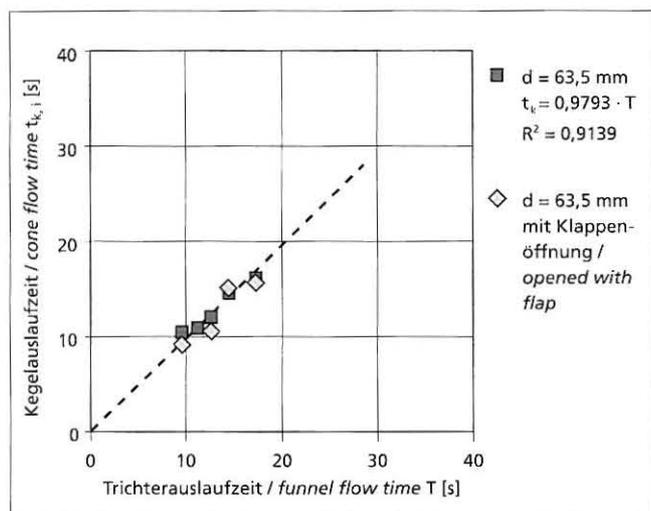


Bild 15: Einfluss des ungehinderten Ausfließens aus dem Auslaufkegel auf das Messergebnis

Figure 15: Influence on the test result of unrestricted flow from the flow cone

7 Summary

In order to assess the workability of self compacting concretes the recently issued DAfStb guideline “Self compacting concrete” [2] requires the slump flow and the V-funnel flow time as defined in [2] to be determined in the initial testing, during the internal production checks by the producer and on delivery of the concrete to the construction site. Determination of the V-funnel flow time

bisher bei geschlossenem Schieber mit SVB befüllt. Nach Ziehen des Schiebers konnte der Beton bei gleichem Prüfvolumen in die Auslaufdüse fließen. Danach wurde die Klappe geöffnet und die Auslaufzeit gemessen. Der Einfluss der Klappenöffnung wurde stichprobenartig mit SVB 7 untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 15 den Auslaufzeiten ohne Klappenöffnung gegenübergestellt. Ein maßgeblicher Einfluss konnte nicht festgestellt werden.

7 Zusammenfassung

Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit selbstverdichtender Betone fordert die kürzlich verabschiedete DAfStb-Richtlinie „Selbstverdichtender Beton“ [2] in der Erstprüfung, während der werkseitigen Produktionskontrolle des Herstellers und bei der Übergabe des Betons auf der Baustelle die Ermittlung des Setzfließmaßes und der Trichterauslaufzeit nach [2]. Dabei bereitet die Ermittlung der Trichterauslaufzeit bei der Übergabe von SVB als Transportbeton unter Baustellenbedingungen häufig Probleme. Um den Prüfaufwand bei der Übergabe von selbstverdichtendem Beton als Transportbeton zu vereinfachen, wurde mit dem „Auslaufkegel“ ein baustellentaugliches Prüfgerät entwickelt, mit dem die beiden maßgeblichen Prüfwerte – Setzfließmaß und Trichterauslaufzeit – zur Beschreibung der geforderten Frischbetoneigenschaften eines SVB – Fließgrenze und Viskosität – in einem einzigen Versuch zuverlässig ermittelt werden können.

- Bei dem Auslaufkegel wurde ein handelsüblicher Setztrichter auf eine entsprechende Stativhalterung montiert und an der Unterseite über einen Schieber verschlossen.
- Die an der Unterseite der Halterung angebrachte Auslaufdüse mit einem Auslaufdurchmesser von 63,5 mm führte in diesem Fall sowohl bei niedrigviskosen als auch bei höherviskosen selbstverdichtenden Betonen zu gleichen Auslaufzeiten, wie sie mit dem bisherigen Auslauftrichter nach [2] erzielt werden.
- Das gleichzeitig gemessene Setzfließmaß wird im Vergleich zum herkömmlichen Setztrichter nach [2] durch die verjüngte Form nicht beeinflusst.

Der Auslaufkegel stellt somit eine Alternative zur Ermittlung der Viskosität selbstverdichtender Betone dar, die besonders bei der Annahmeprüfung auf der Baustelle vorteilhaft eingesetzt werden kann.

Die Autoren danken der Firma Testing – Bluhm & Feuerherdt, Berlin, für die Unterstützung bei der Herstellung des Auslaufkegels. Die Ergebnisse stammen aus einem Gemeinschaftsforschungsvorhaben der Forschungsgemeinschaft Transportbeton e.V. (FTB), Kamp-Lintfort, und des Forschungsinstituts der Zementindustrie (FIZ), Düsseldorf, das durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft gefördert wird.

Literatur / Literature

- [1] Grube, H.; Rickert, J.: Selbstverdichtender Beton – ein weiterer Entwicklungsschritt des 5-Stoff-Systems Beton. beton 49 (1999) Nr. 4, S. 239–244
- [2] DAfStb-Richtlinie für selbstverdichtenden Beton: Ergänzungen zu DIN 1045-2:2001 und DIN EN 206-1:2001 sowie DIN 1045-3:2001. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, DAfStb (Hrsg.), 2003, Beuth, Berlin (in Vorbereitung)
- [3] Kordts, S.; Breit, W.: Beurteilung der Frischbetoneigenschaften von selbstverdichtendem Beton. beton 53 (2003) Nr. 11, S. 565–571
- [4] Kordts, S.; Grube, H.: Steuerung der Verarbeitbarkeitseigenschaften von selbstverdichtendem Beton als Transportbeton. beton 52 (2002) Nr. 4, S. 217–223
- [5] Okamura, H.; Ozawa, K.: Mix Design for Self-compacting Concrete. Concrete Library of JSCE, Nr. 25, Juni 199

when SCC is delivered as ready-mixed concrete often causes problems under construction site conditions. A piece of test equipment in the form of the “flow cone” that is suitable for site conditions, with which the two decisive test values – slump flow and V-funnel flow time – for describing the required fresh concrete properties of an SCC – yield value and viscosity – can be determined reliably in a single test, was developed in order to simplify the amount of testing when self compacting concrete is delivered as ready-mixed concrete.

- The “flow cone” is a normal commercial slump cone mounted on an appropriate supporting stand and closed off at the bottom by a slide.
- The flow nozzle with an outlet diameter of 63.5 mm attached to the underside of the support gives in this case the same flow times as those obtained with the former V-funnel as described in [2] both with low-viscosity and with higher-viscosity self compacting concretes.
- The slump flow measured at the same time is not affected by the tapered shape when compared with the conventional slump cone as described in [2].

The flow cone therefore represents an alternative way of determining the viscosity of self compacting concretes that can be used particularly advantageously for acceptance testing on site.

The authors would like to thank Testing – Bluhm & Feuerherdt, Berlin, for their assistance in the production of the flow cone. The results come from a joint research project of the FTB (Ready-mixed Concrete Research Association), Kamp-Lintfort, and the FIZ (Research Institute of the Cement Industry), Düsseldorf, that was supported by the AiF (Federation of Industrial Research Associations) with funds provided by the Federal Ministry for Economic Affairs.

Volkert Feldrappe und Christoph Müller, Düsseldorf

Auswirkungen einer Frostbeanspruchung auf dichte hochfeste Betone

Effects of freeze-thaw attack on dense high-strength concrete

Übersicht

Eine der wichtigsten Anforderungen an moderne Betonbauwerke ist die Dauerhaftigkeit. Sie beinhaltet auch den Widerstand gegenüber einer Frostbeanspruchung. Laboruntersuchungen zum Frostwiderstand hochfester Betone ohne künstlich eingeführte Luftporen erbrachten z.T. widersprüchliche Ergebnisse, ohne dass dabei das beobachtete Materialverhalten abschließend geklärt werden konnte. Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, hatten zum Ziel, grundlegende Unterschiede zwischen hochfesten Betonen ohne und mit Silikastaub herauszuarbeiten, um den Frostwiderstand solcher Betone besser bewerten zu können. Hierzu wurde die Frostbeanspruchung im Labormaßstab mithilfe des CF/CIF-Verfahrens nachgestellt. Das Gefüge der Betone wurde sowohl während der Sättigungsphase als auch im Zuge der Frostprüfung untersucht. Die Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls als Indikator für eine innere Gefügeschädigung wurde eingehend gemessen und mit der Spaltzugfestigkeit als mechanische Kenngrößen korreliert. Die silikastaubhaltigen hochfesten Betone mit einem äquivalenten Wasserzementwert $\geq 0,35$ wiesen bei der Prüfung im Labor keinen ausreichenden Frostwiderstand auf. Der dynamische E-Modul fiel innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel stark ab. Als Schädigungsursache wurde ein Überschreiten einer kritischen Sättigung des Porenraums nachgewiesen. Der Porenfüllungsgrad zu Beginn des CF/CIF-Versuchs solcher Betone war im Vergleich zu dem der Betone ohne Silikastaub höher, wodurch die kritische Sättigung innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel erreicht wurde.

1 Einleitung

Betonbauwerke oder -bauteile sind Umwelteinflüssen wie z.B. einer Frost- oder Frost-Tausalz-Beanspruchung ausgesetzt. Gegenüber diesen Einwirkungen müssen sie während ihrer gesamten Nutzungsdauer einen ausreichenden Widerstand aufweisen. In den gültigen Regelwerken sind entsprechend der zugeordneten Expositionsklasse Anforderungen an die Ausgangsstoffe und die Betonzusammensetzung vorgeschrieben. Diese betontechnischen Vorgaben beruhen auf langjährigen baupraktischen Erfahrungen mit normalfesten Betonen. Mit diesen Vorgaben ist bei sachgerechter Verarbeitung und Nachbehandlung ein hoher Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand sichergestellt. Derart umfangreiche Erfahrungen liegen mit hochfesten Konstruktionsbetonen nicht vor. Grundsätzlich weisen hochfeste Betone ein sehr dichtes Gefüge auf, weshalb sie auch ohne ein künstlich eingeführtes Luftporensystem einen hohen Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand aufweisen sollten. Jedoch wird in der Literatur von zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen sowohl bei Laboruntersuchungen als auch bei Auslagerungsversuchen berichtet.

Am Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden in den letzten Jahren umfangreiche Untersuchungen zum Frostwiderstand dichter hochfester Betone durchgeführt. Neben der Frage der Bewertung solcher Betone hinsichtlich des Frostwiderstands sowohl während der Einleitungs- d.h. Wassersättigungs- als auch der Schädigungsphase stand auch die Klärung des beobachteten unterschiedlichen Materialverhaltens im Mittelpunkt.

Abstract

Durability is one of the most important requirements in modern concrete technology. It also includes the resistance to freeze-thaw attack. Previous laboratory investigations into the freeze-thaw resistance of high-strength concretes without artificial air voids gave inconsistent results, and the causes underlying the observed material behaviour were not conclusively identified. The investigations that are reported here were aimed at working out the fundamental differences between high-strength concretes with and without silica fume in order to enable a better evaluation of the freeze-thaw resistance of these concretes. The freeze-thaw attack was reproduced on a laboratory scale with the CF/CIF method. The concrete microstructure was examined during the saturation phase as well as in the course of the freeze-thaw test. The change of dynamic elastic modulus as an indicator for internal deterioration was scrutinised and correlated with tensile splitting strength as a mechanical parameter. The high-strength concretes containing silica fume and having an equivalent water/cement ratio $\geq 0,35$ turned out not to possess adequate freeze-thaw resistance in laboratory tests. The dynamic elastic modulus decreased sharply within a few freeze-thaw cycles. The fact that the pore space had exceeded a critical saturation threshold was shown to be the reason for the damage. At the start of the CF/CIF test the degree of pore filling in these concretes was higher than in the concretes without silica fume, so the critical saturation threshold was reached within a few freeze-thaw cycles.

1 Introduction

Concrete structures or structural elements are exposed to the effects of the environment, such as freeze-thaw attack with or without de-icing salt. They must exhibit adequate resistance to these effects during their entire service lives. Requirements for the constituent materials and the concrete composition are stipulated in the relevant regulatory data to suit the designated exposure class. These concrete technology specifications are based on many years of practical building experience with normal-strength concretes. With appropriate processing and curing these specifications ensure a high level of resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt. This type of comprehensive experience is not available for high-strength structural concretes. Basically, high-strength concretes have a very dense microstructure, which means that they should also exhibit a high resistance to freeze-thaw with and without de-icing salt even without an artificially entrained air void system. However, the literature contains reports of results both from laboratory investigations and from outdoor storage tests that are sometimes contradictory.

Extensive investigations into the freeze-thaw resistance of dense, high-strength, concretes have been carried out at the Research Institute of the Cement Industry in recent years. In addition to the question of evaluating such concretes with respect to freeze-thaw resistance during both the introductory, i.e. water saturation, phase and the harmful phase the investigations also focussed on explaining the varying material behaviour observed.

2 Stand der Erkenntnisse

Zahlreiche Wissenschaftler haben Modelle veröffentlicht, mit deren Hilfe die grundlegenden Vorgänge im Gefüge zementgebundener Baustoffe bei Temperaturen $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ beschrieben werden können. Aus den Beobachtungen wurden Randbedingungen abgeleitet, unter denen ein Schaden infolge eines Frostangriffs auftreten kann.

Beim Gefrieren von Wasser können in porösen Stoffen Spannungen auftreten, da der Phasenübergang mit einer rd. 9 %igen Volumenvergrößerung verbunden ist und ungefrorenes Wasser vor der Eisfront unter Druck gesetzt wird [2]. Beim Abkühlen wird aufgrund von Wasserdampfpartialdruckunterschieden ungefrorenes Wasser aus den Gelporen zum Eis in den Kapillarporen transportiert [3, 4]. Beim Erwärmen bildet sich dann im Gel ein Unterdruck, wodurch ein „Pumpeffekt“ entsteht. Durch eine wiederholte Frost-Tau-Wechsel-Beanspruchung kann hierdurch der Feuchtegehalt deutlich den Wert übersteigen, der durch kapillares Saugen maximal erreichbar ist [4]. Gefügeschäden treten allerdings erst auf, wenn beim Einfrieren im Gefüge genügend freies Wasser vorhanden ist und gleichzeitig kein ausreichender Ausweichraum (offene Porosität) zur Verfügung steht, wenn der Transport des Porenwassers zum Ausweichraum behindert ist oder die Strecke vom Ort der Eisbildung zum Ausweichraum zu lang ist und wenn die entstehenden Gefügespannungen die Zugfestigkeit des Materials übersteigen. Die Beziehung zwischen Feuchtegehalt und zur Verfügung stehendem Porenvolumen wird als relativer Porenfüllungsgrad (RPF) oder Sättigung bezeichnet. Nach Fagerlund [5] wird nach Erreichen einer „kritischen Sättigung“ der Beton innerhalb weniger Frosttauwechsel stark geschädigt.

Da hochfeste Betone gewöhnlich mit geringen äquivalenten Wasserzementwerten (w/z_{eq}) hergestellt werden, weisen sie i.d.R. eine geringe Kapillarporosität auf. Die Gefügedichtigkeit wird zusätzlich durch die Reaktion pozzolanischer Zusatzstoffe wie Silikastaub und durch die Füllerwirkung unhydratisierter Zementpartikel oder unreaktierter Zusatzstoffkörner erhöht. Durch den Einsatz von Silikastaub verdichtet sich auch die Kontaktzone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskörnung [6, 7]. Aufgrund ihrer Zusammensetzung sollten hochfeste Betone daher auch ohne künstlich eingeführte Luftporen einen hohen Frostwiderstand aufweisen können.

In der Literatur wurden jedoch widersprüchliche Ergebnisse über die Prüfung des Frostwiderstands solcher Betone veröffentlicht [8, 9]. Besonders im Bereich äquivalenter Wasserzementwerte zwischen 0,35 und 0,25 kann demnach keine sichere Aussage getroffen werden. Neuere Untersuchungen an ausgelagerten Probekörpern bestätigen, dass ein Beton mit einem (w/z_{eq}) um 0,35 ohne ein künstliches Luftporensystem hinsichtlich seines Frostwiderstands als kritisch einzustufen ist [10].

3 Forschungsziel

Die Auswertung der vorliegenden Forschungsergebnisse zeigt, dass der Kenntnisstand über die Dauerhaftigkeit von Hochleistungsbetonen mit äquivalenten Wasserzementwerten ($w/z_{eq} \leq 0,40$) gegenüber einem Frostangriff nicht ausreichend ist, um die Auswirkungen und Zusammenhänge einer Frostschädigung differenziert und zielsicher beschreiben zu können. Mit den nachfolgend dargestellten Untersuchungen sollten neue Erkenntnisse zum Frostwiderstand dichter, hochfester Betone sowohl während der Sättigungs- als auch der Schädigungsphase gewonnen werden. Dazu wurden insbesondere Korrelationen zwischen der in Frostversuchen gewonnenen Änderung des dynamischen E-Moduls und anderen Betoneigenschaften wie der Spaltzugfestigkeit ermittelt und Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

4 Ausgangsstoffe, Betonzusammensetzung und Lagerung

Zur Herstellung aller Betone wurde ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 42,5 R verwendet. Silikastaubhaltige Betone wurden unter Verwendung einer Silikastaubsuspension mit einem Feststoffanteil von rd. 50 M.-% hergestellt. Als Gesteinskörnung kamen Rheinkies und Sand aus lokalen Vorkommen mit einer

2 Current state of knowledge

Numerous scientists have published models with which it is possible to describe the underlying processes taking place in the microstructure of cement-bonded building materials at temperatures $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. These observations have been used to deduce the general conditions under which damage can occur as a result of freeze-thaw attack.

Stresses can occur in porous substances when water freezes because the phase transition is associated with an increase in volume of about 9 % and any unfrozen water ahead of the ice front is placed under pressure [2]. During the cooling any unfrozen water is transported from the gel pores to the ice in the capillary pores because of the differences in water vapour partial pressure [3, 4]. A negative pressure is then formed in the gel during warming, resulting in a “pump effect”. During exposure to repeated freeze-thaw cycles this can cause the moisture content to exceed the maximum value that can be achieved by capillary suction to a significant extent [4]. However, damage to the microstructure only occurs if sufficient free water is available in the microstructure during freezing and at the same time if there is not enough alternative space (open porosity) available, if the transport of the pore water to the alternative space is prevented, if the distance from the location of ice formation to the alternative space is too long and if the stresses produced in the microstructure exceed the tensile strength of the material. The relationship between moisture content and available pore volume is designated the relative degree of pore filling (RDPF) or saturation. According to Fagerlund [5] the concrete becomes severely damaged within a few freeze-thaw cycles after a “critical saturation” has been reached.

High-strength concretes are normally produced with low equivalent water/cement ratios (w/c_{eq}) so as a rule they have low capillary porosities. The impermeability of the microstructure is also increased by the reaction of pozzolanic additions, such as silica fume, and the filler effect of unhydrated cement particles or unreacted grains of additions. The contact zone between the hardened cement paste matrix and the aggregate is also consolidated by the use of silica fume [6, 7]. Because of their compositions high-strength concretes should therefore also be able to exhibit a high freeze-thaw resistance without any artificially entrained air voids.

However, contradictory results concerning the testing of the freeze-thaw resistance of such concretes have been published in the literature [8, 9]. This means that no reliable statements can be made, especially in the range of equivalent water/cement ratios between 0.35 and 0.25. Fairly recent investigations with test specimen stored outdoors confirm that concrete with a w/c_{eq} of around 0.35 without an artificial air void system should be classified as critical with regard to its freeze-thaw resistance [10].

3 Research objective

Evaluation of the available research results shows that the current understanding of the durability of high performance concretes with equivalent water/cement ratios $w/c_{eq} \leq 0.40$ exposed to freeze-thaw attack is not sufficient to differentiate between, and give reliable descriptions of, the effects and relationships involved in freeze-thaw damage. The investigations described below were intended to obtain new information concerning the freeze-thaw resistance of dense, high-strength, concretes during both the saturation and the damage phases. In particular, correlations were determined between change in dynamic elastic modulus found in the freeze-thaw tests and other concrete properties, such as tensile splitting strength. The microstructures were also examined.

4 Constituent materials, concrete composition and storage

A commercial CEM I 42,5 R Portland cement was used to produce all the concretes. Concretes containing silica fume were produced using a silica fume suspension with a fines fraction of about 50 mass %. Rhine gravel and sand from local deposits with a particle size composition in the range of the A/B 16 grading curve defined in DIN 1045-2 were used as the aggregate. The consistency of the concretes was adjusted with a commercial plasticizer based on naphthalene sulfonate.

Tafel 1: Betonzusammensetzung und Frischbetonkennwerte
 Table 1: Concrete composition and characteristics of fresh concrete

Beton Concrete	$(w/z)_{eq}$	Zement Cement [kg/m ³]	Silikastaub Silica fume [kg/m ³]	Wasser Water [kg/m ³]	Rohdichte Bulk density [kg/dm ³]	Luftgehalt Air content [Vol.-%]	Ausbreitmaß Flow-table spread [mm]
oS45	0,45	500	0	225	2,34	1,1	530
mS45		463	37		2,30	1,8	450
oS40	0,40	500	0	200	2,36	2,3	430
mS40		463	37		2,33	2,4	410
oS35	0,35	500	0	175	2,35	2,8	430
mS35		463	37		2,36	2,2	420
mS35/15		435	65		2,37	2,8	400
oS30	0,30	500	0	150	2,43	2,3	430
mS30		463	37		2,39	1,8	400
mS30/04		481	19		2,40	2,6	370
oS25	0,25	500	0	125	2,43	2,2	1,60*)
mS25		463	37		2,43	2,6	1,37*)

^{*)} Verdichtungsmaß/Degree of compactability

Kornzusammensetzung im Bereich der Sieblinie A/B 16 nach DIN 1045-2 zum Einsatz. Die Konsistenz der Betone wurde mit einem handelsüblichen Fließmittel auf Basis von Naphthalinsulfonat eingestellt.

Alle Betone wurden mit einem konstanten Gehalt an Zement oder Zement und Silikastaub von 500 kg/m³ hergestellt. Die Betone enthielten 0, 4, 8 oder 15 M.-% Silikastaub bezogen auf den Zementgehalt. Hauptsächlich wurden Betone mit 0 bzw. 8 M.-% Silikastaub untersucht, damit ein Vergleich mit bereits im Forschungsinstitut der Zementindustrie vorliegenden Untersuchungen an hochfesten Betonen möglich war [11]. Der äquivalente Wasserzementwert $(w/z)_{eq}$ ($= w/(z+s)$) wurde zwischen 0,45 und 0,25 variiert. Die Zusammensetzung der Betone ist in Tafel 1 angegeben.

Sämtliche Probekörper wurden entsprechend dem nationalen Anhang der DIN EN 12390-2 gelagert, d.h. ein Tag in Form, sechs Tage unter Wasser bei 20 °C und 21 Tage im Klimaraum bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte. Die CF/CIF-Probekörper wurden an solchen Stellen im Klimaraum gelagert, an denen eine Verdunstung über einer freien Wasseroberfläche von (45 ± 15) g/m²h gewährleistet war.

5 Prüfverfahren

5.1 Frisch- und Festbeton

Am Frischbeton wurden 10 Minuten nach Mischende die Rohdichte, das Ausbreitmaß oder das Verdichtungsmaß sowie der Luftgehalt entsprechend den Normen der Reihe DIN EN 12350 bestimmt. Am Festbeton wurden die Druckfestigkeit (f_c) sowie die Biege- ($f_{ct, BZ}$) und die Spaltzugfestigkeit ($f_{ct, sp}$) gemäß der Normenreihe DIN EN 12390 ermittelt. An Balken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 360 mm wurde der statische E-Modul als Sehnenmodul bestimmt. Die obere Prüfspannung betrug $1/3$ der zuvor bestimmten Biegezugfestigkeit, um die Prüfung im linear elastischen Bereich des Betons sicherzustellen. Die Be- und Entlastungsgeschwindigkeit entsprach den Vorgaben der DIN 1048-5. Die elastische Verformung wurde mit einem Dehnungsmessstreifen aufgezeichnet, der mit Epoxidharz auf der Unterseite des Balkens aufgeklebt war.

5.2 Frostwiderstand

Der Frostangriff wurde mit dem CF/CIF-Verfahren [12] simuliert. Eine bei dieser Frostbeanspruchung eintretende innere Gefügeschädigung des Betons wurde mithilfe des relativen dynamischen E-Moduls (RDM) festgestellt; d.h., der zu einem Prüftermin bestimmte dynamische E-Modul wurde auf den an dem Probe-

All the concretes were produced with a constant content of cement, or of cement and silica fume, of 500 kg/m³. The concretes contained 0, 4, 8 or 15 mass % silica fume relative to the cement content. Most of the investigations were carried out with concretes containing 0 or 8 mass % silica fume so that a comparison could be made with investigations on high-strength concretes that had already been carried out at the Research Institute of the Cement Industry [11]. The equivalent water/cement ratio w/c_{eq} ($= w/(c+s)$) was varied between 0.45 and 0.25. The compositions of the concretes are listed in Table 1.

All the test pieces were stored in accordance with the national appendix to DIN EN 12390-2, i.e. one day in the mould, six days under water at 20 °C and 21 days in a climatic chamber at 20 °C and 65 % relative humidity. The CF/CIF test pieces were stored at positions in the climatic chamber that ensured evaporation of 45 ± 15 g/m²h via a free water surface.

5 Test methods

5.1 Fresh and hardened concrete

The bulk density, the flow diameter or compacting factor, and the air content of the fresh concrete were determined in accordance with the standards of the DIN EN 12350 series 10 minutes after the end of mixing. The compressive strength (f_c), the flexural tensile strength ($f_{ct, BZ}$) and the tensile splitting strength ($f_{ct, sp}$) of the hardened concrete were measured in accordance with the DIN EN 12390 series of standards. The static elastic modulus was measured on 100 mm x 100 mm x 360 mm beams as a chord modulus. The upper test stress was $1/3$ of the flexural tensile strength already measured in order to ensure that the test took place in the linear-elastic range of the concrete. The rates of loading and unloading corresponded to the guidelines in DIN 1048-5. The elastic deformation was recorded with a strain gauge glued to the underside of the beam with epoxy resin.

5.2 Freeze-thaw resistance

The freeze-thaw attack was simulated by the CF/CIF method [12]. Any internal damage to the microstructure of the concrete that occurred during this freeze-thaw attack was determined with the aid of the relative dynamic elastic modulus (RDM), i.e. the dynamic elastic modulus measured at a certain test age was compared with the original value measured on the test piece at the start of the CF/CIF test. The dynamic elastic modulus was calculated from the ultrasonic velocity in the concrete. The water absorption of the concretes during the freeze-thaw testing provided additional information about the situation in the microstructure.

körper bestimmten Ausgangswert zu Beginn der CF/CIF-Prüfung bezogen. Der dynamische E-Modul wurde aus der Ultraschallgeschwindigkeit im Beton berechnet. Eine zusätzliche Information zur Gefügesituation gab die Wasseraufnahme der Betone während der Frostprüfung.

5.3 Gefüge

Das Gefüge der Betone wurde vor und während der Frostbeanspruchung durch Festigkeitsparameter sowie mithilfe von Dünnschliffen, der Quecksilberdruckporosimetrie und der Wasseraufnahme bei 15 MPa charakterisiert. Als Festigkeitsparameter wurde aufgrund der Probekörpergeometrie (Platten 150 mm x 110 mm x 70 mm) die relative Spaltzugfestigkeit (rel. $f_{ct,sp}$) herangezogen. Sie stellt das Verhältnis zwischen der nach DIN EN 12390-6 bestimmten Spaltzugfestigkeit der CF/CIF-Platte nach der Frostbeanspruchung zu ihrem Ausgangswert 28 Tage nach der Herstellung dar.

Die Rissbildung und die Rissentwicklung wurden anhand von Dünnschliffen der Betone mit $(w/z)_{eq} = 0,35$ ohne bzw. mit 8 und 15 M.-% Silikastaub (oS35, mS35, mS35/15) beurteilt. Die Beurteilung erfolgte jeweils 28 Tage nach der Herstellung sowie zu dem Zeitpunkt der CIF-Prüfung, an dem der Beton einen dynamischen Elastizitätsmodul von rd. 80 % bzw. rd. 60 % seines Ausgangswerts aufwies. Die Dünnschliffe wurden aus Probekörpern hergestellt, die parallel und senkrecht zur Prüffläche der CIF-Platten entnommen worden waren. Die Bilder stellen jeweils einen repräsentativen Ausschnitt des Gefüges der Betone dar.

Die Porengrößenverteilung im Porenbereich von rd. 0,004 μm bis 6 μm wurde mit dem Quecksilberdruckporosimeter „Porosimeter 2000 WS“ der Firma Fison Instruments bestimmt. Hierzu wurden Proben aus den CIF-Platten im Bereich der Prüffläche und aus der Mitte entnommen. Durch mechanische Zerkleinerung wurde die Mörtelmatrix von der groben Gesteinskörnung getrennt.

Die gesamte offene Porosität im Alter von 28 Tagen wurde durch die Bestimmung der Wasseraufnahme unter Druck von 15 MPa nach Heft 422 des DAfStb ermittelt (Gleichung 1) und mit $w_{15\text{MPa}}$ angegeben. Es wurden gesondert hergestellte Würfel mit einer Kantenlänge von 100 mm untersucht. Das nach 28 Tagen bei 105 °C verdampfbare Wasser inklusive des dabei erfassten Gelporenwassers wurde als Feuchtegehalt (w_{28}) der Probekörper bestimmt (Gleichung 2). Der Gesamtfeuchtegehalt (w) der Probekörper während der CF/CIF-Prüfung setzte sich aus dem Feuchtegehalt nach 28 Tagen (w_{28}) und der volumenbezogenen Wasseraufnahme der Probekörper während der Prüfung zusammen. Das Verhältnis zwischen Gesamtfeuchtegehalt und der offenen Porosität ist der relative Porenfüllungsgrad (RPPFG) des Probekörpers:

$$w_{15\text{MPa}} = \frac{m_{15\text{MPa}} - m_d}{\rho_W \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$$w_{28} = \frac{m_{28d} - m_d}{\rho_W \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit	
m_{28}	Masse des Probekörpers im Alter von 28 Tagen in g
$m_{15\text{MPa}}$	Masse des bei 15 MPa gesättigten Probekörpers in g
m_d	Masse des nach 28 Tagen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probekörpers in g
ρ_W	Rohdichte des Wassers in g/cm^3
V	Volumen des Probekörpers in cm^3

Das Gelporenwasser wurde bei der integralen Bestimmung des Feuchtegehalts in der zuvor beschriebenen Art berücksichtigt, wohlwissend, dass bei Temperaturen bis -20 °C, wie sie beim CF/CIF-Verfahren erreicht werden, Wasser in Poren < 0,03 μm infolge von Oberflächenkräften nicht gefriert [4]. Dieses Vorgehen scheint durchaus gerechtfertigt zu sein, da bei einem Frostangriff ungefrorenes Gelwasser mobilisiert und zum makroskopischen Eis transportiert werden kann, wo es anfriert [3, 4].

5.3 Microstructure

The microstructure of the concretes was characterized before and during the freeze-thaw attack by strength parameters and with the aid of thin sections, mercury intrusion porosimetry and the water absorption at 15 MPa. The relative tensile splitting strength (rel. $f_{ct,sp}$) was used as the strength parameter because of the test piece geometry (150 mm x 110 mm x 70 mm slabs). It represents the ratio between the tensile splitting strength, determined in accordance with DIN EN 12390-6, of the CF/CIF slab after the freeze-thaw attack and its original value 28 days after casting.

The cracking and crack development were assessed with the aid of thin sections of the concretes with $w/c_{eq} = 0,35$, without or with 8 and 15 mass % silica fume (oS35, mS35, mS35/15). In each case the assessment was carried out 28 days after casting and at the time during the CIF test at which the concrete exhibited a dynamic elastic modulus of about 80 % or 60 % respectively of its original value. The thin sections were produced from test pieces that were taken parallel and perpendicular to the test face of the CIF slab. In each case the photomicrograph shows a representative section of the microstructure of the concrete.

The pore size distribution in the pore range from about 0.004 μm to 6 μm was measured with the "Porosimeter 2000 WS" mercury intrusion porosimeter from Fison Instruments. The samples for this were taken from the CIF slabs near the test face and in the centre. The mortar matrix was separated from the coarse aggregate by mechanical comminution.

The total open porosity at 28 days was determined by measuring the water absorption under a pressure of 15 MPa in accordance with Leaflet 422 issued by the DAfStb (German Committee for Reinforced Concrete) (Equation 1) and specified as $w_{15\text{MPa}}$. The investigations were carried out on specially produced cubes with an edge length of 100 mm. The moisture content (w_{28}) of the test piece was determined as the water that can be evaporated at 105 °C after 28 days, including the gel pore water (Equation 2). The total moisture content (w) of the test piece during the CF/CIF test is made up of the moisture content after 28 days (w_{28}) and the volumetric water absorption of the test piece during the testing. The ratio of total moisture content to open porosity is the relative degree of pore filling (RDPF) of the test piece:

$$w_{15\text{MPa}} = \frac{m_{15\text{MPa}} - m_d}{\rho_W \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Equation 1})$$

$$w_{28} = \frac{m_{28d} - m_d}{\rho_W \cdot V} \cdot 100 \text{ in Vol.-%} \quad (\text{Equation 2})$$

where

m_{28}	mass of the test piece at 28 days in g
$m_{15\text{MPa}}$	mass of the test piece saturated at 15 MPa in g
m_d	mass of the test piece after 28 days dried to constant weight at 105 °C in g
ρ_W	bulk density of water in g/cm^3
V	volume of the test piece in cm^3

The gel pore water was taken into account in the integral determination of the moisture content as described above, because it was realized that at temperatures down to -20 °C, such as are reached during the CF/CIF method, water does not freeze in pores < 0,03 μm as a result of surface forces [4]. This approach seems to be entirely justified as during a freeze-thaw attack unfrozen gel water can be mobilized and transported towards the macroscopic ice, where it freezes [3, 4].

6 Test results

6.1 Fresh concrete properties

The fresh concrete properties are listed in Table 1. The average fresh concrete bulk density was 2.37 kg/dm^3 . In spite of high plasticizer concentrations the concretes with a w/c_{eq} of 0.25 were so stiff that the consistency had to be determined on the basis of the compacting factor. No further plasticizer was added with in order

6 Versuchsergebnisse

6.1 Frischbetoneigenschaften

Die Frischbetoneigenschaften sind in Tafel 1 enthalten. Die Frischbetonröhddichte lag im Mittel bei $2,37 \text{ kg/dm}^3$. Trotz hoher Fließmittelkonzentrationen waren die Betone mit einem $(w/z)_{\text{eq}}$ von 0,25 so steif, dass die Konsistenz mit dem Verdichtungsmaß bestimmt werden musste. Auf eine weitere Fließmittelzugabe wurde verzichtet, um eine Entmischung der Betone zu vermeiden. Die Betone wurden mit steifer Konsistenz verarbeitet.

6.2 Festigkeits- und Verformungseigenschaften

Die Festigkeits- und Verformungseigenschaften sind in Tafel 2 zusammengestellt. Im Alter von 28 Tagen lag die Druckfestigkeit ($f_{\text{cm},28}$) der Betone zwischen 65 und 117 MPa. Bei gleichem äquivalenten Wasserzementwert erhöhte sich durch den Einsatz von 8 M.-% Silikastaub die Druckfestigkeit der Betone um rd. 5 % bis 20 % [1]. Lediglich bei einem $(w/z)_{\text{eq}}$ von 0,45 wurde keine Steigerung der Druckfestigkeit durch den Einsatz von Silikastaub festgestellt.

Die statischen (E_{stat}) und dynamischen (E_{dyn}) Elastizitätsmoduln der Betone nahmen bei gleicher Gesteinskörnung mit sinkendem $(w/z)_{\text{eq}}$ zu. In Übereinstimmung mit Literaturdaten war der dynamische E-Modul größer als der statische E-Modul. Dies ist auf die Definition des dynamischen E-Moduls als Tangentenmodul bzw. des statischen E-Moduls als Sehnenmodul zurückzuführen. Die Differenz zwischen beiden Werten nahm mit fallendem $(w/z)_{\text{eq}}$ und damit mit steigender Druckfestigkeit und steigendem E-Modul ab. Grund hierfür ist der mit steigender Festigkeit fast bis zum Bruch reichende lineare Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. Der am Beton oS30 bestimmte relativ hohe Wert für den statischen E-Modul ist vermutlich auf einen Messfehler zurückzuführen.

6.3 Frost-Tau-Wechsel-Versuche

6.3.1 Frostwiderstand

Der Frostwiderstand wurde mit dem CF/CIF-Verfahren untersucht. Neben der 7-tägigen kapillaren Wasseraufnahme (w_{cap}) wurden die Wasseraufnahme während der Frost-Tau-Wechsel (w_f) sowie die Abwitterung und der relative dynamische E-Modul (RDM) bestimmt. In Tafel 3 sind die kapillare Wasseraufnahme nach 7 Tagen (w_{cap}) sowie die Wasseraufnahme während der Frost-Tau-Wechsel (w_f), die Abwitterung und der relative dynamische E-Modul (RDM) nach 56 und 100 Frost-Tau-Wechseln (FTW) zusammengestellt.

to avoid segregation of the concretes. The concretes were processed with a stiff consistency.

6.2 Strength and deformation properties

The strength and deformation properties are summarized in Table 2. At 28 days the compressive strength ($f_{\text{cm},28}$) of the concretes lay between 65 and 117 MPa. At the same equivalent water/cement ratio the compressive strength of the concretes was increased by about 5 % to 20 % by the use of 8 mass % silica fume [1]. Only at a w/c_{eq} of 0.45 did the use of silica fume not give any increase in compressive strength.

The static (E_{stat}) and dynamic (E_{dyn}) elastic moduli of concretes made with the same aggregate increased with falling w/c_{eq} . In agreement with the data in the literature the dynamic elastic modulus was greater than the static elastic modulus. This is attributable to the definition of the dynamic elastic modulus as a tangent modulus and of the static elastic modulus as a chord modulus. The difference between the two values decreased with falling w/c_{eq} , and therefore with rising compressive strength and rising elastic modulus. The reason for this is the linear relationship between stress and extension with rising strength that extends almost up to the point of fracture. The relatively high value for the static elastic modulus determined for concrete oS30 is presumable due to a measuring error.

6.3 Freeze-thaw cycle tests

6.3.1 Freeze-thaw resistance

The freeze-thaw resistance was investigated using the CF/CIF method. The water absorption during the freeze-thaw cycles (w_f) as well as the scaling and the relative dynamic elastic modulus (RDM) were measured in addition to the 7-day capillary water absorption (w_{cap}). The capillary water absorption (w_{cap}) after 7 days as well as the water absorption during the freeze-thaw cycles (w_f), the scaling and the relative dynamic elastic modulus (RDM) after 56 and 100 freeze-thaw cycles are listed in Table 3.

It can be seen from Columns 3 and 4 in Table 3 that all concretes, regardless of composition, exhibited very little scaling. The capillary water absorption of the concretes with $w/c_{\text{eq}} < 0.45$ was very low, with values between 0.1 and 0.5 mass %, (Column 2, Table 3). As expected, it decreased with falling water/cement ratio. The low water absorption points to a dense microstructure with few voids. During the subsequent freeze-thaw cycles it is necessary to differentiate between the concretes with and without silica fume.

Tafel 2: Festigkeits- und Verformungseigenschaften der Betone
Table 2: Properties of strength and deformation of concrete

Beton Concrete	$f_{\text{cm},2}$ [N/mm ²]	$f_{\text{cm},28}$ [N/mm ²]	E_{stat} [kN/mm ²]	E_{dyn} [kN/mm ²]	RDM [%]	rel. $f_{\text{ct},\text{sp}}$ [%]	RDM	rel. $f_{\text{ct},\text{sp}}$ [%]
						nach 56 FTW after 56 ftc	nach 100 FTW after 100 ftc	
oS45	35	65	–	–	91	52	83	40
mS45	37	66	34,4	37,0	17	6	n.b.	n.b.
oS40	39	65	37,9	39,2	97	62	92	52
mS40	46	81	36,8	40,1	19	12	n.b.	n.b.
oS35	52	86	37,7	42,5	98	78	99	74
mS35	59	90	38,2	42,6	80 ^{*)}	49 ^{*)}	60 ^{*)}	37 ^{*)}
mS35/15	60	101	39,9	42,0	78 ^{*)}	41 ^{*)}	61 ^{*)}	27 ^{*)}
oS30	67	96	47,0	45,8	99	84	100	85
mS30	67	107	43,2	43,5	99	94	89	90
mS30/04	66	100	42,2	45,8	99	109	98	83
oS25	73	93	42,1	46,1	99	98	100	90
mS25	75	17	48,5	49,0	100	107	99	118

n.b. nicht bestimmbar/not determinable

– nicht bestimmt/not determined

^{*)} geprüft bei rd. 80 % bzw. 60 % des rel. E_{dyn} /tested at approx. 80 % or 60 % of the rel. E_{dyn}

Tafel 3: Ergebnisse des CF/CIF-Verfahrens
 Table 3: Results of the CF/CIF-test method

Beton Concrete	w_{cap} [M.-%/mass %]	Abwitterung Scaling [kg/m ³]		w_f [M.-%/mass %]		RDM [%]	
	7 d	56 FTW/ftc	100 FTW/ftc	56 FTW/ftc	100 FTW/ftc	56 FTW/ftc	100 FTW/ftc
oS45	1,0	0,097	0,402	1,3	1,8	91	78
mS45	0,7	0,320	n.b.	5,0	n.b.	17	n.b.
oS40	0,5	0,034	0,120	1,0	1,3	97	92
mS40	0,6	0,033	n.b.	3,0	n.b.	19	n.b.
oS35	0,5	0,054	0,118	0,6	0,9	98	99
mS35	0,4	0,045	n.b.	1,6	n.b.	44	n.b.
mS35/15	0,3	0,032	0,047	0,9	1,8	95	42
oS30	0,3	0,027	0,065	0,3	0,3	99	99
mS30	0,3	0,007	0,017	0,5	0,9	99	92
mS30/04	0,3	0,028	0,043	0,3	0,4	99	98
oS25	0,2	0,018	0,036	0,3	0,3	99	100
mS25	0,1	0,025	0,025	0,2	0,2	99	99

n.b. nicht bestimmbar/not determinable

Aus Tafel 3 Spalten 3 und 4 geht hervor, dass alle Betone unabhängig von ihrer Zusammensetzung sehr geringe Abwitterungen aufwiesen. Die kapillare Wasseraufnahme der Betone mit $(w/z)_{eq} < 0,45$ war mit Werten zwischen 0,1 und 0,5 M.-% sehr gering (Spalte 2, Tafel 3). Sie nahm mit sinkendem Wasserzementwert erwartungsgemäß ab. Die geringe Wasseraufnahme deutet auf ein dichtes, porenarmes Gefüge hin. Während der anschließenden Frost-Tau-Wechsel muss zwischen den Betonen ohne und mit Silikastaub unterschieden werden.

Die Wasseraufnahme (w_f) der Betone ohne Silikastaub nahm mit sinkendem Wasserzementwert wie erwartet ab (Bild 1 links). Die Wasseraufnahme wies bei allen Betonen während der 100 Frost-Tau-Wechsel einen degressiven Verlauf auf. Den relativen dynamischen E-Modul der Betone ohne Silikastaub zeigt Bild 2 links. Während der 100 Frost-Tau-Wechsel fiel der relative dynamische E-Modul bei $(w/z)_{eq} = 0,45$ nur geringfügig (auf 78 % des Ausgangswerts) und bei $(w/z)_{eq} \leq 0,40$ praktisch nicht ab.

Die silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq}$ zwischen 0,35 und 0,45 nahmen dagegen schon nach wenigen Frost-Tau-Wechseln rd. doppelt so viel Wasser auf wie die Betone ohne Silikastaub (Bild 1 rechts). Die Wasseraufnahme stieg im Verlauf der Prüfung weiter deutlich an. Die hohe Wasseraufnahme deutet auf eine Schädigung des Betongefüges hin. Entsprechend fiel bei der Prüfung der relative dynamische E-Modul der Betone (Bild 2 rechts) schon nach den ersten Frost-Tau-Wechseln deutlich ab. Das Gefüge dieser Probekörper war z.T. vollständig zerstört (Bild 3).

As expected, the water absorption (w_f) of the concretes without silica fume decreased with falling water/cement ratio (Fig. 1, left). With all the concretes the water absorption exhibited a deteriorating behaviour pattern during the 100 freeze-thaw cycles. The relative dynamic elastic moduli of the concretes without silica fume are shown in Fig. 2, left. During the 100 freeze-thaw cycles the relative dynamic elastic modulus for $w/c_{eq} = 0.45$ fell only slightly (to 78 % of the original value), and for $w/c_{eq} \leq 0.40$ it hardly fell at all.

On the other hand, after only a few freeze-thaw cycles the concretes containing silica fume with w/c_{eq} between 0.35 and 0.45 absorbed almost twice as much water as the concretes without silica fume (Fig. 1, right). The water absorption continued to increase significantly during the course of the test. The high water absorption points to damage in the concrete microstructure. There was a corresponding significant drop in the relative dynamic elastic moduli of the concretes during the test (Fig. 2, right) after only the first few freeze-thaw cycles. In some cases the microstructures of these test pieces were completely destroyed (Fig. 3). In contrast to this the water absorption by the concretes containing silica fume with $w/c_{eq} = 0.30$ and $w/c_{eq} = 0.25$ was low, and there was practically no change in the relative dynamic elastic modulus even after 100 freeze-thaw cycles.

6.3.2 Strength parameters

The change in the relative dynamic elastic modulus was taken as a criterion for the damage to the internal microstructure. The ten-

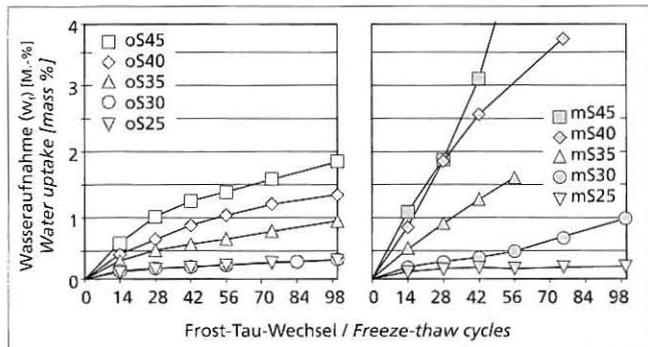


Bild 1: Wasseraufnahme (w_f) in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel: links Betone ohne Silikastaub; rechts Betone mit 8 M.-% Silikastaub

Figure 1: Water absorption as a function of freeze-thaw cycles: left concretes without silica fume, right with 8 mass % silica fume

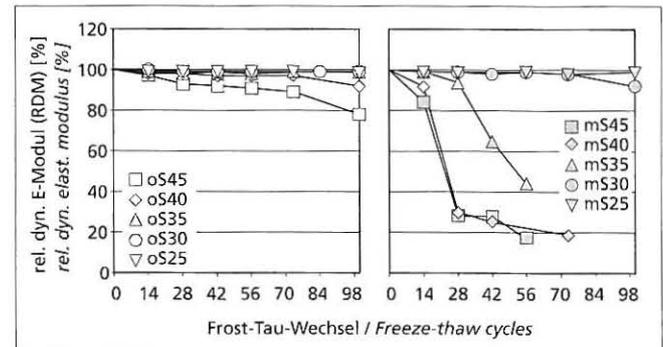


Bild 2: Relativer dynamischer E-Modul (RDM) in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel: links ohne Silikastaub; rechts mit 8 M.-% Silikastaub

Figure 2: Relative dynamic elasticity modulus as a function of freeze-thaw cycles: left without silica fume, right with 8 mass % silica fume



Bild 3: CIF-Platte mit $(w/z)_{eq}$ 0,45 und 8 M.-% Silikastaub nach 56 Frost-Tau-Wechseln
Figure 3: CF slab with $(w/c)_{eq}$ of 0.45 and 8 mass % silica fume after 56 freeze-thaw cycles

Im Vergleich dazu war die Werseraufnahme der silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq} = 0,30$ und $(w/z)_{eq} = 0,25$ gering, und es zeigte sich auch nach 100 Frost-Tau-Wechseln praktisch keine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls.

6.3.2 Festigkeitsparameter

Die Änderung des relativen dynamischen E-Moduls wurde als Kriterium für eine innere Gefügeschädigung gewertet. Um zu klären, inwieweit sich eine Änderung des relativen dynamischen E-Moduls auch als eine Ver-

änderung anderer wichtiger Betoneigenschaften infolge einer Frostbeanspruchung bei der Laborprüfung zeigt, wurde die Spaltzugfestigkeit ($t_{cr,sp}$) der CF/CIF-Platten nach 56 und 100 Frost-Tauwechseln bestimmt. Zusätzlich wurde bei zwei Serien (mS35 und mS35/15) die Spaltzugfestigkeit nach einem Abfall des dynamischen E-Moduls auf rd. 80 %, 60 % und 40 % seines Ausgangswerts bestimmt. Die Ergebnisse – außer die 40 %-Werte – sind in Tafel 2, Spalten 6 bis 9, zusammengefasst. In Bild 4 ist die relative Spaltzugfestigkeit in Abhängigkeit des relativen dynamischen E-Moduls sowie des äquivalenten Wasserzementwerts $(w/z)_{eq}$, des Silikastaubgehalts und der Anzahl der Frost-Tau-Wechseln dargestellt.

Unabhängig von der Betonzusammensetzung und der Dauer der Frostbeanspruchung können in Bild 4 zwei Bereiche unterschieden werden. Im ersten Bereich wurde eine z.T. deutliche Änderung der relativen Spaltzugfestigkeit festgestellt, obwohl der relative dynamische E-Modul der Probekörper annähernd unverändert blieb. Diese Gefügeveränderung war bis zu einer relativen Spaltzugfestigkeit von rd. 60 % nicht aus der Entwicklung des relativen dynamischen E-Moduls erkennbar. Im zweiten Bereich – ab etwa einer relativen Spaltzugfestigkeit von 60 % – nahm die relative Spaltzugfestigkeit mit weiter sinkendem relativen dynamischen E-Modul annähernd linear ab. In jedem Fall war die relative Spaltzugfestigkeit kleiner als der zum gleichen Zeitpunkt bestimmte relative dynamische E-Modul. Lohaus und Petersen [13] kamen bei ihren vergleichenden Untersuchungen zwischen relativem dynamischen E-Modul und anderen wichtigen Festbetoneigenschaften zu vergleichbaren Ergebnissen.

Das Verhalten kann wie folgt erklärt werden: Die Zugfestigkeit der Betone wird durch Mikrorisse in der Matrix bzw. in der Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskörnung, die z.B. durch die Frostbeanspruchung induziert wurden, unmittelbar herabgesetzt. Dagegen beruht die Abnahme des dynamischen E-Moduls bei der zerstörungsfreien Prüfung auf einer Verringerung der Ultraschallgeschwindigkeit im Probekörper infolge von Gefügeschädigungen. Durch Feuchtigkeit in den Mikrorissen oder durch Kontakt der Rissufer können jedoch Mikrorisse von Ultraschallwellen z.T. „überbrückt“ werden. Dadurch wird die Ultraschallgeschwindigkeit und damit der dynamische E-Modul nicht in dem Maße verringert, wie die Zugfestigkeit. Bei fortschreitender innerer Schädigung verlieren diese „Überbrückungen“ u.a. aufgrund von Rissaufweitungen an Bedeutung (vgl. Abschnitt 6.3.3), sodass, wie im Bild 4 zu sehen ist, die Differenz zwischen der relativen Spaltzugfestigkeit und dem relativen dynamischen E-Modul kleiner wurde. Zurzeit fehlen Erkenntnisse, inwieweit die an den Laborprobekörpern gewonnenen Zusammenhänge auch auf die Baupraxis übertragen werden können.

6.3.3 Dünnschliffe

Bild 5 zeigt v.l.n.r. Dünnschliffe der Betone mit 0 M.-%, 8 M.-% und 15 M.-% Silikastaub bezogen auf die Zementmasse 28 Tage nach ihrer Herstellung, d.h. vor Beginn der Frostbeanspruchung. Die obere Bilderreihe zeigt das Gefüge im Fluoreszenzlicht, während in der unteren Reihe jeweils derselbe Ausschnitt im Durch-

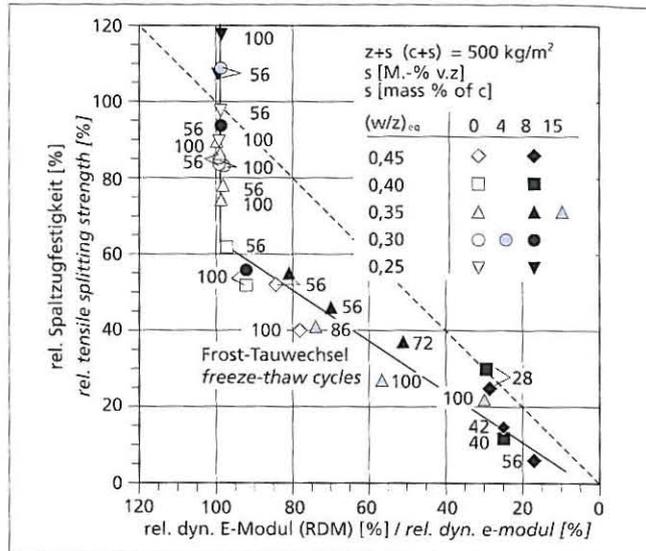


Bild 4: Relative Spaltzugfestigkeit in Abhängigkeit des relativen dynamischen E-Moduls (RDM)

Figure 4: Relative tensile splitting strength as a function of relative dynamic modulus of elasticity

sile splitting strength ($t_{cr,sp}$) of the CF/CIF slabs after 56 and 100 freeze-thaw cycles was measured in order to clarify the extent to which a change in the relative dynamic elastic modulus also indicated a change in other important concrete properties as a result of freeze-thaw attack in the laboratory test. For two series (mS35 and mS35/15) the tensile splitting strength was also measured after the dynamic elastic modulus had dropped to about 80 %, 60 % and 40 % of its original value. The results – apart from the 40 % values – are summarized in Table 2, Columns 6 to 9. Fig. 4 shows the relative tensile splitting strength as a function of the relative dynamic elastic modulus, of the equivalent water/cement ratio w/c_{eq} , of the silica fume content and of the number of freeze-thaw cycles.

It is possible to differentiate between two areas in Fig. 4 independently of the concrete composition and of the duration of the freeze-thaw attack. In the first area a sometimes significant change in the relative tensile splitting strength could be detected although the relative dynamic elastic moduli of the test pieces remained virtually unchanged. Down to a relative tensile splitting strength of about 60 % it was not possible to detect this change in the microstructure from the trend in the relative dynamic elastic modulus. In the second region – from a relative tensile splitting strength of about 60 % – the relative tensile splitting strength decreased almost linearly with decreasing relative dynamic elastic modulus. In each case the relative tensile splitting strength was smaller than the relative dynamic elastic modulus measured at the same time. Lohaus and Petersen [13] obtained comparable results in their comparative investigations between relative dynamic elastic moduli and other important properties of hardened concrete.

This behaviour can be explained as follows: the tensile strengths of the concretes are immediately reduced by microcracks in the matrix or in the contact zone between matrix and aggregate that are induced by, for example, the freeze-thaw attack. On the other hand, the decrease in the dynamic elastic modulus during non-destructive testing is based on a reduction in the ultrasonic velocity in the test piece due to damage to the microstructure. However, microcracks can sometimes be “bridged” by ultrasonic waves as result of moisture in the microcracks or through contact between the crack faces. This means that the ultrasonic velocity, and therefore the dynamic elastic modulus, are not reduced to the same extent as the tensile strength. As the internal damage progresses these “bridges” become less important due, among other things, to the widening of the cracks (cf. Section 6.3.3) so that, as can be seen in Fig. 4, the difference between the relative tensile splitting strength and the relative dynamic elastic modulus becomes smaller. At present it is

licht zu sehen ist. Bei einem Vergleich der entsprechenden Bilder kann insbesondere bei dem Beton oS35 gut zwischen einem Mikroriss und porösen Bereichen wie der Kontaktzone unterschieden werden. Aus Anschauungsgründen wurde bei jedem Beispiel ein Ausschnitt mit einem Mikroriss ausgewählt, obwohl alle Betone unabhängig vom Silikastaubgehalt nur wenige, vereinzelte Mikrorisse im Gefüge aufwiesen. Eine frühe Mikrorissbildung bis zum Beginn der Frostprüfung konnte somit nicht als Ursache für die starke Änderung des dynamischen E-Moduls der silikastaubhaltigen Betone während des CIF-Tests bestätigt werden. Das Gefüge der Betone wurde durch den Einsatz von Silikastaub dichter. Im Fluoreszenzlicht (obere Reihe in Bild 5) ist gut zu erkennen, dass insbesondere die Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskörnung durch den Silikastaub verdichtet wurde.

Bei der CF/CIF-Prüfung wird eine innere Gefügeschädigung als Änderung des dynamischen E-Moduls charakterisiert. Mithilfe der Dünnschliffe wurde sie für die silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq} = 0,35$ visualisiert und in Bild 6 in Abhängigkeit des Silikastaubgehalts und der Änderung des dynamischen E-Moduls dargestellt. Die Ausschnitte der Bilder stammen jeweils aus einem vergleichbaren Bereich der CF/CIF-Probekörper.

Unabhängig vom Silikastaubgehalt ging die Schädigung des Gefüges immer von der Prüfoberfläche aus. Bei einem dynamischen Elastizitätsmodul von rd. 80 % seines Ausgangswerts wurden etliche Risse festgestellt. Diese verliefen um die Gesteinskörner und durch die Matrix zum nächsten Korn. Dauerte die Frostbeanspruchung an, schritt die Gefügeschädigung ins Betoninnere vor. Die Risse waren bei einer Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls auf rd. 60 % seines Ausgangswerts im Vergleich zu einer Änderung auf 80 % aufgeweitet und verliefen ungeordnet durch die Matrix (Bild 6). Die Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskorn war deutlich geschwächt. Ein Vergleich mit dem Beton ohne Silikastaub (oS35) konnte nicht gezogen werden, da dieser selbst nach 100 Frost-Tauwechseln keine Änderung des RDM aufweist (vgl. Bild 2 links).

6.3.4 Quecksilberdruckporosimetrie

Mithilfe der Quecksilberdruckporosimetrie wurde die Porosität der Mörtelmatrix in Abhängigkeit der Porengröße bestimmt. Bei der Untersuchung 28 Tage nach der Herstellung nahm die Gesamtporosität der Mörtelmatrix mit sinkendem $(w/z)_{eq}$ infolge des dichteren Gefüges ab (vgl. Tafel 4, Spalte 2). An den Proben der silikastaubhaltigen Betone wurde im Vergleich zu denen der Betone ohne Silikastaub sowohl eine geringere Gesamt- als auch Kapillarporosität gemessen. Ähnlich wie bei der Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme (vgl. Abschnitt 6.3.1) fiel diese Abnahme mit abnehmendem äquivalentem Wasserzementwert geringer aus.

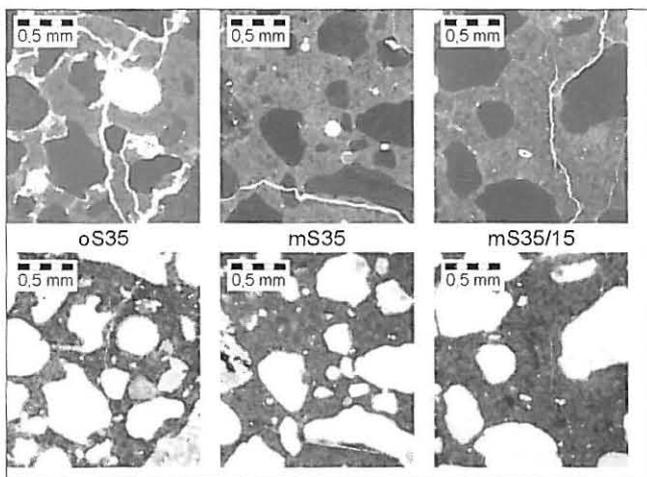


Bild 5: Dünnschliffe aus dem Betongefüge 28 d nach der Herstellung; oben Fluoreszenzlicht, unten Durchlicht
 Figure 5: Thin sections of the concrete microstructure 28 d after casting; top – fluorescent light; bottom – transmitted light

not known how far the relationships discovered with the laboratory test pieces can be applied to building practice.

6.3.3 Thin sections

Fig. 5 shows thin sections of concretes with, from left to right, 0 mass %, 8 mass % and 15 mass % silica fume relative to the weight of cement 28 days after casting, i.e. before the start of the freeze-thaw attack. The upper series of photomicrographs shows the microstructure under fluorescent light while the lower series shows the same section in each case using transmitted light. In a comparison of the corresponding photomicrographs it is easy to differentiate between microcracks and porous regions like the contact zones, especially with concrete oS35. For illustrative purposes a section with a microcrack was chosen for each example, although all the concretes, regardless of the silica fume content, had only a few isolated microcracks in the microstructure. Early microcracking before the start of the freeze-thaw testing therefore cannot be confirmed as the reason for the sharp change in the dynamic elastic moduli of the concretes containing silica fume during the CIF test. The concrete microstructure was made denser by the use of silica fume. Under fluorescent light (upper series in Fig. 5) it is easy to see that silica fume causes consolidation, especially in the contact zone between matrix and aggregate.

In the CF/CIF test any internal damage to the microstructure is indicated by a change in the dynamic elastic modulus. With the aid of the thin sections this was illustrated for the concretes containing silica fume with $w/c_{eq} = 0.35$ and shown in Fig. 6 as a function of the silica fume content and the change in dynamic elastic modulus. The sections in the photomicrographs each come from comparable regions of the CF/CIF test pieces.

Regardless of the silica fume content the damage to the microstructure always proceeded from the surface of the test piece. A number of cracks were detected at a dynamic elastic modulus of about 80 % of its original value. These passed around the grains of aggregate and through the matrix to the next grain. When the freeze-thaw attack continued the damage to the microstructure progressed towards the centre of the concrete. With a change in the dynamic elastic modulus to about 60 % of the original value the cracks were widened in comparison to the change to 80 % and passed randomly through the matrix (Fig. 6). The contact zone between matrix and aggregate was significantly weakened. It was not possible to make a comparison with the concrete without any silica fume (oS35) as this did not exhibit any change in the RDM even after 100 freeze-thaw cycles (cf. Fig. 2, left).

6.3.4 Mercury intrusion porosimetry

The porosity of the mortar matrix was measured as a function of the pore size with the aid of mercury intrusion porosimetry. In the

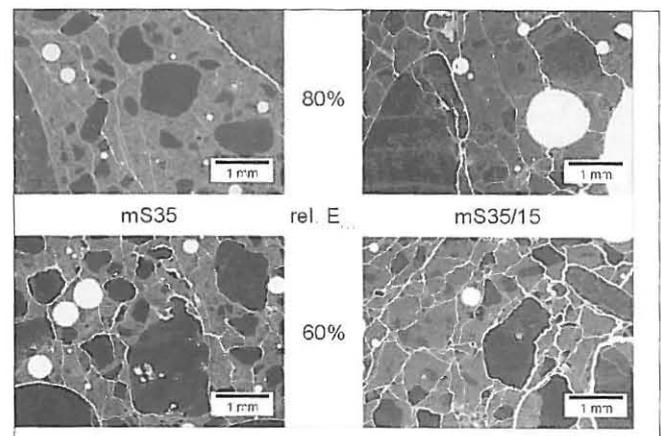


Bild 6: Dünnschliffe aus dem Betongefüge im Fluoreszenzlicht; oben rel. dyn. E-Modul von rd. 80 %, unten von rd. 60 %
 Figure 6: Thin sections for the concrete microstructure under fluorescent light; top – relative dynamic elastic modulus approx. 80%; bottom – approx. 60 %

24

Tafel 4: Ergebnisse zum Gefüge der Betone
Table 4: Results relating to the microstructure of the concrete

Beton Concrete	Porosität (Hg-Intrusion) porosity (Hg-intrusion) [Vol.-%]	Grenzzradius threshold radius [μm]	$W_{15\text{MPa}}$ [Vol.-%]	W_{28} [Vol.-%]	RPFPG nach kap. Saugen RDPF after cap. suction [%]
oS45	10,50	0,047	16,6	10,4	76
mS45	9,01	0,046	17,8	13,1	82
oS40	8,62	0,039	15,0	9,1	69
mS40	8,02	0,015	16,1	11,6	81
oS35	7,12	0,019	14,5	8,5	66
mS35	4,84	0,011	14,8	10,8	80
mS35/15	5,20	0,008	n.b.	n.b.	n.b.
oS30	6,56	0,032	12,9	7,7	65
mS30	5,25	0,007	13,7	9,0	70
mS30/04	5,18	0,021	n.b.	n.b.	n.b.
oS25	6,28	0,021	11,4	6,1	57
mS25	n.b.	n.b.	11,7	7,3	66

n.b. nicht bestimmbar/not determinable

Der Grenzzradius ist eine weitere charakteristische Größe der Porenverteilung eines Betons. Er ist als der Porenradius definiert, ab dem erstmals größere Mengen Quecksilber in das Gefüge eindringen. Die Kontinuität des Porengefüges ist nach [14] an dieser Stelle gestört (pore blocking effect). Auf hochfeste Betone übertragen kann das bedeuten, dass Reaktionsprodukte des Silikastaubs sich besonders an Poreneingängen bzw. Porenkanälen anlagern und durch den Flaschenhalseffekt die notwendigen Ausweichräume nicht oder nur eingeschränkt erreicht werden. Bei den untersuchten Betonen verschob sich der Grenzzradius mit sinkendem $(w/z)_{\text{eq}}$ im Allgemeinen zu feineren Porenradien (Tafel 4, Spalte 3). Jedoch lassen sich die Unterschiede im Frostwiderstand zwischen den Betonen ohne und mit Silikastaub bei der Prüfung mit dem CF/CIF-Test mithilfe einer Grenzzradiusbetrachtung nicht eindeutig erklären. So lag der Grenzzradius des silikastaubhaltigen Betons (mS40) mit $(w/z)_{\text{eq}} = 0,40$ zwischen dem des silikastaubhaltigen Betons (mS30) mit $(w/z)_{\text{eq}} = 0,30$ und denen der Betone ohne Silikastaub. Dennoch fiel nur bei dem Beton (mS40) der dynamische E-Modul bei der Prüfung im CF/CIF-Test deutlich ab.

6.3.5 Wasseraufnahme bei 150 bar

Die offene Porosität ($w_{15\text{MPa}}$) der Betone, bestimmt mithilfe der Wasseraufnahme bei 15 MPa, wurde an Betonwürfeln mit einer Kantenlänge von 100 mm ermittelt. Dadurch wurden Einflüsse der Verbundzone zwischen Mörtel und Gesteinskörnung miterfasst. Die Ergebnisse sind in Tafel 4, Spalte 4 dargestellt. Erwartungsgemäß nahm auch bei dieser Prüfung die Wasseraufnahme und damit die offene Porosität mit fallendem $(w/z)_{\text{eq}}$ ab. Das offene Porenvolumen der Betone mit Silikastaub war bei gleichem $(w/z)_{\text{eq}}$ ungefähr um 7 % bis 9 % größer als bei den Betonen ohne Silikastaub. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen der Quecksilberdruckporosimetrie ist an dieser Stelle nicht möglich, da die Prüfung am Beton erfolgte, während bei der Quecksilberdruckporosimetrie lediglich Teilproben aus der Mörtelmatrix untersucht wurden.

Mithilfe von Gleichung 2 wurde der Feuchtegehalt des Betons 28 Tage nach der Herstellung berechnet (Tafel 4, Spalte 5). Die silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{\text{eq}} \geq 0,35$ wiesen einen rd. 30 % höheren Feuchtegehalt auf als die vergleichbaren Betone ohne Silikastaub. Ab $(w/z)_{\text{eq}} \leq 0,30$ betrug der Unterschied im Feuchtegehalt nur noch rd. 20 % gegenüber den Betonen ohne Silikastaub. Der generell höhere Feuchtegehalt der silikastaubhaltigen Betone liegt vermutlich an der puzzolanischen Reaktion des Silikastaubs mit dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus der Zementhydratation. Dabei werden wasserärmere C-S-H-Phasen gebildet, wodurch nach [15] in diesen Systemen offenbar mehr Wasser in den Gelporen physikalisch gebunden vorliegt.

investigation 28 days after casting the total porosity of the mortar matrix decreased with falling w/c_{eq} as a result of the denser microstructure (cf. Table 4, Column 2). Lower total porosity as well as capillary porosity were measured in the samples of concrete containing silica fume when compared to those of the concretes without silica fume. As with the determination of the capillary water absorption (cf. Section 6.3.1) this drop became less with decreasing equivalent water/cement ratio.

The threshold radius is another characteristic variable of the pore size distribution of a concrete. It is defined as the pore radius above which fairly large quantities of mercury can first penetrate into the microstructure. According to [14] this is the point at which the continuity of the pore microstructure becomes defective (pore blocking effect). When applied to high-strength concrete this can mean that reaction products of the silica fume tend to build up at pore inlets and pore ducts and the necessary alternative space cannot be reached, or can only be reached to a limited extent, due to the bottleneck effect. With the concretes under investigation the threshold radius was generally displaced towards finer pore radii with falling w/c_{eq} (Table 4, Column 3). However, the differences in freeze-thaw resistance between the concretes with and without silica fume in the CF/CIF test cannot be unambiguously explained by considering the threshold radius. For example, the threshold radius of the mS40 concrete containing silica fume with $w/c_{\text{eq}} = 0.40$ lay between that of the mS30 concrete containing silica fume with $w/c_{\text{eq}} = 0.30$ and those of the concretes without silica fume. However, it was only with the mS40 concrete that the dynamic elastic modulus dropped significantly in the CF/CIF test.

6.3.5 Water absorption at 150 bar

The open porosity ($w_{15\text{MPa}}$) of the concretes, measured using the water absorption at 15 MPa, was determined on concrete cubes with an edge length of 100 mm. This also covered the influence of the bond zone between mortar and aggregate. The results are shown in Table 4, Column 4. As expected, the water absorption, and therefore the open porosity, also decreased in this test with falling w/c_{eq} . The open pore volume in concretes with silica fume was about 7 % to 9 % greater than in the concretes without silica fume with the same w/c_{eq} . Comparison of the results with those from the mercury intrusion porosimetry is not possible here as the test was carried out on concrete while the investigations with mercury intrusion porosimetry were only carried out on sub-samples taken from the mortar matrix.

The moisture content of the concrete 28 days after casting (Table 4, Column 5) was calculated with the aid of Equation 2. The concretes containing silica fume with $w/c_{\text{eq}} \geq 0.35$ exhibited a

Aus dem jeweiligen Gesamtfeuchtegehalt (w_t) und der offenen Porosität (w_{15MPa}) wurde während des CF/CIF-Tests zu jedem Prüfzeitpunkt der relative Porenfüllungsgrad (RPF) berechnet. Bild 7 zeigt die Änderung des dynamischen E-Moduls in Abhängigkeit des zum gleichen Zeitpunkt berechneten RPF. Unabhängig von der Betonzusammensetzung war eine deutliche Abnahme des relativen dynamischen E-Moduls zu erkennen, wenn der RPF einen Wert von rd. 90 % erreichte. Als Ursache für die innere Gefügeschädigung der silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ als Folge der Frostbeanspruchung kann somit ein Überschreiten der von Fagerlund in [5] definierten kritischen Sättigung angesehen werden. Jedoch wird in Bild 7 auch deutlich, dass bei einem $(w/z)_{eq} = 45$ der Beton ohne Silikastaub (oS45) einen RPF von rd. 90 % erst nach 100 Frost-Tau-Wechseln aufwies, während dieser Wert bei dem vergleichbaren Beton mit Silikastaub (mS45) schon nach 28 Frost-Tau-Wechseln erreicht wurde. Daraus folgt, dass eine kritische Sättigung vermutlich immer erreicht werden kann, wenn die Frostprüfung nur lange genug andauert. Das Einstellen einer kritischen Sättigung ist somit kein Nachweis des Frostwiderstands. Vielmehr sind die Bedingungen von Interesse, unter denen diese kritische Sättigung in der Praxis erreicht werden kann.

Da der Abfall des dynamischen E-Moduls der silikastaubhaltigen Betone mit einem $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ innerhalb weniger Frost-Tau-Wechsel erfolgte, muss aus diesem Grund der zur Verfügung stehende Porenraum dieser Betone schon zu Beginn der Frost-Tau-Wechsel deutlich stärker gesättigt sein. Diese Annahme wird durch die Berechnung des RPF zu Beginn der Frost-Tau-Wechsel (Tafel 4, Spalte 6, sowie Bild 8) bestätigt. Eine kritische Sättigung konnte sich während der ersten Frost-Tau-Wechsel zumindest lokal einstellen, wodurch es zu den ersten beobachteten Gefügeschädigungen kam.

7 Zusammenfassung

Die Untersuchungen bestätigen für hochfeste Betone das in der Literatur beschriebene Verhalten, dass bei einem $(w/z)_{eq} \leq 0,25$ ein ausreichender Frostwiderstand gegeben ist. Silikastaubhaltige Betone mit $(w/z)_{eq} < 0,35$ und alle Betone ohne Silikastaub wiesen selbst nach 100 Frost-Tau-Wechseln bei der CF/CIF-Prüfung nur geringe Änderungen des dynamischen E-Moduls auf. Dagegen fiel der dynamische E-Modul der silikastaubhaltigen Betone mit $(w/z)_{eq} \geq 0,35$ zum Teil schon nach wenigen Frost-Tau-Wechseln deutlich ab. Zum Zeitpunkt der deutlichen Abnahme betrug der

moisture content that was about 30 % higher than that of comparable concretes without silica fume. From $w/c_{eq} \leq 0.30$ the difference in moisture content from that of concretes without silica fume was only about 20 %. The generally higher moisture content of the concretes containing silica fume is presumably due to the pozzolanic reaction of the silica fume with the $Ca(OH)_2$ from hydration of the cement. This results in the formation of water-depleted C-S-H phases so that, according to [15], more water is apparently present in the gel pores in these systems in physically combined form.

The relative degree of pore filling (RDPF) was calculated at each test time during the CF/CIF test from the respective total moisture content (w_t) and the open porosity (w_{15MPa}). Fig. 7 shows the change in dynamic elastic modulus as a function of the RDPF calculated at the same time. Regardless of the concrete composition there was a significant decrease in the relative dynamic elastic modulus when the RDPF reached a value of about 90 %. The damage to the internal microstructure of the concretes containing silica fume with $w/c_{eq} \geq 0.35$ as a consequence of the freeze-thaw attack can therefore be regarded as due to the fact that the critical saturation defined by Fagerlund in [5] had been exceeded. However, it is also clear in Fig. 7 that with a $w/c_{eq} = 0.45$ it is only after 100 freeze-thaw cycles that the concrete without silica fume (oS45) has an RDPF of 90 %, while with the comparable concrete with silica fume (mS45) this value was reached after only 28 freeze-thaw cycles. From this it follows that a critical saturation can presumably always be reached if the freeze-thaw test carries on for long enough. The establishment of a critical saturation is therefore no proof of freeze-thaw resistance. It is the conditions under which this critical saturation can be reached in practice that are of interest.

The drop in dynamic elastic modulus of the concretes containing silica fume with $w/c_{eq} \geq 0.35$ occurred within a few freeze-thaw cycles, so for this reason the available void space in these concretes must be saturated to a significantly greater extent even at the start of the freeze-thaw cycles. This assumption is supported by the calculation of the RDPF at the start of the freeze-thaw cycles (Table 4, Column 6, and Fig. 8). A critical saturation could have occurred, at least locally, during the initial freeze-thaw cycles, which then resulted in the first damage observed in the microstructure.

7 Summary

The investigations confirmed the behaviour described in the literature for high-strength concretes, namely that they have adequate freeze-thaw resistance at $w/c_{eq} \leq 0.25$. Concretes containing silica fume with $w/c_{eq} < 0.35$ and all concretes without silica fume exhibited only slight changes in dynamic elastic modulus in the CF/CIF test, even after 100 freeze-thaw cycles. On the other hand the dynamic elastic modulus of concretes containing silica fume with $w/c_{eq} \geq 0.35$ dropped significantly in some cases after only a few freeze-thaw cycles. In every case the relative degree of pore filling at the time of the significant drop was about 90 %. The observed damage to the microstructure occurred when the "critical saturation" defined by Fagerlund was exceeded (at least locally). The relative degree of pore filling (RDPF), calculated on the basis of the water absorption at 15 MPa, in these concretes containing silica fume was significantly higher at the start of the freeze-thaw cycles than in the other concretes. The higher

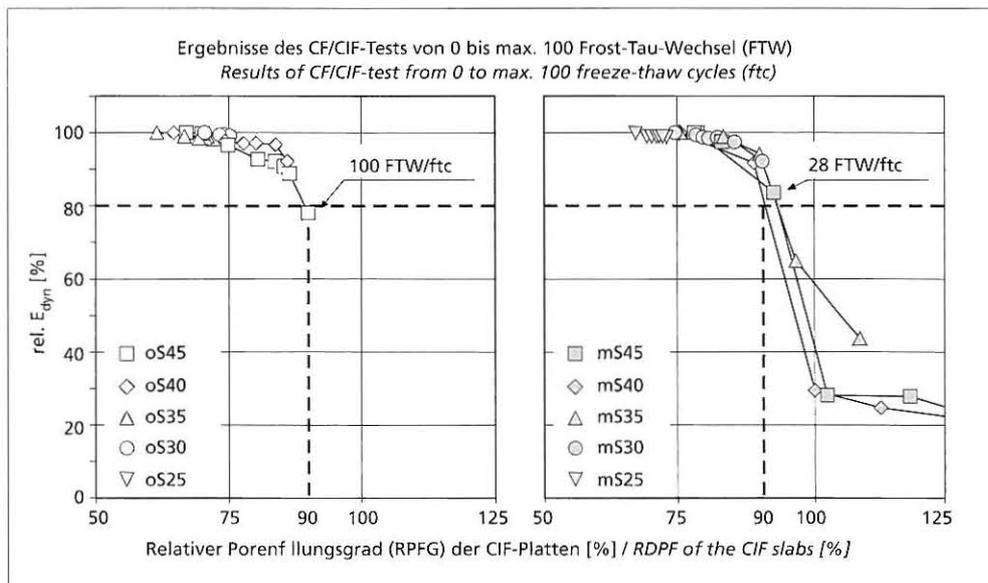


Bild 7: Relativer dynamischer E-Modul in Abhängigkeit des relativen Porenfüllungsgrades (RPF) der Betone: links ohne Silikastaub; rechts mit 8 M.-% Silikastaub
Figure 7: Relative dynamic elasticity modulus as a function of the relative degree of pore filling (RDPF) of the concretes: left without silica fume, right with 8 mass % silica fume

relative Porenfüllungsgrad in jedem Fall rd. 90 %. Eine (zumindest lokale) Überschreitung der von Fagerlund definierten „kritischen Sättigung“ führte zu den beobachteten Gefügeschäden. Dabei war der relative Porenfüllungsgrad (RPF) zu Beginn der Frost-Tau-Wechsel dieser silikastaubhaltigen Betone im Vergleich zu dem der übrigen Betone deutlich höher. Der höhere Gesamtfeuchtegehalt dieser silikastaubhaltigen Betone resultiert aus dem höheren Feuchtegehalt der Betone zu Beginn der Frostprüfung, da sowohl die kapillare Wasseraufnahme als auch die Wasseraufnahme während der Frost-Tau-Wechsel bis zum Beginn des E-Modulabfalls annähernd gleich war. Der höhere Feuchtegehalt beruht vermutlich auf einer veränderten Morphologie der C-S-H-Phasen bei der Reaktion des Silikastaubs, wodurch im Vergleich zur reinen Zementhydratation weniger Wasser chemisch und mehr Wasser physikalisch gebunden wird.

Die mechanischen Eigenschaften der Betone, insbesondere die der silikastaubhaltigen Betone, wurden zum Teil durch die Frostbeanspruchung maßgeblich beeinflusst. Die relative Spaltzugfestigkeit war i.d.R. immer kleiner als der zum selben Zeitpunkt bestimmte relative dynamische E-Modul, weil Mikrorisse die Zugfestigkeit unmittelbar herabsetzen, jedoch von Ultraschallwellen bei der CF/CIF-Prüfung durch Feuchtigkeit oder den Kontakt der Rissufer scheinbar „überbrückt“ werden können.

Das Forschungsvorhaben (Nr. 12961N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) gefördert.

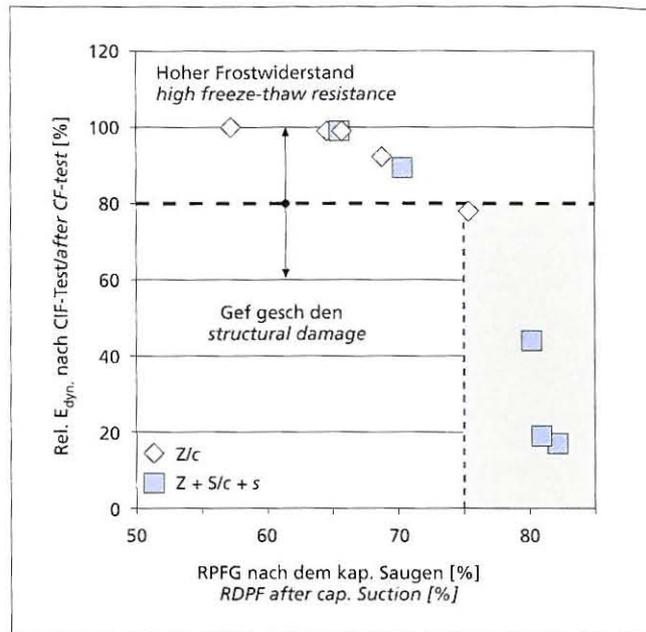


Bild 8: Relativer dynamischer E-Modul nach dem CIF-Test in Abhängigkeit des relativen Porenfüllungsgrades nach dem kapillaren Saugen

Figure 8: Relative dynamic modulus of elasticity after the CIF-test as a function of the relative degree of pore filling after capillary suction

total moisture content of these concretes containing silica fume resulted from the higher natural moisture content of the concretes as both the capillary water absorption and the water absorption during the freeze-thaw cycles until the elastic modulus started to drop were approximately the same. The higher natural moisture content is presumably due to an altered morphology of the C-S-H phases during the reaction of the silica fume whereby less water is combined chemically and more water is combined physically.

The mechanical properties of the concretes, especially those of the concretes containing silica fume, were in some cases decisively affected by the freeze-thaw attack. As a rule, the relative tensile splitting strength was always smaller than the relative dynamic elastic modulus measured at the same time. This is because microcracks cause an immediate reduction in tensile strength but during the CF/CIF test they can apparently be “bridged” by ultrasonic waves through moisture or contact between the crack faces.

The research project (No. 12961N) was funded the Federal Ministry for Economic Affairs through the AiF (“Otto von Guericke” Federation of Industrial Research Associations).

Literatur / Literature

- [1] Feldrappe, V.: Frostwiderstand hochfester Betone. Beiträge zum 41. Forschungskolloquium des DAStb am 11. und 12. Juli 2002 im Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Berlin, 2002, S. 161–173
- [2] Powers, T. C.: A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete. ACI Journal Vol. 41/1945, pp 245–272
- [3] Litvan, G. G.: Phase Transitions of Adsorbates: IV, Mechanism of Frost Action in Hardened Cement Paste. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, 1/1972, pp 38–42
- [4] Setzer, M. J.: Frostschaden – Grundlagen und Prüfung. Beton und Stahlbetonbau, Vol. 97, 7 2002, pp 350–359
- [5] Fagerlund, G.: Internal frost attack – state of the art. In: Frost resistance of concrete, M. J. Setzer and R. Aberg (eds.), E&FN Spon, 1997, pp 321–338
- [6] Feldmann, R. F.: Dependence of the durability of mortars on sand/cement ratio and micro-silica (Silica Fume) addition. Durability of Building Materials, 4/1986, pp 137–149
- [7] Malhotra, V. M.: Condensed Silica Fume in Concrete. CRC Press, 1987
- [8] Pigeon, M.; Pleau, R. (eds.): Durability of concrete in cold climates. E&FN Spon, London, 1995

- [9] Setzer, M. J.; Aberg, R.; Keck, H.-J.: Frost Resistance of Concrete. Proceedings of the International RILEM Workshop Essen/Germany 2002, RILEM Publications Sarl, Cachan, 2002
- [10] Petersson, P. E.; Utgenannt, P.: New findings in the field of freeze/thaw and scaling resistance. In: 15. Internationale Baustofftagung – ibausil vom 24.–27.09.2003 in Weimar, Volume 2, Weimar, 2003, pp 755–777
- [11] Alonso, M.-T.: Hochfester Beton. beton 52 (2002) H. 11, S. 563–567 und H. 12, S. 621–624
- [12] Setzer, M. J.: RILEM Draft Recommendation, RILEM TC 176 IDC (2001) CIF-Test – Capillary suction, Internal damage and Freeze Thaw test – Reference method and alternative methods A and B, Materials & Structures 34, pp 515–525
- [13] Lohaus, L.; Petersen, L.: Einfluss der Frostschädigung auf Betoneigenschaften. beton 52 (2002) H. 12, S. 588–593
- [14] Wiens, U.; Müller, Ch.: Die puzzolanische Reaktion von Steinkohlenflugasche – Kinetik und Auswirkung auf das Betongefüge. Beton-Informationen 40 (2000) H. 2/3, S. 27–35
- [15] Zhang, M.-H.; Gjörv, O. E.: Effect of Silica Fume on Cement Hydration in Low Porosity Cement Pastes. Cement and Concrete Research, Vol. 21, 1991, pp 800–808

Christoph Müller, Düsseldorf und Eberhard Lang, Duisburg

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

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

Übersicht

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

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

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

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

Abstract

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

1 Introduction

1.1 General

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

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

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

1.1 Normative Voraussetzungen und baupraktische Anwendungsgebiete

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

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

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

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

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

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

1.1 Normative preconditions and applications in building practice

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

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

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

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

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

Tafel 1: Anwendungsgebiete und Versandanteile des Inlandversands von Zementen in Deutschland in % [1]

Table 1: Areas of application and levels of domestic sales of cement in Germany in % [1]

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

Tafel 2: Beispiele für die Anwendungsbereiche von Zementen nach EN 197-1 und DIN 1164 in Beton nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2

Table 2: Examples of areas of application of cements conforming to EN 197-1 and DIN 1164 in concrete conforming to DIN EN 206-1/DIN 1045-2

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

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

2 Ziel und Umfang der Untersuchungen

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

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

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

Der überwiegende Teil der Versuche wurde mit dem Klinker K1 durchgeführt. Der zweite Klinker wurde punktuell eingesetzt. Für alle Betone wurden Gesteinskörnungen (Rheinkiesand aus den Beständen der Forschungsstellen) mit der Kornzusammensetzung A16/B16 nach DIN 1045-2, Anhang L, verwendet. Die groben Gesteinskörnungen erfüllten die Anforderungen der Kategorie F_2 für den Frostwiderstand und die Kategorie MS_{18} für den Frost-Tausalz-Widerstand nach DIN EN 12620 und DIN V 20 000-103.

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

3 Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung der Zemente

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

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

2 Aim and scope of the investigations

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

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

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

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

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

3 Test procedure

3.1 Production of the cements

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

betrieben wurde. Bei einem Betrieb der Kugelmühle als Durchlaufmühle entstehen in der Regel Korngrößenverteilungen mit einem RRSB-Steigungsmaß von etwa $n = 0,9$. Die Hüttensandmehle sowie der Portlandzementklinker von drei Zementen (Zemente 2-4, 4-2 und 5-3 nach Tafel 4) wurden auf einer diskontinuierlichen Kugelmühle (= Chargenmühle) erzeugt. Zur Mahlung der Sulfatträger wurde ebenfalls die Chargenmühle verwendet. Die Kalksteinmehle LL1 und LL3 mit der Feinheit $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine wurden auf einer halbtechnischen Vertikal-Wälzmühlen-Anlage erzeugt. Kalkstein LL2 wies bereits im Anlieferungszustand eine erhöhte Feinheit von $\geq 10\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ auf. Die Zemente wurden schließlich durch Mischen der mehlfinen Komponenten und eines Sulfatträgergemischs hergestellt. Dabei wurde der Gesamtsulfatgehalt auf einen Zielwert von 3,5 M.-% eingestellt, der zu 50 % aus schwerlöslichem Sulfat (Anhydrit II) und zu 50 % aus leichtlöslichem Sulfat (Halbhydrat) bestand. Das Halbhydrat wurde aus gemahlenem und im Trockenschrank entwässertem REA-Gips hergestellt.

3.2 Ausgangsstoffe und Zemente

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

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

3.3 Porosität und Porengrößenverteilung

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

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

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

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

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

limestone meals with a fineness of $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine were produced in a semi-industrial vertical roller mill plant. The fineness of the LL2 limestone of $\geq 10\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ was already very high as delivered. The cements were then produced by mixing the meal-fine components and a sulfate agent mix. The total sulfate content was adjusted to a target value of 3.5 mass % and consisted of 50 % sparingly soluble sulfate (anhydrite II) and 50 % readily soluble sulfate (hemihydrate). The hemihydrate was produced from ground FGD gypsum that had been dehydrated in a drying cabinet.

3.2 Constituent materials and cements

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

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

3.3 Porosity and pore size distribution

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

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

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

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

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

3.4 Fresh concrete properties and compressive strength

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

die Größe der Verbindungskanäle zwischen den größeren Poren gut charakterisiert.

3.4 Frischbetoneigenschaften und Druckfestigkeit

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

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

3.5 Carbonatisierung

Die Bestimmung der Carbonatisierungstiefe d_c erfolgte nach dem in [6] angegebenen Prüfverfahren an Betonbalken mit den Abmessungen $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 500\text{ mm}$. Die Probekörper wurden – wenn nichts anderes vermerkt ist – 1 d abgedeckt in der Schalung, 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.

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

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

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

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

3.6 Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden

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

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

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

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

3.5 Carbonation

The depth of carbonation d_c was determined on $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ concrete beams using the test method specified in [6]. The test pieces were – unless indicated otherwise – covered for 1 d in the mould and stored for 6 d under water at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (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 preliminary storage was varied when using some cements in order to gain an indication of any need for increased curing for Portland-limestone and Portland-composite cements:

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

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

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

3.6 Resistance to penetration by chlorides

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

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

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

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

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

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

3.7 Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand

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

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

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Ausgangsstoffe

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

4.2 Eigenschaften der Zemente

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

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

4 Description and discussion of the results

4.1 Constituent materials

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

4.2 Properties of the cements

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

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

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

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

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

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

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

²⁾ Sulfatschwefel/Sulfate sulfur

–: nicht bestimmt/not determined

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

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

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

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

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

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

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

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

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

g. M.: Gemeinsame Mahlung/Intergrind

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

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

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

In der Regel wurden die Zemente durch getrenntes Mahlen der Komponenten und anschließendes Mischen hergestellt. In zwei Fällen wurden Portlandkalksteinzemente durch die gemeinsame Mahlung von Portlandzementklinker und Kalkstein in der Chargenmühle hergestellt. Bei den Zementen 2-1 (20 M.-% Kalkstein LL1) und 5-1 (35 M.-% Kalkstein LL1) wurden hierzu der in der Chargenmühle auf eine Feinheit von $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine vorgemahlene Portlandzementklinker K1 gemeinsam mit dem Kalkstein auf Zielwerte der Feinheit von $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine für Zement 2-1 und $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine für Zement 5-1 gemahlen.

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

sich möglich machen, den Einfluss dieser Zemente auf die Eigenschaften von Betonen, die für die Dauerhaftigkeit relevant sind, zu untersuchen.

4.3 Porosity and pore radius distribution

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

By way of example the characteristic values of mortars, measured by mercury intrusion porosimetry, are listed in Tables 6 and 7 for some of the mixes. These also give the percentages of voids $\leq 0.01 \mu\text{m}$, $\leq 0.1 \mu\text{m}$ and $> 0.1 \mu\text{m}$ in addition to the density, bulk density, porosity, median radius, threshold radius and internal surface area. The threshold radius of the pore radius distribution is an informative characteristic value for assessing the resistance to chloride ions in mixes containing fly ash and/or granulated slag. The percentage of voids $> 0.1 \mu\text{m}$ ($> 100 \text{ nm}$) can be taken as the void fraction that is relevant to the penetration of CO_2 [13].

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

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

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

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

n.b.: nicht bestimmt/not determined

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

4.3 Porosität und Porenradialverteilung

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

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

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

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

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

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

4.4 Carbonatisierung

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

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

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

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

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

4.4 Carbonation

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

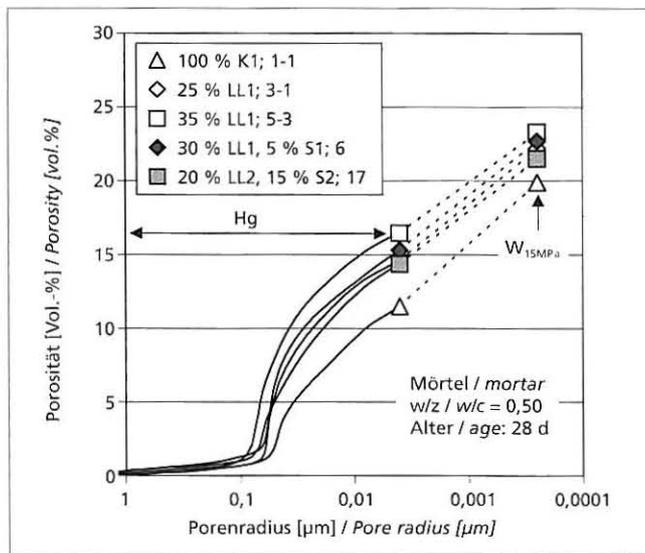


Bild 1: Kumulative Porengrößenverteilung ermittelt durch Quecksilberdruckporosimetrie (Hg) und Wasseraufnahme unter Druck an Mörteln $W_{15\text{MPa}}$
 Figure 1: Cumulative pore size distribution determined by mercury intrusion porosimetry (Hg) and by water absorption $W_{15\text{MPa}}$ of mortars under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

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

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

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

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

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

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

erhöhen, nimmt der w/z-Wert in Bezug auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und -tiefe eine dominante Stellung ein [15]. Die Carbonatisierungstiefe ist aber auch vom Klinkergehalt des Zements im Beton abhängig. Beton aus Portlandzement hat wegen des hohen Calciumhydroxidgehalts (Ca(OH)₂) im Zementstein einen entsprechenden Widerstand gegen Carbonatisierung. Bis zu einem Hüttensandgehalt von rd. 25 M.-% entsprechen die Carbonatisierungstiefen nach Literaturangaben denen von Portlandzementbetonen. Bei Verwendung inerte Hauptbestandteile wie Kalksteinmehl können grundsätzlich die Erhöhung der (Kapillar)Porosität der Matrix sowie die Verringerung des Klinkergehalts einen Einfluss auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und die -tiefe ausüben.

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

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

void space, and hence the gas permeability of the hardened cement paste, increase with rising water/cement (w/c) ratio, so the w/c ratio has a dominant position with respect to the rate and depth of carbonation [15]. However, the depth of carbonation is also dependent on the clinker content of the cement used in the concrete. Because of its high calcium hydroxide (Ca(OH)₂) content in the hardened cement paste any concrete made with Portland cement has a correspondingly high resistance to carbonation. According to the information in the literature the depths of carbonation up to a granulated blastfurnace slag content of about 25 mass % correspond to those of Portland cement concretes. When inert main constituents like limestone meal are used the increase in (capillary) porosity of the matrix and the reduction of the clinker content can in principle have an effect on the rate and depth of carbonation.

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

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

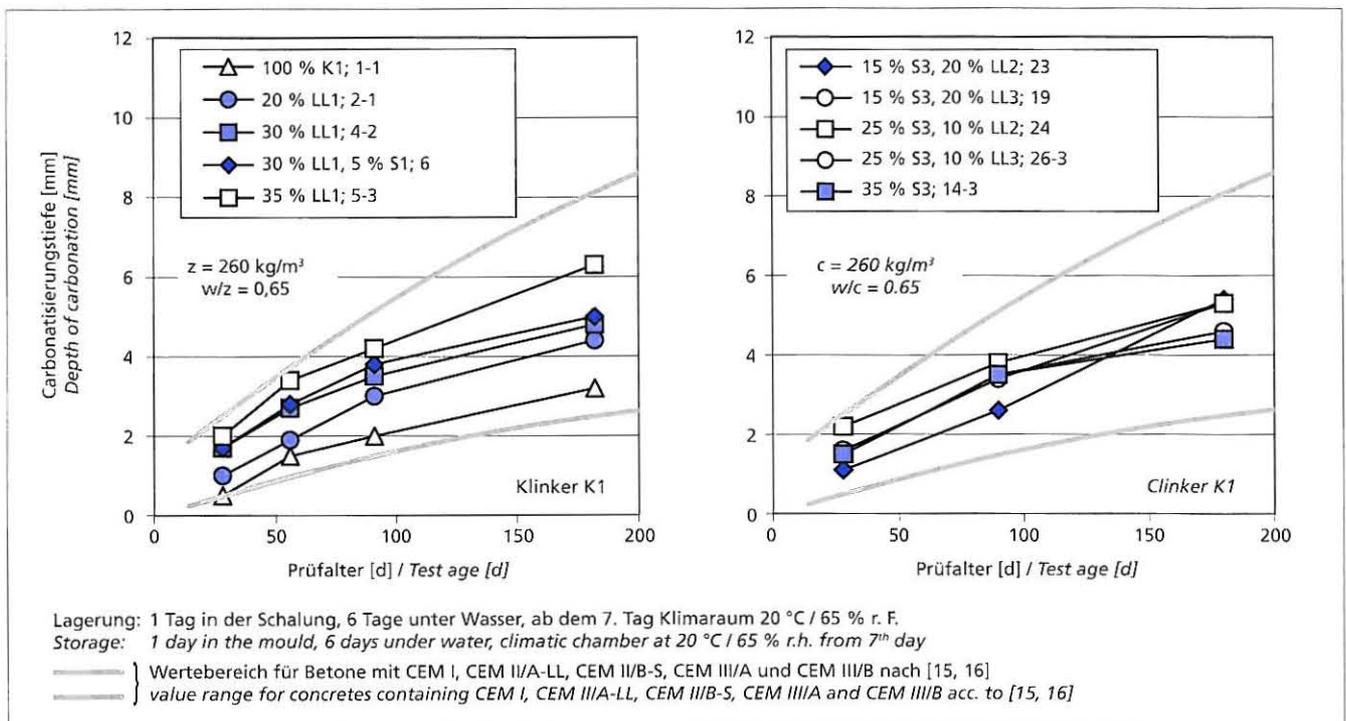


Bild 2: Zeitliche Entwicklung der Carbonatisierungstiefen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts)

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

40

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

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

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

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

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

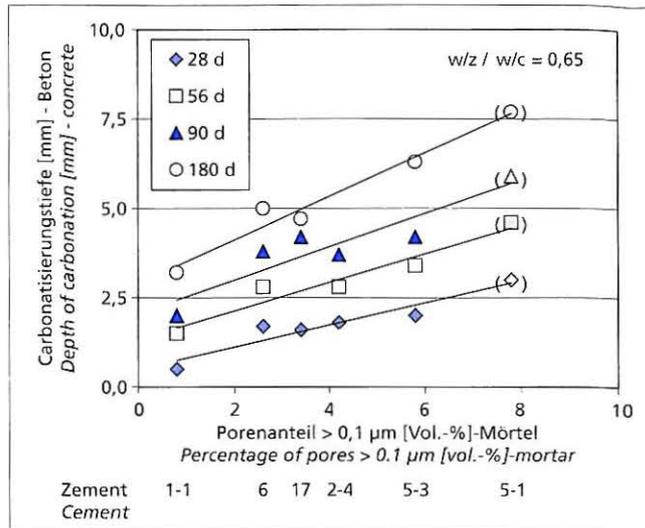


Bild 3: Zusammenhang zwischen dem Porenanteil $> 0,1\ \mu\text{m}$ von Mörteln im Alter von 28 d und den Carbonatisierungstiefen entsprechender Betone

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

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

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

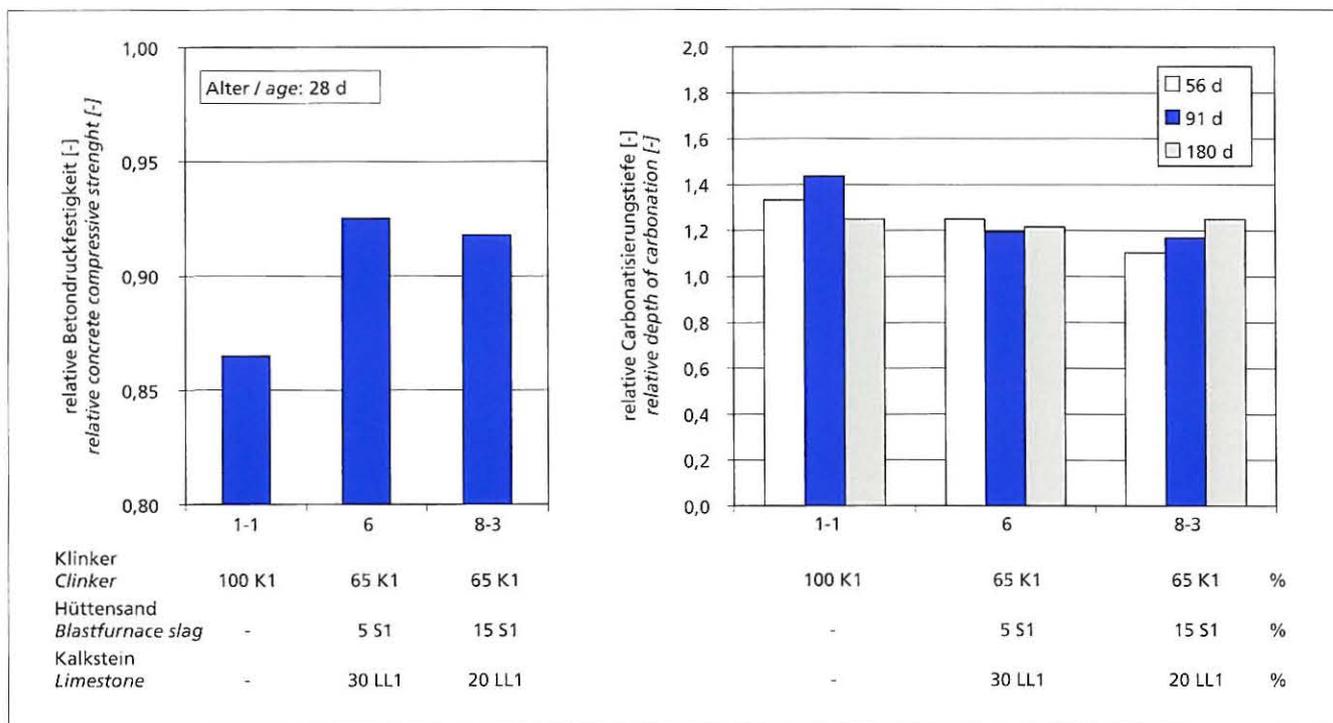


Bild 4: Relative Druckfestigkeit (links) und relative Carbonatisierungstiefen (rechts) der untersuchten Betone mit $w/z = 0,65$ und $z = 260\text{ kg/m}^3$ für verschiedene Zemente – Relativwerte: Werte bei Lagerung LW2 bezogen auf Werte bei Lagerung LW7

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

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

4.5 Widerstand gegen eindringende Chloride

4.5.1 Portlandkalksteinzemente

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

4.5.2 Portlandkompositzemente

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

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

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

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

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

4.5 Resistance to penetrating chlorides

4.5.1 Portland-limestone cements

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

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

4.5.2 Portland-composite cements

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

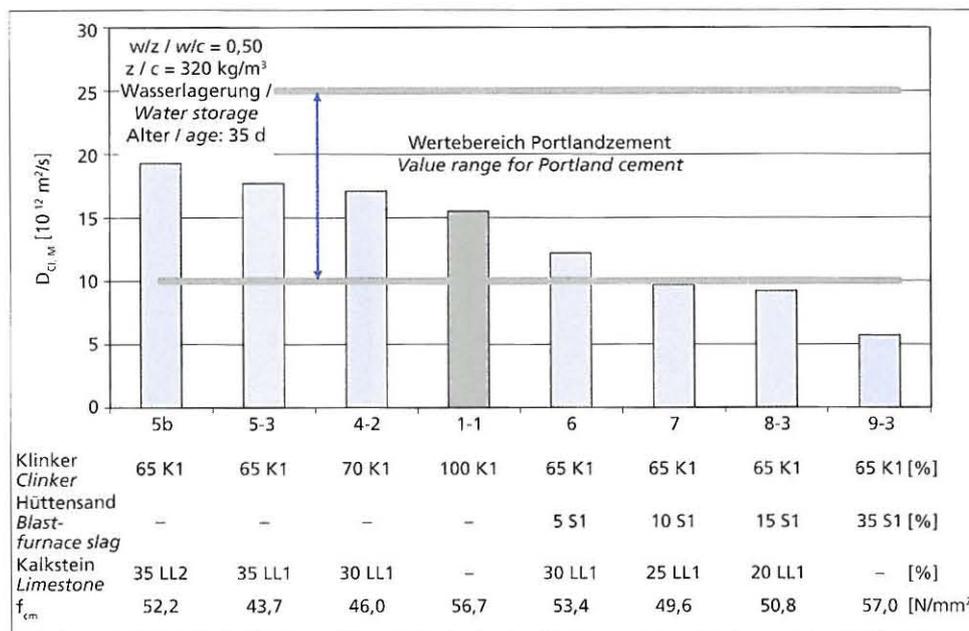


Bild 5: Chloridmigrationskoeffizienten $D_{Cl,M}$ der untersuchten Betone mit $w/z = 0,50$ und $z = 320 \text{ kg/m}^3$ – Wasserlagerung
 Figure 5: Chloride migration coefficient $D_{Cl,M}$ of concretes with $w/c = 0.50$ and $c = 320 \text{ kg/m}^3$ – water storage

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

4.6 Frostwiderstand

4.6.1 Allgemeines

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

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

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

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

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

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

4.6 Freeze-thaw resistance

4.6.1 General

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

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

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

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

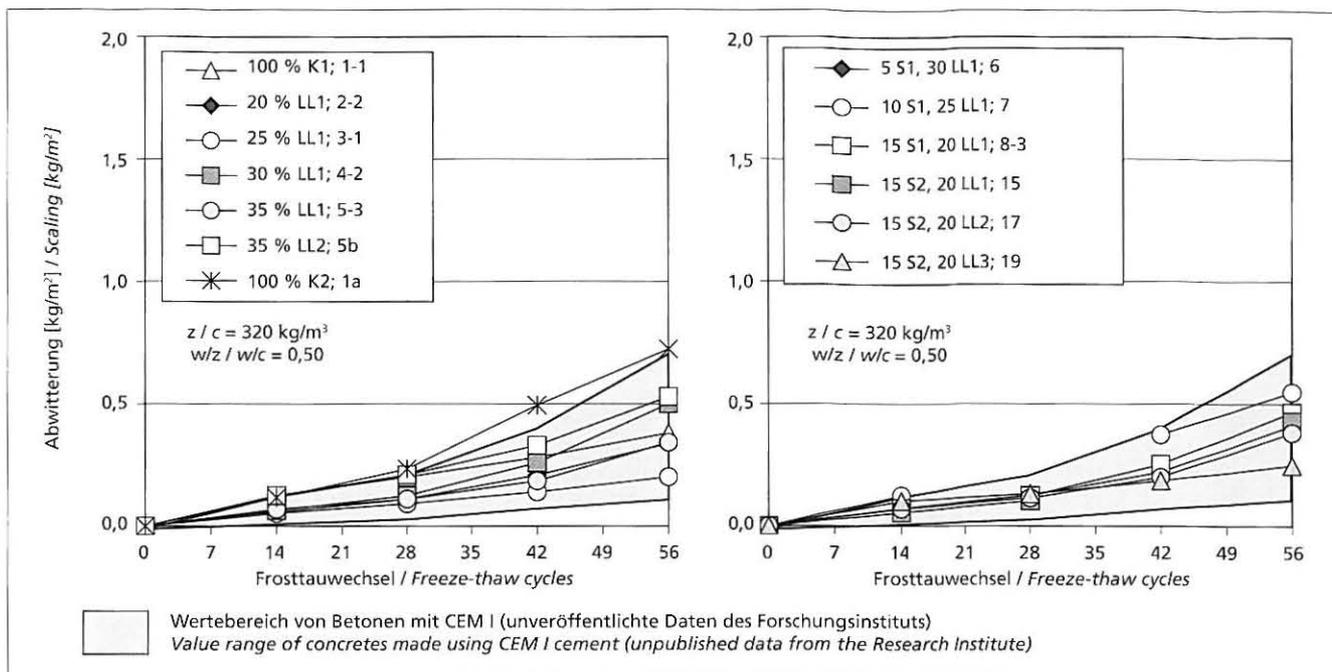


Bild 6: Abwitterungen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – CF-Test

Figure 6: Scaling of concretes made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) or various Portland-composite cements (right) – CF test

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

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

4.6.2 Abwitterungen

Bei den im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführten Versuchen zeigten Betone mit einem Wasserzementwert w/z = 0,50 und einem Zementgehalt z = 320 kg/m³ unter Verwendung der im Labor hergestellten Portlandkalksteinzemente mit bis zu 35 M.-% Kalkstein auch bei hoher Wassersättigung im CF-Test (Frostangriff ohne Taumittel) keine signifikant höheren Abwitterungen als Beton mit Portlandzement. Ein systematischer Einfluss des Kalksteingehalts war nicht erkennbar. Dies trifft ebenfalls auf die Abwitterungen der Betone unter Verwendung von Portlandkompositzement mit bis zu 35 M.-% Hüttensand und Kalkstein in Zusammensetzungen zwischen 5 M.-% Hüttensand/30 M.-% Kalkstein und 15 M.-% Hüttensand/20 M.-% Kalkstein zu (Bild 6).

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

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

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

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

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

4.6.2 Scaling

In the tests carried out as part of this research project concretes with a water/cement ratio w/c = 0,50 and a cement content c = 320 kg/m³ made with the Portland-limestone cements produced in the laboratory containing up to 35 mass % limestone did not show any significantly higher scaling than concretes made with Portland cement, even with a high level of water saturation in the CF test (freeze-thaw attack without de-icing agent). The limestone content did not have any detectable systematic effect. This also applies to the scaling of concretes made with Portland-composite cements containing up to 35 mass % granulated blastfurnace slag and limestone in compositions ranging between 5 % slag/30 % limestone and 15 % slag/20 % limestone (Fig. 6).

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

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

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

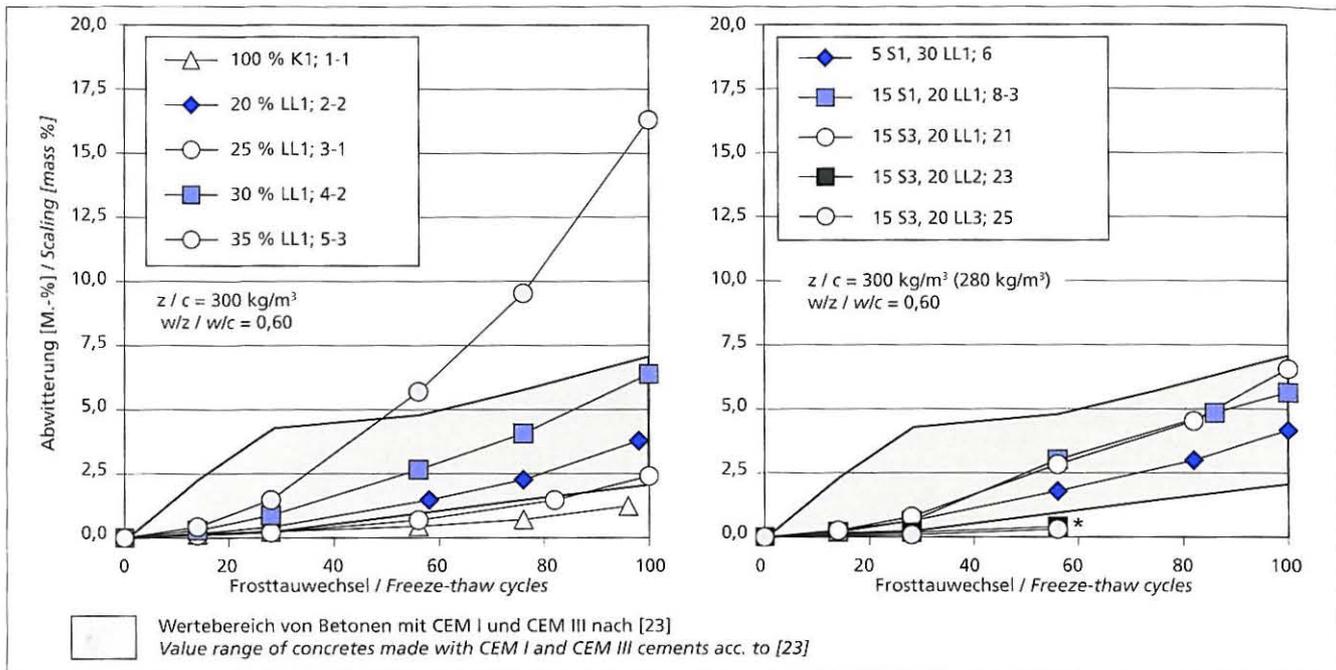


Bild 7: Abwitterungen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – Würfelverfahren

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

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

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

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

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

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

As can be seen from Fig. 6 the scaling of all concretes after 28 and 56 freeze-thaw cycles lay significantly below this value. The scaling of concretes made with Portland-composite cements lay in the value range that was established during investigations carried out very recently at the Research Institute into concretes of the same composition made with different Portland cements. The amount of scaling measured by the CF method was confirmed by the cube method with concretes with $w/c = 0.50$ (no diagram).

The freeze-thaw resistance of the concrete was also tested at a water/cement ratio $w/c = 0.60$ and a cement content $c = 280 \text{ kg/m}^3$ or $c = 300 \text{ kg/m}^3$ (composition for concrete for exterior structural elements (XF1)). When the cube method is used the test corresponds in respect of the concrete composition ($w/c = 60$, $c = 300 \text{ kg/m}^3$) and test method to the standards that were applied by the German Institute for Structural Engineering for the approval of cements.

According to the cube method described in [6] concretes that do not exceed 5 mass % scaling after 50 freeze-thaw cycles and 10 mass % scaling after 100 freeze-thaw cycles exhibit adequate freeze-thaw resistance (\sim XF1). For very severe freeze-thaw attack (\sim XF3), e.g. in tidal zones, these values should be limited to 3 mass % after 50 freeze-thaw cycles and 5 mass % after 100 freeze-thaw cycles. These limits were proposed on the basis of the requirements for concretes complying with DIN 1045:1988-07, i.e. for concretes with a water/cement ratio $w/c \leq 0.60$ and a minimum cement content $c \geq 300 \text{ kg/m}^3$.

A more significant differentiation of the concretes made with cements that contained limestone occurred in this test (Fig. 7). Some of the Portland-composite cements were also tested by the cube method in concretes with a water/cement ratio $w/c = 0.60$. Fig. 7 shows examples of the scaling of some concretes. At Research Centre 2 the tests were only carried out up to 56 freeze-thaw cycles for capacity reasons. There was substantial compliance with the values mentioned in [11] as evaluation criteria. The concretes with $c = 300 \text{ kg/m}^3$ made with cements 4-2, 8-3 and 21 slightly exceeded the value of 5 mass % after 100 freeze-thaw cycles for concretes with a high level of water saturation (XF3).

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

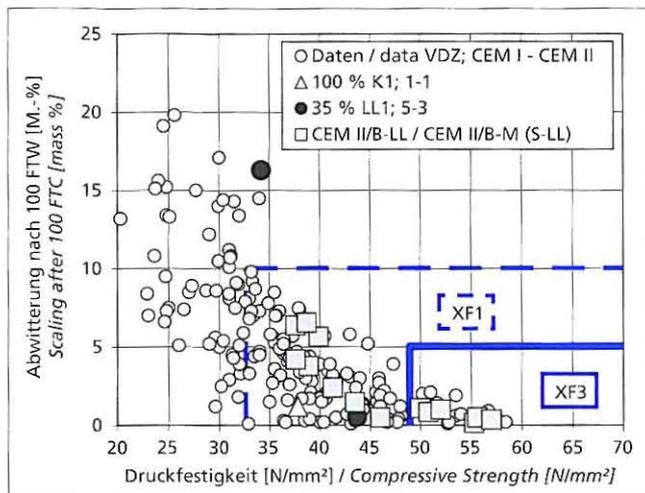


Bild 8: Zusammenhang zwischen der Abwitterung von Betonen unter Verwendung verschiedener Zemente im Würfelverfahren und der Betondruckfestigkeit im Alter von 28 d

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

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

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

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

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

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

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

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

4.6.3 Internal damage

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

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

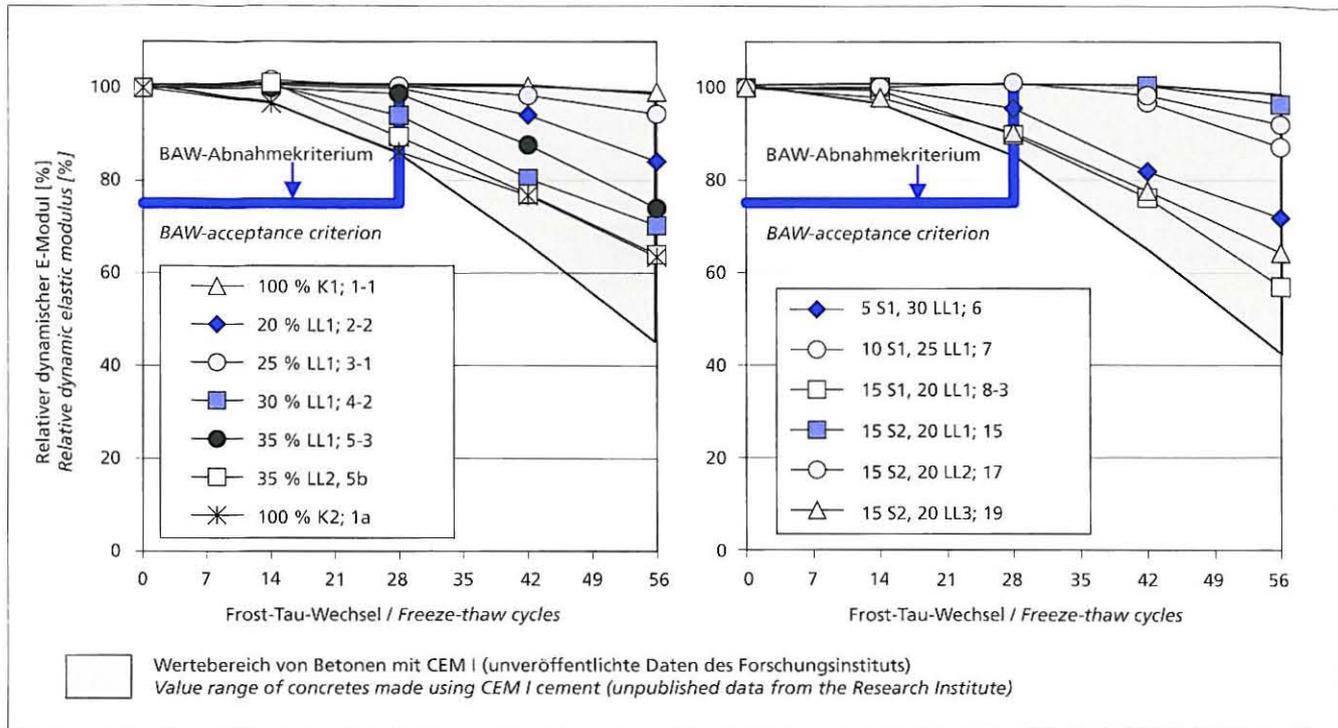


Bild 9: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen mit $z = 320 \text{ kg/m}^3$ und $w/z = 0,50$ unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositzementen (rechts) – CIF-Test

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

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

4.6.3 Innere Schädigung

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

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

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

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

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

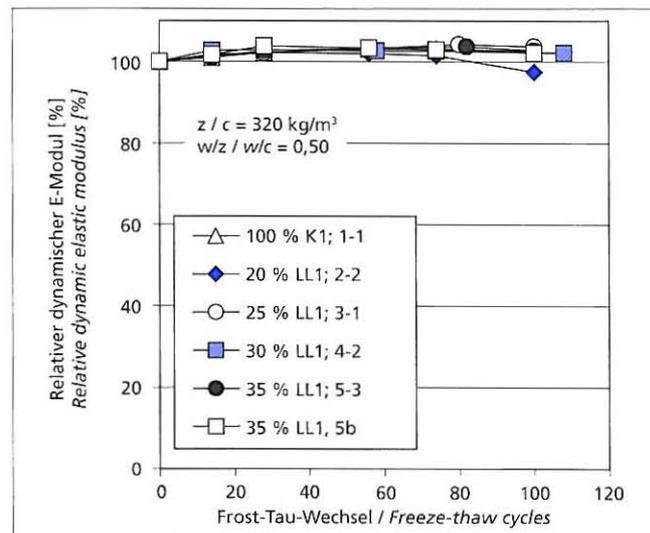


Bild 10: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen unter Verwendung von Zementen mit unterschiedlichen Kalksteingehalten – Würfelverfahren

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

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

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

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

4.7 Frost-Tausalz-Widerstand

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

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

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

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

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

4.7 Freeze-thaw resistance

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

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

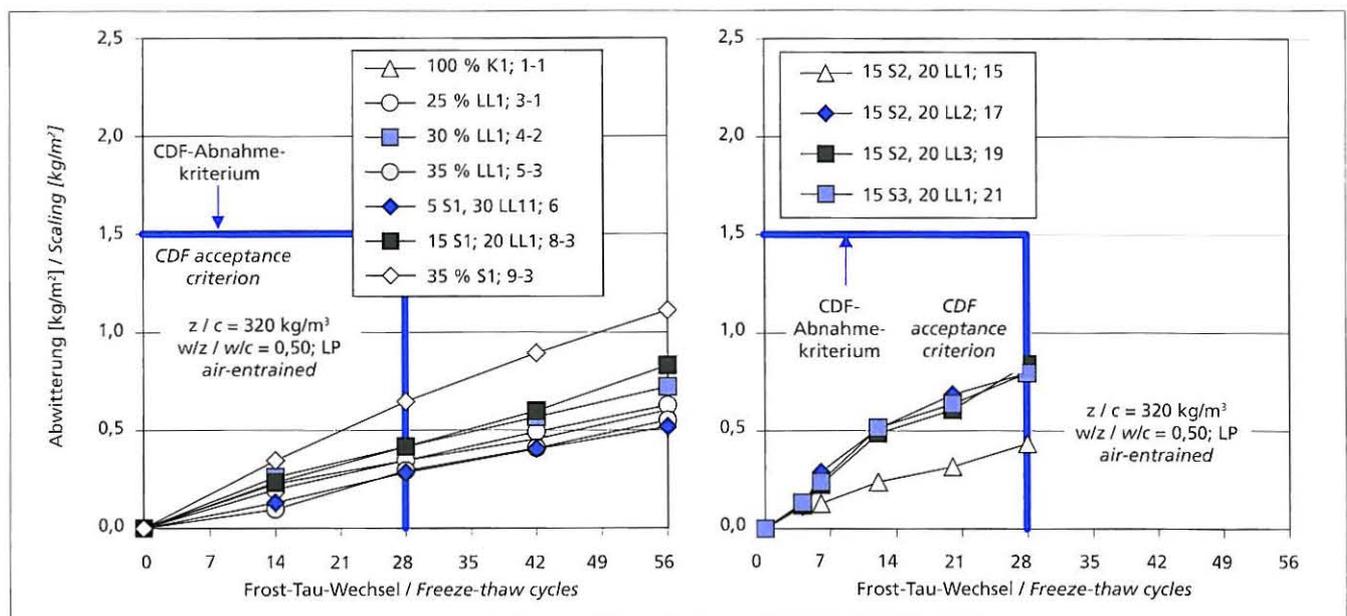


Bild 11: Abwitterungen von Betonen unter Verwendung von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen (links) sowie Portlandkompositementen (rechts) – CDF-Test
 Figure 11: Scaling of concretes made using Portland cement and Portland-limestone cements (left) or various Portland-composite cements (right) – CDF test

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

5 Zusammenfassung

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

5.1 Portlandkalksteinzemente CEM II/B-LL

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

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

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

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

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

5 Summary

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

5.1 CEM II/B-LL Portland-limestone cements

When Portland-limestone cements were used the total porosity determined by mercury intrusion porosimetry of mortars stored in water with $w/c = 0,50$ lay well above the values for the pure Portland cement mortars, regardless of the test age. The median radii determined from the pore radius distributions of these mortars made with Portland-limestone cements were larger than the values for the pure Portland cement mortars – i.e. their pore structures were somewhat coarser – regardless of the test age.

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

When Portland-limestone cements containing up to 35 mass % limestone were used in concretes that conformed to exposure class XD/S2 with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ and that had been stored in water up to the test age of 35 d the measured chloride migration coefficients $D_{\text{Cl,M}}$ were of the same order of magnitude as the values given in the literature for Portland cement and highly sulfate resisting Portland cement of between about 10 and $25 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ made with the CEM II cements produced in the laboratory containing up to 35 % limestone did not exhibit any significantly higher scaling than concrete made with Portland cement, even with a high level of water saturation in the CF test. The limestone content did not have any detectable systematic ef-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

The differentiation with respect to the limestone content was significantly more marked with respect to the relative dynamic elastic moduli measured by the CIF method (freeze-thaw attack without de-icing agent) of concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$. Regardless of the limestone content all the acceptance criteria previously discussed for the CIF method were met. The relative dynamic elastic moduli of the concretes made with Portland-limestone cements lay in the range of values of concretes made with Portland cements. Practically no change in relative dynamic elastic modulus occurred up in the cube method up to 100 freeze-thaw cycles, regardless of the limestone content.

Differentiation between the cements containing limestone was also apparent when concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,60$ and $c = 300 \text{ kg/m}^3$ were tested by the cube method. The test corresponds to the standards laid down by the German Institute for Structural Engineering for approval of the cements. In this case a concrete made with a cement containing 35 mass % limestone exhibited increased scaling when compared to the other concretes examined. Supplementary tests with limestone contents in the range between 25 mass % and 35 mass % are being carried out to confirm this test result.

In the CDF test (freeze-thaw attack with de-icing agent) the concretes made with Portland-limestone cements did not exhibit any significantly different scaling behaviour when compared with the concrete made with Portland cement. With all the concretes the scaling after 28 freeze-thaw cycles lay significantly below the value of $1,5 \text{ kg/m}^2$ generally used as the acceptance criterion in this test. Because of the artificially entrained air voids there was absolutely no detectable internal damage.

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

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

When CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements were used the total porosity determined by mercury intrusion porosimetry was slightly higher than with Portland cement, regardless of the age. The same applied to the percentage of voids $> 0,1 \mu\text{m}$ ($> 100 \text{ nm}$), which is assumed to be the void fraction relevant to the penetration of CO_2 . No significant reduction in the threshold radius of the pore radius distribution could be detected with the levels of granulated blastfurnace slag of up to 15 mass % used in the CEM II/B-M (S-LL) Portland-composite cements.

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

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

Concretes with a water/cement ratio $w/c = 0,50$ and a cement content $c = 320 \text{ kg/m}^3$ made with Portland-composite cements produced in the laboratory containing up to 35 % granulated blastfurnace slag and limestone did not exhibit any significantly higher scaling than concrete made with Portland cement, even with a high level of water saturation in the CF test (freeze-thaw attack without de-icing salt). The results of the scaling measured by the CF method were confirmed by the cube method.

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

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

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

X: nach den hier durchgeführten Untersuchungen einsetzbar / usable on the basis of the investigations carried out here

?: keine einheitliche Bewertung in verschiedenen Prüfverfahren / no consistent evaluation with different test methods

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

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

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

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

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

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

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

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

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

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

6 Conclusion and outlook

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Literatur / Literature

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

Jörg Rickert, Gerd Thielen, Düsseldorf

Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation von Klinker und Zement

Influence of a phosphonic-acid-based long-term retarder on the hydration of clinker and cement

Übersicht

Langzeitverzögerer (LVZ) sind Betonzusatzmittel, die die Hydratation von Zement sehr stark hemmen können. Eingesetzt als so genannte Recyclinghilfen ermöglichen sie z.B. im Rahmen des Frischbetonrecyclings eine direkte Wiederverwendung von Waschwasser bzw. Restbeton. Die Auswirkungen derartig stark in den Hydrationsvorgang eingreifender Betonzusatzmittel auf die Hydratation von Klinker und Zement werden meist nur empirisch bestimmt und kontrovers diskutiert. Über die Wirkungsmechanismen von Langzeitverzögerern fehlen wissenschaftlich begründete Kenntnisse noch weitgehend. Um Betone zielsicher und wirtschaftlich über lange Zeiträume verzögern zu können, wurden in mehreren Forschungsvorhaben die Auswirkungen von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure (PBTC) auf die Hydratation verschiedener Klinkerphasen (C_3S , C_3A , C_4AF), Portlandzementklinker und Portlandzemente systematisch untersucht.

Die Untersuchungen an reinen Klinkerphasen ergaben, dass die Langzeitverzögerung im Wesentlichen auf einer Blockierung der Hydratation der Calciumsilikate beruht. Diese Blockade ist auf die Ausbildung einer schwer löslichen Schicht aus Calciumphosphonat zurückzuführen, für dessen Bildung gelöstes Calcium benötigt wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen an reinen Klinkerphasen haben sich bei den Untersuchungen an Portlandzementen bestätigt. Die Anfangsreaktionen der Aluminate mit gelöstem Sulfat zu feinkörnigem primärem Ettringit wurden durch den Langzeitverzögerer nicht beeinträchtigt. Bei sulfatoptimierten Portlandzementen konnte die Hydratation der Calciumaluminat- und -silikate stets planmäßig langzeitverzögert werden. Bei zu geringem Angebot an Calciumsulfat wurde durch Zugabe von LVZ die Hydratation des C_3A stark beschleunigt, was ein besonders schnelles Ansteifen und Erstaren zur Folge hatte. Die weitere Festigkeitsentwicklung wurde jedoch stark gehemmt, da gleichzeitig die reaktionsträgeren Calciumsilikate verzögert wurden. Es hat sich gezeigt, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch LVZ nicht ersetzt werden kann, sondern dass die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit sowie die Bereitstellung von Calcium-Ionen wesentliche Voraussetzungen für eine planmäßige Wirkungsweise des LVZ sind.

1 Einleitung

Heute enthalten die meisten der in Deutschland hergestellten Betone Betonzusatzmittel, mit denen die Betoneigenschaften gezielt gesteuert werden können. Während für die Wirkungsgruppen Betonverflüssiger (BV), Fließmittel (FM) und Verzögerer (VZ) bereits umfangreiche Erkenntnisse bezüglich Identifizierung und Wirkungsweise in Zementleim, Mörtel und Beton in [1–4] erarbeitet wurden, sind die Erkenntnisse für langzeitverzögernde Wirkstoffe bislang noch nicht ausreichend. Das gilt insbesondere für neuartige langzeitverzögernde Zusatzmittel auf der Basis von Phosphonsäure, die beim Frischbetonrecycling (RB) und beim

Abstract

Long-term retarders are concrete admixtures that can have a very strong inhibiting effect on the hydration of cement. When used as recycling aids, for example, they enable wash water and concrete residues to be reused directly when fresh concrete is being recycled. The effects of such concrete admixtures, which interfere strongly in the hydration process, on the hydration of clinker and cement are usually only determined empirically and give rise to conflicting opinions. There is still a substantial lack of scientifically based knowledge about the action mechanisms of long-term retarders. The effects of long-term retarders based on phosphonic acid (PBTC) on the hydration of different clinker phases (C_3S , C_3A , C_4AF), Portland cement clinker and Portland cements were investigated systematically in several research projects so that concretes could be retarded reliably and economically for long periods.

The investigations on pure clinker phases showed that the long-term retardation is based essentially on blocking the hydration of the calcium silicates. This blocking is attributed to the formation of a sparingly soluble layer of calcium phosphonate that needs dissolved calcium for its formation. The results of the investigations on pure clinker phases have been confirmed during the investigations on Portland cements. The initial reactions of the aluminate with dissolved sulfate to form fine-grained primary ettringite were not adversely affected by the long-term retarders. Planned long-term retardation of the hydration of the calcium aluminates and silicates was always possible with sulfate-optimized Portland cements. When the amount of available calcium sulfate was too small the hydration of the C_3A was strongly accelerated by the addition of long-term retarders, resulting in particularly rapid setting and stiffening. However, the further strength development was strongly inhibited because, at the same time, the less reactive calcium silicates were retarded. It became apparent that sulfate optimization of the cement cannot be replaced by long-term retarders and that the formation of primary ettringite initiated by calcium sulfate as well as the provision of calcium ions are essential pre-conditions for planned functioning of long-term retarders.

1 Introduction

Nowadays the majority of concretes produced in Germany contain concrete admixtures for specific control of the concrete properties. Extensive knowledge about the active groups of concrete plasticizers, flow agents and retarders has already been compiled in [1–4] with respect to their identification and functioning in cement paste, mortar and concrete, but there is not yet sufficient understanding of the active substances in long-term retarders. This is particularly true of the new types of long-term retarding admixtures based on phosphonic acid that can be used at high addition levels as recycling aids in the recycling of fresh concrete and wash water.

The interactions of retarding admixtures in fresh concrete are varied and often only empirically known, so inversion reactions, among other things, can occur with individual cements, depending

Waschwasserrecycling als Recyclinghilfen (RH) in hohen Dosierungen eingesetzt werden können.

Wegen der vielfältigen, häufig nur empirisch bekannten Wechselwirkungen von verzögernden Zusatzmitteln im Frischbeton können u.a. abhängig von Temperatur und Zugabezeitpunkt bei einzelnen Zementen Umschlagreaktionen auftreten. Unerwartet können z.B. Verzögerer plötzlich als Erstarrungsbeschleuniger wirken („Umschlagen“) und/oder die Festigkeitsbildung des Betons stark beeinträchtigen [5–11]. In der Praxis kann dies zu aufwendigen Stemm- und Reinigungsarbeiten, dem Verlust der Fahrmischertrommel bis hin zum Abbruch ganzer Brückenfelder führen. Dem kann zurzeit nur durch aufwendige Erstprüfungen begegnet werden, wobei unerwünschte Reaktionen jedoch nicht immer ausreichend sicher ausgeschlossen werden können.

Daher wurde der Einfluss von Langzeitverzögerer (LVZ) auf Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, technischer Klinker und Zemente systematisch in Leim-, Mörtel- und Betonversuchen untersucht. Anhand der Versuchsergebnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem der Wirkungsmechanismus des Langzeitverzögerers erklärt werden kann. Derzeit ist dieser Langzeitverzögerer in Deutschland als Recyclinghilfe (RH) zugelassen.

Der vorliegende Bericht enthält die wichtigsten Ergebnisse einer im Forschungsinstitut der Zementindustrie angefertigten Dissertation zum Thema: „Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente“ [32].

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Langzeitverzögerer

Langzeitverzögerer sind in der Regel organische Verzögerer, die aufgrund ihrer Zusammensetzung die Hydratation von Zement sehr stark, z.B. über mehrere Tage, blockieren können. Beim Einsatz als Recyclinghilfen für Washwasser bzw. Restbeton erleichtern sie die Reinigung von Fahrmischern sowie Betonmischern und ermöglichen die Wiederverwendung des Washwassers bzw. des Restbetons in Werken, die über kein oder nur ein kleines Restwasserbecken verfügen. In Deutschland als Recyclinghilfen zugelassene Langzeitverzögerer bestehen aus Phosphonaten und enthalten hauptsächlich 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) [12–14]. Dieser Langzeitverzögerer greift sehr stark in die Hydratationsreaktionen des Zements mit dem Zugabewasser ein.

Neben dem Washwasser- und Restbetonrecycling werden Langzeitverzögerer auch direkt zur Hydratationssteuerung des Zements, z.B. in Verbindung mit Beschleunigern für Spritzbeton im Nassspritzverfahren im Tunnelbau sowie im Bereich der Tiefbohrtechnik, bei der Herstellung von Bohrpfehlen und Walzbeton, verwendet [15–26].

2.2 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)

Die 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) ist eine Hydroxycarbonsäure mit fünf Säurezentren, die im alkalischen Medium dissoziieren können. In Bild 1 ist die Struktur der PBTC im deprotonierten Zustand dargestellt. Ab einem pH-Wert von rd. 12,7 sind fünf Protonen (H⁺) abgespalten und es liegt fast ausschließlich die vollständig dissoziierte Form vor.

In dieser Form besitzt PBTC somit fünf Koordinationsstellen, die sich für die Komplexierung von Metall-Ionen eignen. Untersuchungen in [27] ergaben, dass Calcium-, Aluminium-, Cadmium- und Magnesium-Ionen im neutralen pH-Bereich (pH 7) nur zu maximal 3 %, andere Metall-Ionen, wie z.B. Chrom, Kupfer, Eisen, Blei und Zink, zu über 85 % komplexiert werden. PBTC kann im alkalischen Milieu mit steigendem pH-Wert zunehmend Calcium- und Aluminium-Ionen komplexieren [27].

2.3 Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement

In [28] geht man davon aus, dass Moleküle, die Metalle komplexieren und sich dabei durch das Metall-Ion aus der gestreckten Molekülform zu stabilen Ringen formen, so genannte Chelatbildner, die Hydratation von Zement besonders stark verzögern

on the temperature and time of addition. For example, retarders can suddenly and unexpectedly act as setting accelerators (“inversion”) and/or have a severely adverse effect on the strength formation of the concrete [5–11]. In practice this can lead to expensive cutting out and cleaning work, the loss of the mixer truck drum or even the demolition of complete bridge bays. At present this can only be prevented by complicated preliminary testing, and unwanted reactions still cannot always be ruled out with sufficient certainty.

The influence of phosphonic-acid-based long-term retarders on the hydration of individual clinker phases, industrial clinker and cements was therefore examined systematically in paste, mortar and concrete trials. On the basis of the test results a model was derived that can explain the action mechanism of the long-term retarder. At present this long-term retarder is approved in Germany as a recycling aid.

This report contains the most important results of a dissertation prepared at the Research Institute of the Cement Industry on the topic of “The influence of phosphonic-acid-based long-term retarders on the hydration of individual clinker phases, Portland cement clinker and Portland cements” [32].

2 Current state of knowledge

2.1 Long-term retarders

Long-term retarders are, as a rule, organic retarders that, because of their composition, can block the hydration of cement very strongly, e.g. for several days. When used as recycling aids for wash water or concrete residues they make it easier to clean truck mixers and concrete mixers and enable the wash water or concrete residues to be re-used in plants that only have small, or non-existent, recycled water reservoirs. Long-term retarders approved in Germany as recycling aids consist of phosphonates and contain principally 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) [12–14]. These long-term retarders interfere very strongly in the hydration reactions of the cement with the mixing water.

In addition to the recycling of wash water and concrete residues long-term retarders are also used directly for controlling the hydration of cement. For example, they are used in conjunction with accelerators for shotcrete in the wet spraying process in tunnel construction as well as in deep well technology and in the production of bored piles and rolled concrete [15–26].

2.2 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC)

2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) is a hydroxycarboxylic acid with five acid centres that can dissociate in an alkaline medium. Fig. 1 shows the structure of PBTC in the deprotonated state. Above a pH of about 12.7 five protons (H⁺) become detached and the PBTC is present almost exclusively in the fully dissociated form.

In this form PBTC therefore has five coordination sites that are suitable for the complexing of metal ions. Investigations in [27] have shown that in the neutral pH range (pH 7) a maximum of only 3 % of calcium, aluminium, cadmium and magnesium ions are complexed, while up to more than 85 % of other metal ions, such as chromium, copper, iron, lead and zinc, are complexed. In an alkaline environment PBTC can form complexes with calcium and aluminium ions increasingly with rising pH [27].

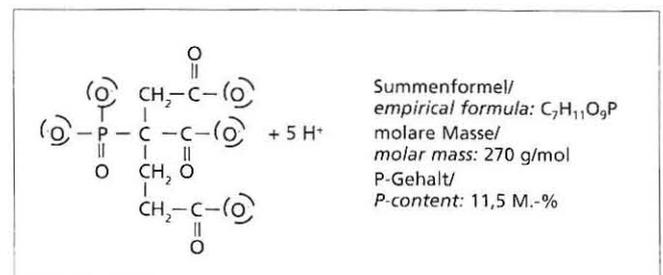


Bild 1: PBTC – vollständig dissoziiert/PBTC – deprotonated

können. Dabei nimmt die Verzögerungswirkung im Allgemeinen mit steigender Anzahl an freien Koordinierungsstellen zu. Nach [28] sind Verbindungen mit einer β -Hydroxyl-Carboxyl-Gruppe, die mit einem Metall-Ion einen stabilen 6-Ring bilden kann, besonders gute Chelatbildner und sehr effektive Verzögerer. PBTC kann durch Komplexierung von z.B. Calcium-Ionen ähnliche Ringstrukturen ausbilden. Nach [16] verzögerte Recyclinghilfe auf Basis von PBTC bei Portlandzement die Hydratation von C_3S stärker als die von C_3A . Man geht davon aus, dass PBTC die Bildung von Calcium-Silicat-Hydraten (C-S-H) und Calciumhydroxid verlangsamt und dadurch feinere und dichtere Hydrate entstehen können.

In [17, 19, 22] wird vermutet, dass die verzögernde Wirkung von Phosphonsäuren auf der Bindung von Calciumionen in Chelaten beruht. Nach [25, 29, 30] verzögerte eine PBTC-haltige Recyclinghilfe die Hydratation von C_3A und C_3S sehr stark. In [29, 30] wurden auf den Oberflächen von C_3A und C_3S nach 20 Minuten anstelle erster Hydratationsprodukte rd. 100 nm große „rundliche Neubildungen“ beobachtet. Dabei soll es sich um Chelatkomplexe handeln. Die Bildung dieser Komplexe führte bei Versuchen mit C_3S in den ersten Minuten zu höheren Hydratationswärmerraten. Bei Versuchen mit C_3A wurde die anfängliche Hydratationswärmereentwicklung durch PBTC verringert.

2.3 Influence of PBTC on the hydration of clinker and cement

In [28] it is assumed that molecules that form complexes with metals and, through the metal ion, form themselves into stable rings from the extended form of the molecule, i.e. so-called chelating agents, can retard the hydration of cement particularly strongly. In general the retarding effect increases with increasing number of free coordination sites. According to [28] compounds with a β -hydroxycarboxyl group that can form a stable 6-ring with a metal ion are particularly good chelating agents and very effective retarders. PBTC can form similar ring structures by, for example, complexing calcium ions. According to [16] recycling aids based on PBTC retarded the hydration of C_3S in Portland cement more strongly than that of C_3A . It is assumed that PBTC slows down the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H) and calcium hydroxide, so that finer and denser hydrates can be formed.

In [17, 19, 22] it is presumed that the retarding action of phosphonic acids is based on the binding of calcium ions in chelates. According to [25, 29, 30] a recycling aid containing PBTC retarded the hydration of C_3A and C_3S very strongly. In [29, 30] "new globular formations" with a size of about 100 nm were observed on the surfaces of C_3A and C_3S after 20 minutes instead of initial hydration products. This is said to involve chelate complexes. The formation of these complexes in trials with C_3S led to higher rates of heat of hydration in the first few minutes. In trials with C_3A the initial development of heat of hydration was reduced by PBTC.

In [4, 31] the recycling aids based on PBTC retarded all further hydration reactions of Portland cement with the exception of the formation of small primary ettringite crystals. The new formations (chelate complexes) observed in [29] were not found on the surfaces of the cement particles.

There are hardly any other references in the literature to the action mechanism of PBTC on the hydration of clinker and cement. Only a few, and sometimes contradictory, findings on the influence of PBTC on the hydration of clinker phases, clinker and cement can be obtained from the literature. Empirical findings on the functioning of the long-term retarders, which often only give a very restricted, one-sided, view, have been collected in the investigations carried out so far. Summarized comparative examinations of the individual investigations are made more difficult by the widely differing test conditions and procedures used.

3 Aim and scope of the investigations

The aim of the investigations was to systematically extend the level of understanding of the effects of PBTC-based long-term retarders on the hydration of clinker phases, clinker and cement.

Tafel 1: Versuche mit Klinkerphasen, Klinkern und Zementen
Table 1: Experiments with clinker phases, clinkers and cements

	Bezeichnung Term	Zusammensetzung (Masseanteile) Composition (mass)	w/f ¹⁾	LVZ M.-% ⁵⁾	Untersuchungen Investigations
Klinkerphasen Clinker phases	C ₃ A-1	C ₃ A	1,00	0	ESEM XRD DSC Sorptions Porenlösung ⁶⁾ Pore solution ⁶⁾
	C ₃ A-2			2	
	C ₃ A-3 ⁷⁾			5	
	C ₃ A-Ca(OH) ₂ -1	C ₃ A:Ca(OH) ₂ = 3,3		0	
	C ₃ A-Ca(OH) ₂ -2			2	
	C ₃ A-SO ₃ -1	C ₃ A:SO ₃ = 2,6 ²⁾		0	
	C ₃ A-SO ₃ -2			2	
	C ₃ A-SO ₃ -3 ⁷⁾			5	
	C ₃ A-SO ₃ -Ca(OH) ₂ -1	C ₃ A:SO ₃ :Ca(OH) ₂ = 2,6:1:0,8 ³⁾		0	
	C ₃ A-SO ₃ -Ca(OH) ₂ -2			2	
	C ₃ A-SO ₃ -Ca(OH) ₂ -3 ⁷⁾			5	
	C ₃ S-1	C ₃ S		0,50	
C ₃ S-2	2				
C ₄ AF-1 ⁷⁾	C ₄ AF	0			
C ₄ AF-2 ⁷⁾		2			
C ₄ AF-SO ₃ -1 ⁷⁾	C ₄ AF:SO ₃ = 5,3 ⁴⁾	0			
C ₄ AF-SO ₃ -2 ⁷⁾		2			
Klinker Clinkers	K I-1	K I	0		
	K I-2		2		
	K II-1	K II	0		
	K II-2		2		
Zemente Cements	Z I-1	Z I	0		
	Z I-2		2		
	Z II-1	Z II	0		
	Z II-2		2		

¹⁾ Wasser/Feststoff (Zusatzmittel wurde dem Zugabewasser angerechnet)
water/solids (admixture was included in the calculation of the water)

²⁾ C₃A : CS : CS H_{0,5} = 3 : 1 : 1

³⁾ C₃A : CS : CS H_{0,5} : CH = 3 : 1 : 1 : 0,9

⁴⁾ C₄AF : CS : CS H_{0,5} = 6 : 1 : 1

⁵⁾ bezogen auf den jeweiligen Feststoff/relative to solids

⁶⁾ nur Klinker und Zemente/only clinkers and cements

⁷⁾ siehe [32]/see [32]

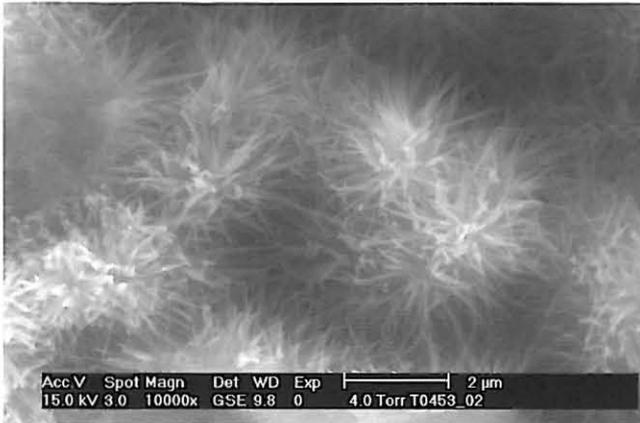


Bild 2: C_3S -1, $w/C_3S = 0,50$, Alter 28 d, normale Hydratation, Bildung von C-S-H-Phasen – Zementstein erhärtet

Figure 2: C_3S -1, $w/C_3S = 0.50$, at an age of 28 days, normal hydration, formation of C-S-H phases – paste hardened

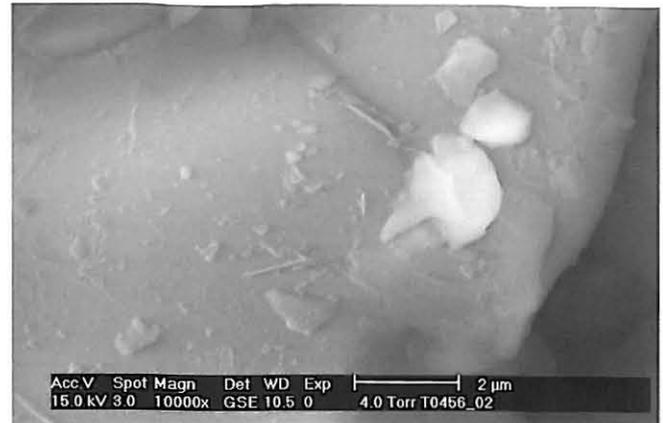


Bild 3: C_3S -2, $w/C_3S = 0,50$, 2 M.-% v.z LVZ, Alter 180 d, keine Hydratationsprodukte – Leim kann noch verarbeitet werden

Figure 2: C_3S -2, $w/C_3S = 0.50$, 2 mass % long-term retarder, at an age of 180 days, no hydration products – paste can still be processed

In [4, 31] verzögerte Recyclinghilfe auf Basis von PBTC, bis auf die Bildung kleiner primärer Ettringitkristalle, alle weiteren Hydratationsreaktionen von Portlandzement. Die in [29] beobachteten Neubildungen (Chelatkomplexe) wurden auf der Oberfläche der Zementpartikel nicht festgestellt.

In der Literatur existieren kaum weitere Hinweise zum Wirkungsmechanismus von PBTC auf die Hydratation von Klinker und Zement. Aus der Literatur ergeben sich nur wenige und z.T. widersprüchliche Erkenntnisse zum Einfluss von PBTC auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement. In den bislang durchgeführten Untersuchungen wurden empirisch Erkenntnisse zur Wirkungsweise des Langzeitverzögerers gesammelt, die oft nur einen sehr begrenzten einseitigen Überblick geben. Zusätzlich werden zusammenfassende vergleichende Betrachtungen zwischen den einzelnen Untersuchungen durch die jeweils recht verschiedenen Versuchsbedingungen und Vorgehensweisen erschwert.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen war es, den Erkenntnisstand über die Auswirkungen von Langzeitverzögerer auf Basis von PBTC systematisch auf die Hydratation von Klinkerphasen, Klinker und Zement zu erweitern.

Zunächst wurde der Einfluss des Langzeitverzögerers auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen (C_3A , C_4AF , C_3S) sowie auf die Hydratation von Gemischen aus Klinkerphasen, Sulfatträgern und/oder Calciumhydroxid, wie in Tafel 1 angegeben, chemisch-mineralogisch untersucht.

Der Frage, ob und wie die „natürliche“ Erstarrungsverzögerung durch die Reaktion von C_3A - bzw. C_4AF -Anteilen mit gelöstem Sulfat zu Ettringit durch Langzeitverzögerer beeinflusst wird, wurde durch vergleichende Untersuchungen zwischen zwei technischen Klinkern und an daraus durch Sulfatzugabe hergestellten Zementen nachgegangen. Dabei war auch zu prüfen, ob die Bildung von primärem Ettringit eine notwendige Voraussetzung für die weitergehende planmäßige Verzögerung von Zementleimen durch Langzeitverzögerer ist oder ob Langzeitverzögerer die Erstarrungsregelung von Klinkermehl anstelle der Sulfatträgeroptimierung übernehmen kann. Außerdem wurde das Sorptionsverhalten des Langzeitverzögerers an Klinker bzw. Zement untersucht.

Für eine detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Zementpartikel und Langzeitverzögerer ist die Charakterisierung der für die Langzeitverzögerung verantwortlichen chemischen Verbindungen notwendig. Derartige Verbindungen sind aufgrund der i.d.R. relativ geringen Einsatzmengen an Zusatzmittel und insbesondere aufgrund der starken Einbindung und Sorption an z.B. Hydratationsprodukte des Zements kaum nachzuweisen. Deshalb wurde die Verbindung, die zur Langzeitverzögerung führt, separat synthetisiert und chemisch analysiert.

The influence of the long-term retarder on the hydration of individual clinker phases (C_3A , C_4AF , C_3S) and on the hydration of mixtures of clinker phases, sulfate agent and/or calcium hydroxide, as shown in Table 1, was first investigated chemically and mineralogically.

The question as to whether and how the “natural” setting retardation by the reaction of the C_3A and C_4AF fractions with dissolved sulfate to form ettringite is affected by long-term retarders was examined by comparative investigations on two industrial clinkers and on cements produced from them by adding sulfate. The intention was also to check whether the formation of primary ettringite is a necessary precondition for continued planned retardation of cement pastes by long-term retarders or whether long-term retarders can take over the regulation of the setting of clinker meal instead of optimizing the sulfate agent. The sorption behaviour of the long-term retarder on clinker and cement was also investigated.

For a detailed description of the interactions between cement particles and long-term retarders it is necessary to characterize the chemical compounds responsible for the long-term retardation. It is almost impossible to detect such compounds because of the normally relatively small quantities of admixtures used and, in particular, because of the strong bonding and sorption on the hydration products of the cement. The compound that leads to the long-term retardation was therefore synthesized separately and analyzed chemically.

On the basis of the findings a model was derived that can explain the action mechanisms of this admixture.

4 Test procedure

Table 1 provides an overview of the compositions and designations of the samples and of the investigations carried out.

4.1 Starting materials

4.1.1 Clinker phases, industrial clinker and cements

The clinker phases C_3S , C_3A (cubic) and C_4AF were used for the investigation. The clinker granules were finely ground for analysis ($< 90 \mu\text{m}$) in a vibratory disk mill with tungsten carbide grinding elements. Calcium hydroxide (CH) p.a. as well as β -hemihydrate ($C\bar{S}H_{0,5}$) and anhydrite ($C\bar{S}$), produced from gypsum ($C\bar{S}H_2$) p.a., were also used. $C\bar{S}H_2$ was dewatered for 14 hours at about 140°C and about 200°C respectively to produce $C\bar{S}H_{0,5}$ and $C\bar{S}$.

An unground Portland cement clinker was obtained from each of two cement works. Bogue and Rietveld both indicated that clinker K1 was free from C_3A and contained about 17.6 mass % C_4AF and about 72.7 mass % C_3S . Clinker KII contained by 8.3 mass % C_3A , 9.2 mass % C_4AF and about 66.2 mass % C_3S . Each clinker (K I, K II) was ground in a ball mill to a specific surface area of about $3\,200$ to $3\,300 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine. Further analysis

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Modell abgeleitet, mit dem die Wirkungsmechanismen dieses Zusatzmittels erklärt werden können.

4 Versuchsdurchführung

Einen Überblick über die Zusammensetzung und Bezeichnung der Proben sowie über die durchgeführten Untersuchungen gibt Tafel 1.

4.1 Ausgangsstoffe

4.1.1 Klinkerphasen, technische Klinker und Zemente

Für die Untersuchungen wurden die Klinkerphasen C_3S , C_3A (kub.) und C_4AF verwendet. Die Klinkergranalien wurden in einer Scheibenschwingmühle mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbid analysenfein ($< 90 \mu\text{m}$) gemahlen. Außerdem wurden zusätzlich Calciumhydroxid (CH) p.a. und aus Gips ($C\bar{S}H_2$) p.a. hergestelltes β -Halbhydrat ($C\bar{S}H_{0,5}$) und Anhydrit ($C\bar{S}$) verwendet. Zur Herstellung von $C\bar{S}H_{0,5}$ bzw. $C\bar{S}$ wurde $C\bar{S}H_2$ rd. 14 Stunden bei rd. 140°C bzw. bei rd. 200°C im Trockenschrank entwässert.

Aus zwei Zementwerken wurde jeweils ein ungemahlener Portlandzementklinker bezogen. Klinker K I war sowohl nach Bogue als auch nach Rietveld C_3A -frei und enthielt rd. 17,6 M.-% C_4AF und rd. 72,7 M.-% C_3S . Klinker K II wies rd. 8,3 M.-% C_3A , 9,2 M.-% C_4AF und rd. 66,2 M.-% C_3S auf. Jeder Klinker (K I, K II) wurde in einer Kugelmühle bis auf eine spezifische Oberfläche nach Blaine von rd. $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ bis $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen. Weitere Analysedaten enthält [32]. Aus einem Teil des Klinkermehls wurde jeweils durch Zugabe von praxisüblichen Sulfatträgern Zement Z I und Zement Z II hergestellt. Als Sulfatträger wurden β -Halbhydrat ($C\bar{S}H_{0,5}$) und natürlicher Anhydrit II ($C\bar{S}$) verwendet. Zur Herstellung des Halbhydrats wurde Gips ($C\bar{S}H_2$) entsprechend entwässert. Der Sulfatgehalt wurde auf etwa 3,2 M.-% vom Zement eingestellt. Das entsprach für diese Klinker praxisüblichen Dosierungen des Sulfats.

4.1.2 Langzeitverzögerer

Als Langzeitverzögerer (LVZ) wurde ein handelsüblicher Langzeitverzögerer (Recyclinghilfe für Waschwasser) auf Basis von

data are contained in [32]. Cement Z I and cement Z II were each produced from part of the clinker meal by adding normal sulfate agents. β hemihydrate ($C\bar{S}H_{0,5}$) and natural anhydrite II ($C\bar{S}$) were used as the sulfate agents. The hemihydrate was produced by appropriate dewatering of gypsum ($C\bar{S}H_2$). The sulfate content was set to about 3.2 mass % w.r.t. cement. For these clinkers this corresponded to the normal addition level of sulfate.

4.1.2 Long-term retarder

A normal commercial long-term retarder (recycling aid for wash water) based on 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) was used as the long-term retarder. The content of active substance (PBTC) was about 15 mass %. The addition quantities given below are relative to the respective weights of clinker or cement.

4.2 Test procedure

The pastes made with clinker meal and cement were produced in a Hobart mixer. Because of the small quantities of material the pastes made with clinker phases were mixed in Teflon dishes with a Teflon spatula under an atmosphere of argon. Fully deionized water from the Düsseldorf mains supply was used in all cases as the mixing water. The admixture was added by dissolving it in the mixing water and was included in the calculation of the relevant quantity of water. The total mixing time was approximately 2 min. Appropriate aliquots of the paste were then placed in 50 ml PE wide-neck flasks, flushed with argon and stored at 20°C over water in a sealed container. At the relevant test time part of the sample was removed for ESEM examination and the hydration of the remainder of the sample was stopped with acetone and diethyl ether. In addition to the investigations with ESEM the hydrate phases were also investigated thermodynamically (DSC) and by radiography (XRD). The DSC investigations were carried out in a temperature range from 25 to 630°C at a heating rate of 30 K/min under an atmosphere of nitrogen. The XRD investigations were carried out on powdered samples with a Bragg-Brentano diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation in the angular range from 5 to $53^\circ 2\theta$ and with a step width of $0.04^\circ 2\theta$.

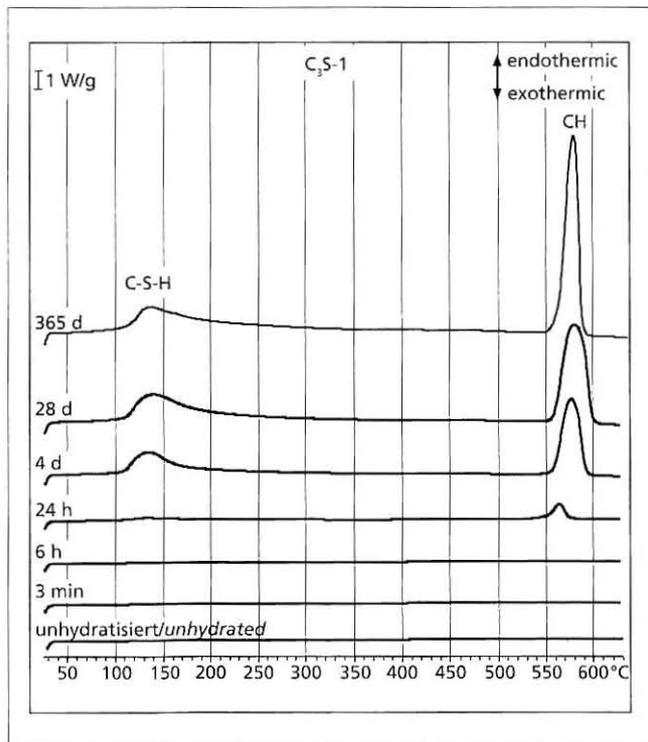


Bild 4: C_3S -1, $w/C_3S = 0,50$, DSC
Figure 4: C_3S -1, $w/C_3S = 0,50$, DSC

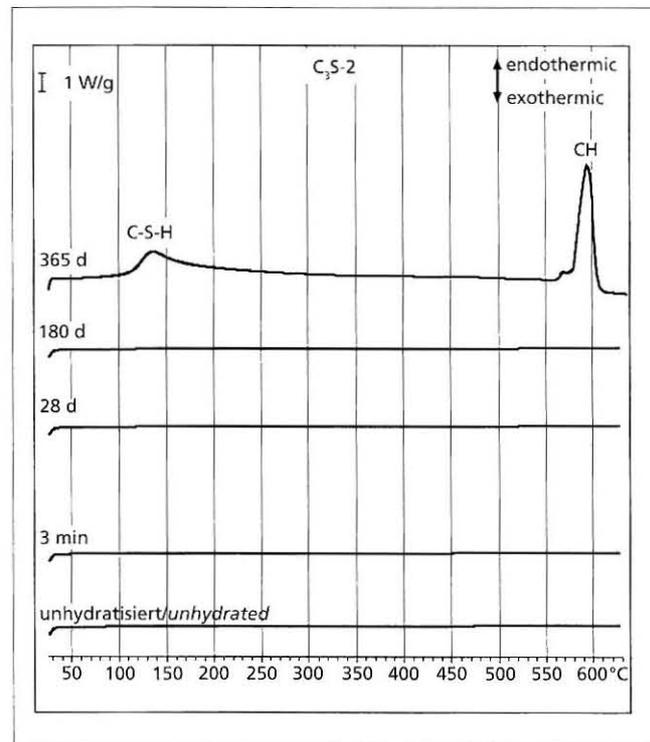


Bild 5: C_3S -2, $w/C_3S = 0,50$, 2 M.-% LVZ, DSC
Figure 5: C_3S -2, $w/C_3S = 0,50$, 2 mass % long-term retarder, DSC

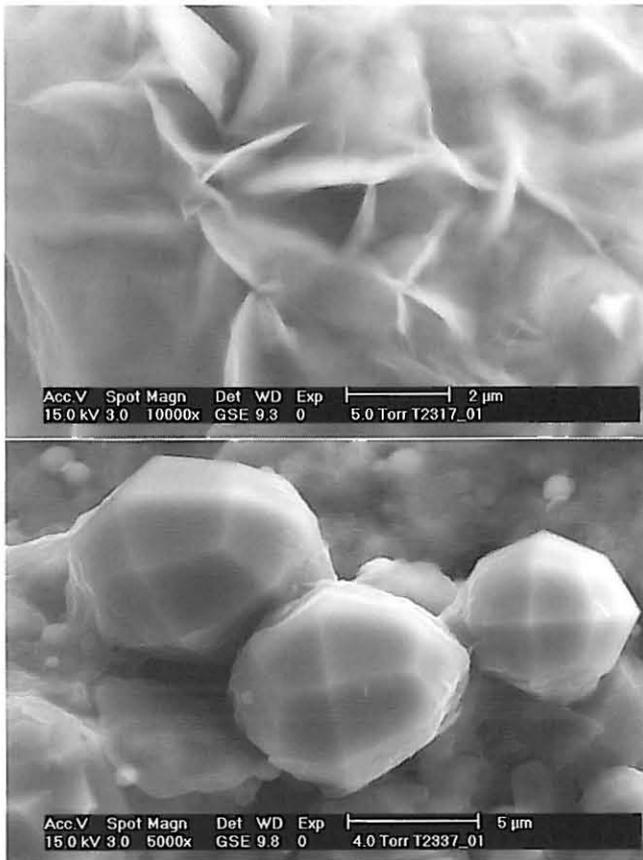


Bild 6: C₃A-1, w/C₃A = 1,00
 Oben: Alter 3 min, hexagonale und kubische C-A-H
 Unten: Alter 28 d, Umwandlung von hexagonalen C-A-H in kubisches C-A-H (C₃AH₆ – Hydrogarnat)
Figure 6: C₃A-1, w/C₃A = 1.00
 top: at an age of 3 min: formation of hexagonal and cubic C-A-H
 bottom: at an age of 28 days, conversion of hexagonal C-A-H to cubic C-A-H (C₃AH₆ – hydrogarnet)

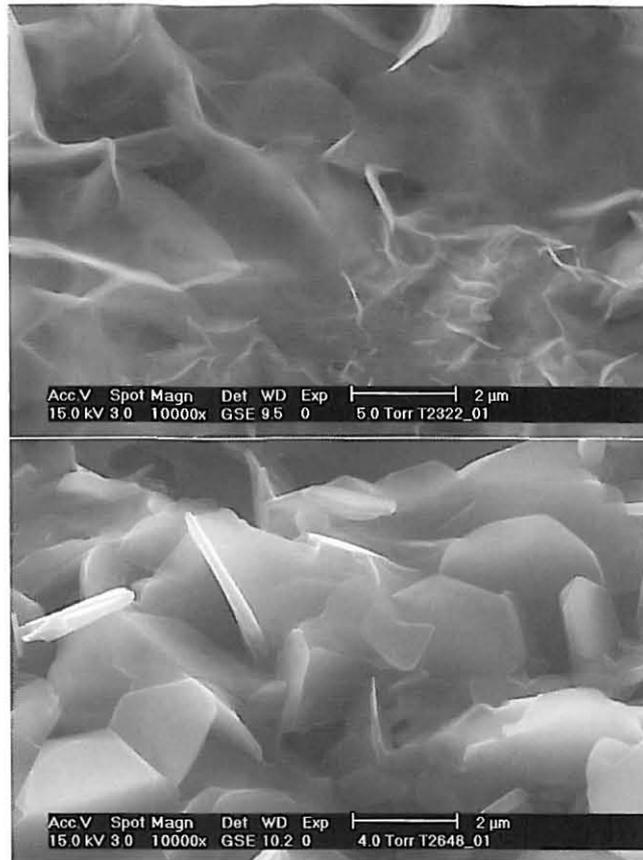


Bild 7: C₃A-2, w/C₃A = 1,00, 2 M.-% v.z LVZ
 Oben: Alter 3 min, hexagonale C-A-H
 Unten: Alter 28 d, hexagonale C-A-H
Figure 7: C₃A-2, w/C₃A = 1.00, 2 mass % LVZ
 top: at an age of 3 min, hexagonal C-A-H
 bottom: at an age of 28 days, hexagonal C-A-H

60

2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) verwendet. Der Wirkstoffgehalt (PBTC) lag bei rd. 15 M.-%. Die im Folgenden angegebenen Dosiermengen beziehen sich auf die jeweilige Klinker- bzw. Zementmasse.

4.2 Versuchsdurchführung

Die Leime mit Klinkermehl und Zement wurden im Hobart-Mischer hergestellt. Die Leime mit Klinkerphasen wurden aufgrund der geringen Stoffmenge in Teflonschalen mit einem Teflonspatel unter Argonatmosphäre angerührt. Als Zugabewasser wurde stets vollentsalztes Wasser aus dem Düsseldorfer Leitungsnetz verwendet. Das Zusatzmittel wurde im Zugabewasser gelöst zugegeben und auf die jeweilige Wassermenge angerechnet. Die Gesamtmischzeit betrug rd. 2 min. Danach wurden entsprechende Teilmengen des Leims in 50-ml-PE-Weithalsflaschen gefüllt, mit Argon überspült und dicht verschlossen bei 20 °C über Wasser im Exsikkator gelagert. Zum jeweiligen Prüftermin wurde ein Teil der Probe für ESEM-Untersuchungen entnommen und beim Rest der Probe die Hydratation mit Aceton und Diethylether gestoppt. Neben den Untersuchungen mit dem ESEM wurden die Hydratphasen thermoanalytisch (DSC) und röntgenografisch (XRD) untersucht. Die DSC-Untersuchungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 630 °C mit einer Heizrate von 30 K/min in Stickstoffatmosphäre. Die XRD-Untersuchungen wurden an pulverförmigen Proben mit einem Bragg-Brentano-Diffraktometer mit CuK α -Strahlung im Winkelbereich von 5 bis 53 °2 θ und mit einer Schrittweite von 0,04 °2 θ durchgeführt.

Das Sorptionsverhalten des Langzeitverzögerers an Klinker und Zement wurde an Suspensionen (w/z = 3,75) über einen Zeitraum

The sorption behaviour of the long-term retarder on clinker and cement was determined on suspensions (w/c = 3.75) over a period of 7 days by measuring the content of organic phosphorous in the solution. The quantities of admixture were 2.0 mass % and 5.0 mass % relative to the clinker or cement.

Pore solutions were filtered from fresh cement paste with a vacuum pump or were expressed from hardened cement paste.

The compound responsible for long-term retardation was prepared by mixing a solids-free solution saturated with calcium hydroxide with long-term retarder (50 % admixture solution, 288 mmol PBTC/l) with constant stirring. The content of long-term retarder was increased in stages. The mixture was filtered with a vacuum pump. The filter residue was then dried to constant weight at 40 °C and its composition was investigated by X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, IR spectroscopy and ESEM/EDX. The levels of carbon and hydrogen were determined by elementary analysis.

5 Test results

5.1 Influence of long-term retarders on the hydration of synthetic clinker phases

5.1.1 C₃S hydration

Figs. 2 and 3 show ESEM photomicrographs at 10000x magnification of the samples C₃S-1 and C₃S-2 at 28 and 180 days respectively.

It is clear from a comparison of the photomicrographs that the addition of 2 mass % long-term retarder (Fig. 3) causes complete blocking of the hydration of C₃S. With the unretarded sample C₃S-1 (Fig. 1) a dense microstructure of needle-like C-S-H phas-

von 7 Tagen durch Bestimmung des Gehalts an organischem Phosphor in der Lösung ermittelt. Die Zusatzmittelmenge betrug 2,0 M.-% und 5,0 M.-% bezogen auf den Klinker bzw. Zement.

Porenlösungen wurden aus frischem Zementleim mittels Vakuumpumpe abfiltriert und bei erhärtetem Zementstein ausgepresst.

Durch Vermischen einer feststofffreien an Calciumhydroxid gesättigten Lösung mit Langzeitverzögerer (50 %ige Zusatzmittellösung, 288 mmol PBTC/l) unter ständigem Rühren wurde die für die Langzeitverzögerung verantwortliche Verbindung hergestellt. Dabei wurde der Gehalt an Langzeitverzögerer schrittweise erhöht. Das Gemisch wurde mittels Vakuumpumpe filtriert. Der Filterrückstand wurde anschließend bei 40 °C bis zur Massekonstanz getrocknet und die Zusammensetzung mittels Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenzanalyse, IR-Spektroskopie und ESEM/EDX untersucht. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wurde durch eine Elementaranalyse ermittelt.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Einfluss von LVZ auf die Hydratation synthetischer Klinkerphasen

5.1.1 C₃S-Hydratation

Die Bilder 2 bzw. 3 zeigen eine ESEM-Aufnahme der Probe C₃S-1 bzw. C₃S-2 in 10 000facher Vergrößerung im Alter von 28 bzw. 180 Tagen.

Ein Vergleich der Aufnahmen macht deutlich, dass die Zugabe von 2 M.-% LVZ (Bild 3) zu einer völligen Blockierung der Hydratation von C₃S führte. Während sich bei der unverzögerten Probe C₃S-1 (Bild 2) infolge der Hydratation ein dichtes Gefüge aus spitznadeligen C-S-H-Phasen gebildet hatte, waren auf den Oberflächen der langzeitverzögerten Probe C₃S-2 selbst nach 180 Tagen keine Hydratationsprodukte zu erkennen. Die Leime wiesen nach dieser Zeit eine weiche Konsistenz auf, wie unmittelbar nach der Wasserzugabe. Die hellen Bereiche auf den Partikeln im Bild 3 wiesen im Vergleich zur übrigen Partikeloberfläche einen höheren Gehalt an Sauerstoff und zusätzlich Kohlenstoff und Phosphor auf. Das weist auf eine phosphorhaltige organische Verbindung auf der Partikeloberfläche hin. Das Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis lag in diesem Bereich zwischen 2,7 und 2,9 und entsprach somit in etwa dem Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis des LVZ von rd.

es has formed as a result of the hydration, but no hydration products can be detected on the surface of the long-term-retarded sample C₃S-2, even after 180 days. After this time the pastes still exhibited a soft consistency like that immediately after the addition of water. The bright areas on the particles in Fig. 3 have a higher content of oxygen and also of carbon and phosphorous than the rest of the particle surface. This indicates an organic compound containing phosphorous on the particle surface. The carbon/phosphorous ratio in this region lay between 2.7 and 2.9 and therefore corresponded approximately to the carbon/phosphorous ratio of the long-term retarder of about 2.7. It has to be assumed that this is an area in which the admixture has become enriched. With the calcium aluminates such organic compounds could not be detected by EDX because of greatly increased surface area due to the sometimes increased formation of hexagonal calcium aluminate hydrates (hex. C-A-H). The C₃S-2 had hardened after a hydration period of a year. In addition to the very dense structure caused by the advance of hydration the microstructure at one year also exhibited relatively porous structures in isolated areas. These areas contained C₃S particles that were only slightly hydrated.

In addition to the ESEM photomicrographs a comparison of the measured DSC curves of the two samples in Figs. 4 and 5 also shows that after one year the unretarded sample C₃S-1 had a significantly higher content of calcium hydroxide than the C₃S-2 sample retarded with long-term retarder. This indicates that the progress of hydration of this sample is still fairly low at this time.

5.1.2 Hydration of C₃A and C₄AF

Figs. 6 and 7 show ESEM photomicrographs of the samples C₃A-1 and C₃A-2, in each case after 3 min (top) and 28 days (bottom). Figs. 8 and 9 show the hydration behaviour of samples C₃A-1 and C₃A-2 up to 28 days with the aid of individual DSC curves.

With sample C₃A-1 (Figs. 6 and 8) the main compound observed was cubic C-A-H (C₃AH₆, hydrogarnet) but with sample C₃A-2 (Figs. 7 and 9) the addition of 2 mass % long-term retarder mainly produced hexagonal C-A-Hs, such as CAH₁₀, C₂AH₈ and C₄AH₁₁₋₁₃. The formation of cubic C-A-H and the conversion of hexagonal C-A-H into cubic C-A-H were severely hindered by the long-term retarder. The same was observed during the hydration of

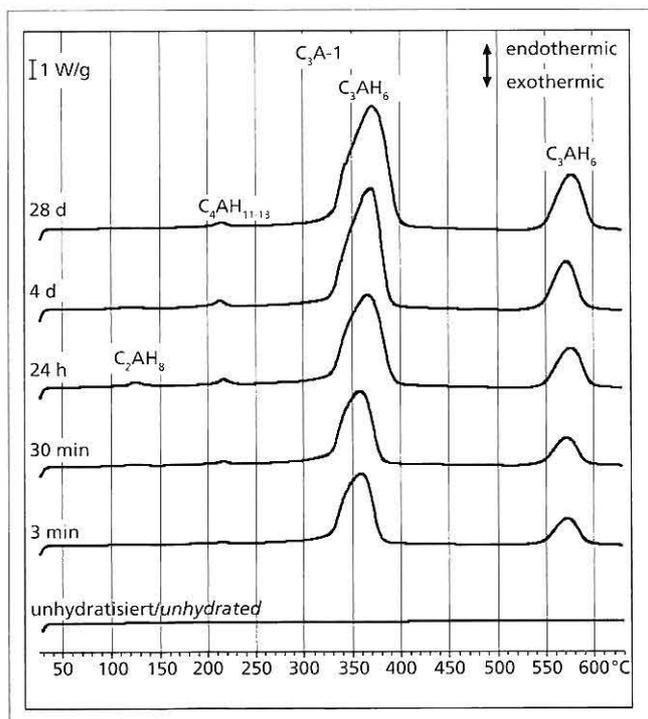


Bild 8: C₃A-1, w/C₃A = 1,00, DSC
Figure 8: C₃A-1, w/C₃A = 1,00, DSC

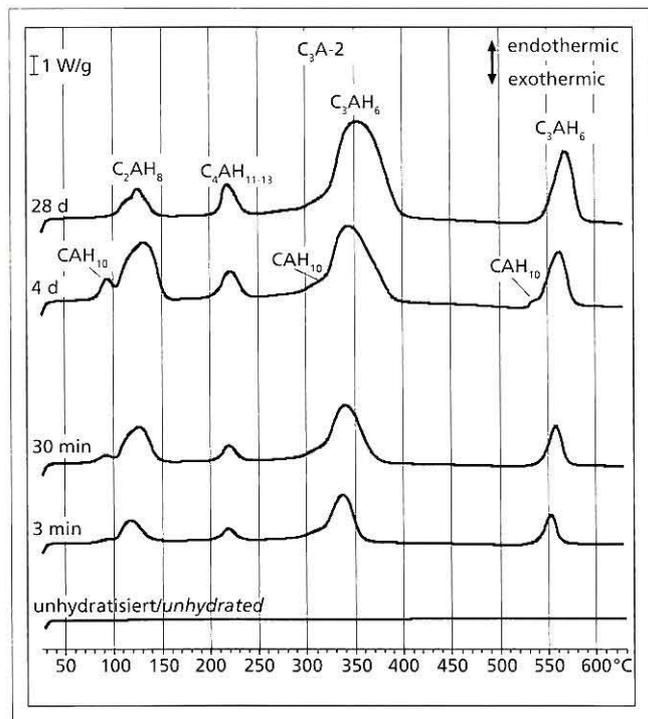


Bild 9: C₃A-2, w/C₃A = 1,00, 2 M.-% LVZ, DSC
Figure 9: C₃A-2, w/C₃A = 1,00, 2 mass % long-term retarder, DSC

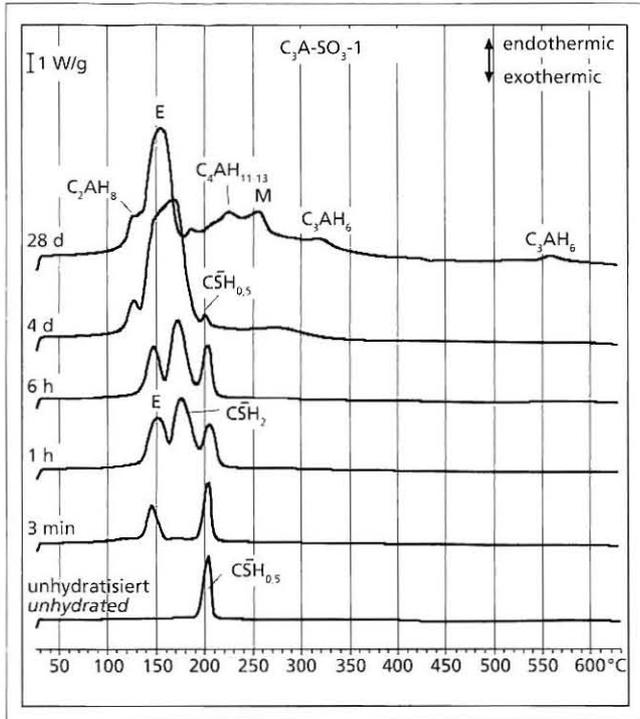


Bild 10: C₃A-SO₃-1, w/Feststoff = 1,00, DSC
 Figure 10: C₃A-SO₃-1, w/solid = 1.00, DSC

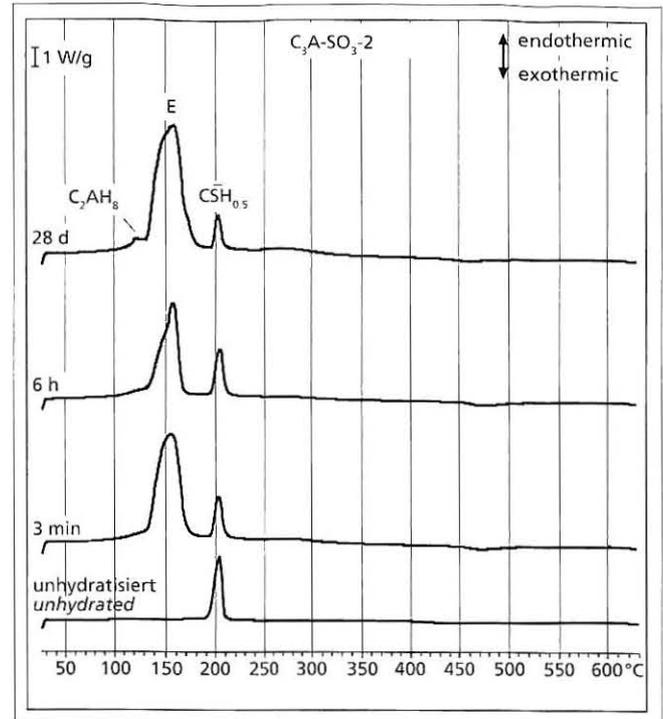


Bild 11: C₃A-SO₃-2, w/Feststoff = 1,00, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 11: C₃A-SO₃-2, w/solid = 1.00, 2 mass % LVZ, DSC

2,7. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich hierbei um einen Bereich handelt, in dem sich das Zusatzmittel angereichert hatte. Bei den Calciumaluminaten konnten mittels EDX derartige organische Verbindungen, aufgrund der durch die z.T. verstärkte Bildung von hexagonalen Calciumaluminhydraten (hex. C-A-H) stark vergrößerten Oberflächen, nicht nachgewiesen werden. Nach einer Hydratationsdauer von einem Jahr war die Probe C₃S-2 erhärtet. Das Gefüge wies im Alter von einem Jahr neben den, infolge des Hydratationsfortschritts sehr dichten Strukturen auch vereinzelt relativ poröse Strukturen auf. In diesen Bereichen lagen wenig hydratisierte C₃S-Partikel vor.

Neben den ESEM-Aufnahmen zeigt auch ein Vergleich der DSC-Meßkurven beider Proben, dargestellt in den Bildern 4 und 5, dass die unverzögerte Probe C₃S-1 nach einem Jahr einen deutlich höheren Anteil an Calciumhydroxid hatte als die mit LVZ verzögerte Probe C₃S-2. Das deutet auf einen zu diesem Zeitpunkt immer noch geringeren Hydratationsfortschritt dieser Probe hin.

5.1.2 C₃A-, C₄AF-Hydratation

Die Bilder 6 bzw. Bild 7 zeigen ESEM-Aufnahmen der Probe C₃A-1 bzw. C₃A-2 jeweils im Alter von 3 min (oben) und 28 Tagen (unten) dargestellt. Die Bilder 8 bzw. 9 zeigen den Hydratationsverlauf der Probe C₃A-1 bzw. C₃A-2 bis zu 28 Tagen anhand einzelner DSC-Kurven.

Während bei Probe C₃A-1 (Bilder 6 und 8) hauptsächlich kubische C-A-H (C₃AH₆, Hydrogranate) zu beobachten waren, entstanden bei Probe C₃A-2 (Bilder 7 und 9) durch die Zugabe von 2 M.-% LVZ insbesondere hexagonale C-A-H, wie z.B. CAH₁₀, C₂AH₈ und C₄AH₁₁₋₁₃. Die Bildung von kubischen C-A-H bzw. die Umwandlung der hexagonalen C-A-H in kubische C-A-H wurde durch den LVZ stark behindert. Gleiches wurde bei der Hydratation von C₄AF in Anwesenheit von LVZ beobachtet.

Röntgenografische Untersuchungen im Alter von 28 Tagen ergaben, dass LVZ bei reinem C₃A (C₃A-2) den Phasenumsatz insgesamt erhöhte. Dagegen wurde der Umsatz von C₄AF durch LVZ verringert (C₄AF-2).

C₄AF in the presence of the long-term retarder.

Radiographic investigations at 28 days showed that with pure C₃A (C₃A-2) the long-term retarder increased the phase conversion as a whole. On the other hand the conversion of C₄AF was reduced by long-term retarder (C₄AF-2).

5.1.3 Hydration of C₃A-Ca(OH)₂

During the hydration of C₃A in the presence of Ca(OH)₂ (sample C₃A-Ca(OH)₂-2) the addition of long-term retarder caused increased formation of hexagonal C-A-H. The conversion of C₃A was reduced.

5.1.4 Hydration of C₃A-SO₃ and C₄AF-SO₃

With the C₃A-SO₃-2 sample the formation of primary ettringite (E) is accelerated at first for a short time by the long-term retarder, as can be seen from a comparison of the DSC curves in Figs. 10 and 11 after hydration times of 3 min and 6 hours. Further progress of the hydration of C₃A was heavily retarded. The retardation that took place after the initially accelerated formation of ettringite affected all hydration reactions, even the reaction of hemihydrate (CSH_{0.5}) with water to form gypsum (CSH₂) that otherwise takes place within a short time. With the C₃A-SO₃-1 sample (Fig. 10) not only ettringite (E) but also hexagonal C-A-H (C₂AH₈, C₄AH₁₁₋₁₃) and cubic C-A-H (C₃AH₆) as well as monosulfate (M) were present after 28 days, but the C₃A-SO₃-2 sample (Fig. 11) still exhibited unhydrated hemihydrate. A similar situation was observed with the C₄AF-SO₃-2 sample.

5.1.5 Hydration of C₃A-SO₃-Ca(OH)₂

A comparison of the DSC curves of the C₃A-SO₃-Ca(OH)₂-1 sample (Fig. 12) with those of the C₃A-SO₃-Ca(OH)₂-2 sample (Fig. 13) shows that all hydration reactions, with the exception of the formation of ettringite, were heavily retarded. Increased formation of ettringite by the long-term retarder, like that with the C₃A-SO₃-2 sample (Fig. 11), was not detected. Hemihydrate was still present in the retarded C₃A-SO₃-Ca(OH)₂-2 sample after 28 days.

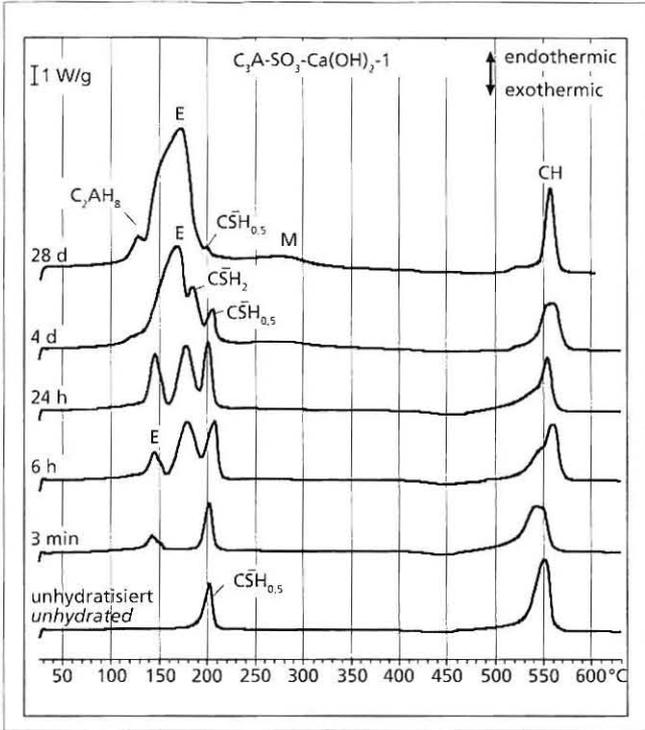


Bild 12: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$, $w/Feststoff = 1,00$, DSC
 Figure 12: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$, $w/solid = 1.00$, DSC

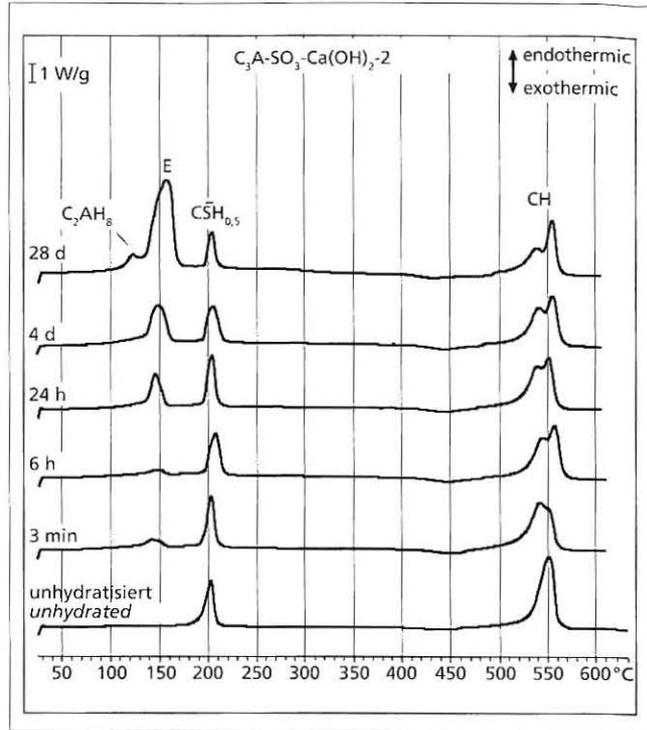


Bild 13: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$, $w/Feststoff = 1,00$, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 13: $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$, $w/solid = 1.00$, 2 mass % long-term retarder, DSC

5.1.3 $C_3A-Ca(OH)_2$ -Hydratation

Bei der Hydratation von C_3A in Anwesenheit von $Ca(OH)_2$ (Probe $C_3A-Ca(OH)_2-2$) entstanden bei Zugabe von LVZ verstärkt hexagonale C-A-H. Der Umsatz von C_3A wurde verringert.

5.1.4 C_3A-SO_3 , C_4AF-SO_3 -Hydratation

Wie aus dem Vergleich der DSC-Kurven der Bilder 10 und 11 nach einer Hydratationszeit von 3 min und 6 Stunden hervorgeht, wurde bei der Probe C_3A-SO_3-2 durch den LVZ zunächst die Bildung von primärem Ettringit (E) kurzzeitig beschleunigt. Der weitere Hydratationsfortschritt von C_3A wurde stark verzögert. Die nach der anfänglich beschleunigten Bildung von Ettringit

5.2 Sorption of the long-term retarder on clinker and cement

The long-term retarder was about 93 % sorbed approximately only half a minute after addition regardless of the type of clinker or cement and of the quantity added or the time of addition. After 7 days the long-term retarder was completely sorbed on the cement and could no longer be detected in the solution that was filtered off.

5.3 Influence on the hydration of Portland cement clinker and Portland cement

The influence of the long-term retarder on hydration was, apart from a few details, virtually identical both for the two clinkers

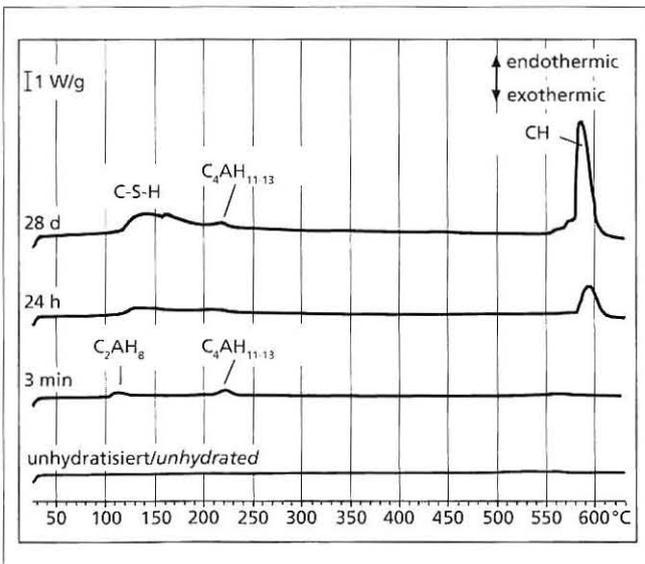


Bild 14: K II-1, $w/z = 0,50$, DSC
 Figure 14: K II-1, $w/c = 0.50$, DSC

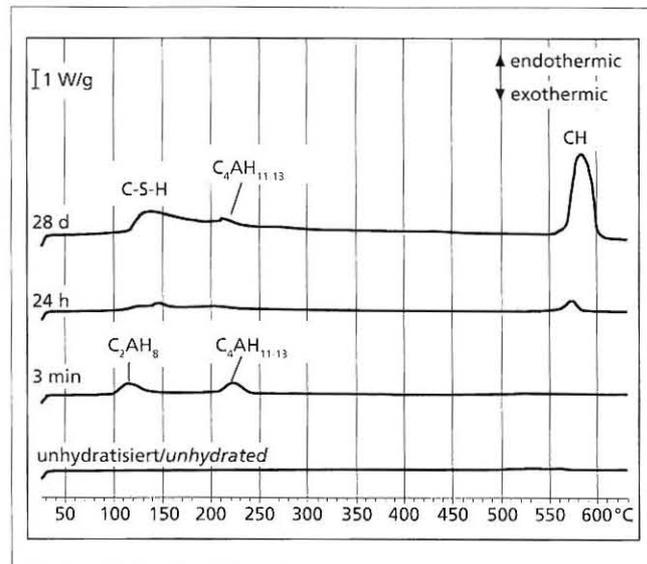


Bild 15: K II-2, $w/z = 0,50$, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 15: K II-2, $w/c = 0.50$, 2 mass % long-term retarder, DSC

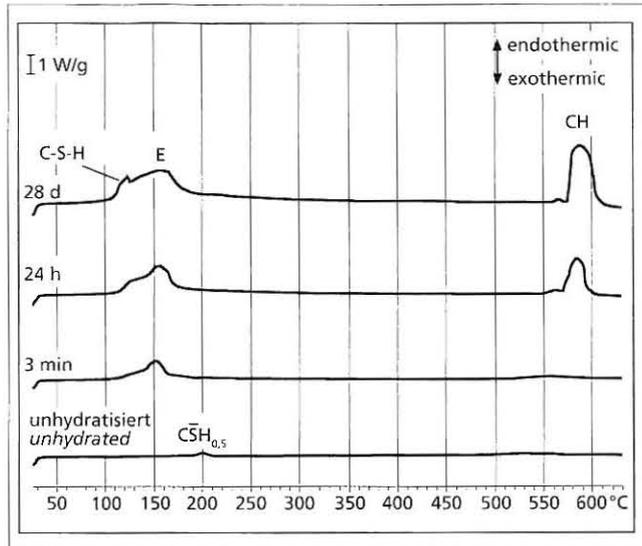


Bild 16: Z II-1, w/z = 0,50, DSC
 Figure 16: Z II-1, w/c = 0.50, DSC

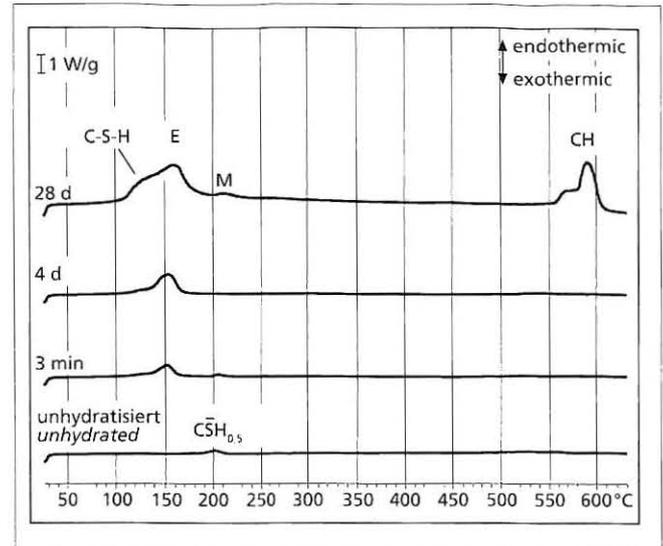


Bild 17: Z II-2, w/z = 0,50, 2 M.-% LVZ, DSC
 Figure 17: Z II-2, w/c = 0.50, 2 mass % long-term retarder, DSC

einsetzende Verzögerung betraf alle Hydratationsreaktionen, sogar die sonst innerhalb kurzer Zeit ablaufende Reaktion von Halbhydrat ($C\bar{S}H_{0,5}$) mit Wasser zu Gips ($C\bar{S}H_2$). Während bei Probe C_3A-SO_3-1 (Bild 10) nach 28 Tagen neben Ettringit (E) noch hexagonale C-A-H (C_2AH_8 , C_4AH_{11-13}) und kubisches C-A-H (C_3AH_6) sowie Monosulfat (M) vorlagen, wies Probe C_3A-SO_3-2 (Bild 11) noch unhydratisiertes Halbhydrat auf. Ähnliches wurde bei der Probe C_4AF-SO_3-2 beobachtet.

5.1.5 $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2$ -Hydratation

Ein Vergleich der DSC-Kurven der Probe $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-1$ (Bild 12) mit denen der Probe $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$ (Bild 13) zeigt, dass alle Hydratationsreaktionen, mit Ausnahme der Bildung von Ettringit, stark verzögert wurden. Eine durch LVZ verstärkte Bildung von Ettringit, wie bei Probe C_3A-SO_3-2 (Bild 11), wurde nicht festgestellt. Im Alter von 28 Tagen lag bei der verzögerten Probe $C_3A-SO_3-Ca(OH)_2-2$ immer noch Halbhydrat vor.

5.2 Sorption des LVZ an Klinker und Zement

Der Langzeitverzögerer war bereits rd. eine halbe Minute nach der Zugabe unabhängig vom Klinker- und Zementtyp und unabhängig von der Zugabemenge und dem Zugabezeitpunkt zu rd. 93 % sorbiert. Nach sieben Tagen war der Langzeitverzögerer vollständig am Zement sorbiert und in der abfiltrierten Lösung nicht mehr nachweisbar.

5.3 Einfluss auf die Hydratation von Portlandzementklinker und Portlandzement

Der Einfluss von LVZ auf die Hydratation war sowohl für die beiden Klinker (K I, K II) als auch für die beiden daraus hergestellten Zemente (Z I, Z II) bis auf wenige Einzelheiten nahezu identisch. Aus diesem Grund werden beispielhaft die Ergebnisse für Klinker K II bzw. Zement Z II dargestellt. Bild 14 enthält die DSC-Kurven der Probe K II-1 ohne LVZ und Bild 15 die DSC-Kurven der Probe K II-2 mit 2 M.-% LVZ.

Ein Vergleich der DSC-Messkurven nach 3 min zeigt, dass LVZ bei den Portlandzementklinkern die Bildung hexagonaler Calciumaluminatohydrate, wie z.B. C_2AH_8 und C_4AH_{11-13} , kurzzeitig verstärkte. Dadurch wurde das Ansteifen bzw. Erstarren der Leime und Mörtel beschleunigt. Die Hydratation der Calciumsilikate wurde dagegen sehr stark verzögert.

Während der LVZ bei den Leimen und Mörteln aus Klinkermehl (K I, K II) größtenteils zu beschleunigtem Erstarren führte, konnte die Verarbeitbarkeitszeit der Leime und Mörtel mit Portlandzement durch LVZ stets planmäßig verlängert werden. Ein Vergleich der DSC-Kurven von Probe Z II-1 (Bild 16) mit

(K I, K II) und für die zwei Zemente (Z I, Z II). Die Ergebnisse für Klinker K II und Zement Z II sind daher beispielhaft dargestellt. Fig. 14 enthält die DSC-Kurven für die Probe K II-1 ohne LVZ und Fig. 15 die DSC-Kurven für die Probe K II-2 mit 2 M.-% LVZ.

Ein Vergleich der DSC-Kurven nach 3 min zeigt, dass bei den Portlandzementklinkern die Bildung hexagonaler Calciumaluminatohydrate, wie z.B. C_2AH_8 und C_4AH_{11-13} , kurzzeitig verstärkt wurde. Dadurch wurde das Ansteifen bzw. Erstarren der Leime und Mörtel beschleunigt. Die Hydratation der Calciumsilikate wurde dagegen sehr stark verzögert.

Die Ettringitbildung wurde durch die Zugabe von LVZ nicht beeinflusst. Die Bildung von Ettringit wurde durch die Zugabe von LVZ nicht beeinflusst. Die Bildung von Ettringit wurde durch die Zugabe von LVZ nicht beeinflusst.

Die Ettringitbildung wurde durch die Zugabe von LVZ nicht beeinflusst. Die Bildung von Ettringit wurde durch die Zugabe von LVZ nicht beeinflusst.

Die vergleichenden Untersuchungen an Portlandzementklinker (K I, K II) und an den Portlandzementen (Z I, Z II) zeigten eindeutig, dass die Optimierung der Zemente durch die Zugabe von LVZ nicht durch die Zugabe von LVZ ersetzt werden kann. In der Tat ist die Bildung von primärem Ettringit, die durch Calciumsulfat initiiert wird, eine wichtige Voraussetzung für die systematische Verzögerung durch die Zugabe von LVZ.

Während der Verzögerungsperiode zeigten die Porelösungen der verzögerten Klinkerpaste oder Zementpaste immer höhere Gehalte an Calcium- oder Calcium- und Sulfatgehalt als die entsprechenden unretardierten Proben. Dies wurde teilweise auf den kurzfristigen Anstieg der Hydrolyse der Calciumaluminatohydrate, und teilweise auf die Stabilisierung von sub-mikroskopischen Kristallnuclei, z.B. von $CaSO_4$ oder Ettringit, durch den Rest-LVZ in der Lösung zurückgeführt. Nach der Verzögerungsperiode sank die Konzentration von Calcium- und Sulfat in den jeweiligen Porelösungen mit der Wiederherstellung der Hydratation.

Mit reinem C_3S (siehe Figs. 3 und 5) verursachte der Langzeitverzögerer eine vollständige Blockade der Hydratation bis zu 180 Tagen, aber nach 28 Tagen zeigten alle Pasten und Mörtel, die aus Klinker und Zement hergestellt wurden, annähernd den gleichen Hydrationsfortschritt wie die entsprechenden unretardierten Referenzproben (siehe Figs. 14 bis 17). Dies bedeutet, dass eine schnellere Hydratation nach der Verzögerung eintritt.

denen der Probe Z II-2 (Bild 17) macht deutlich, dass die Bildung von primärem Ettringit durch LVZ nicht beeinträchtigt wurde.

Die Ettringitschicht verstärkte die verzögernde Wirkung des LVZ. Die Hydratation der Silikatphasen wurde durch LVZ besonders stark verzögert.

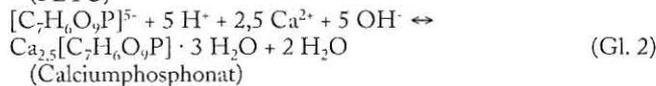
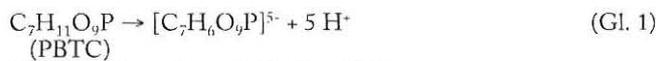
Die vergleichenden Untersuchungen an Portlandzementklinkermehl (K I, K II) und an daraus hergestellten Portlandzementen (Z I, Z II) zeigten deutlich, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch den Langzeitverzögerer nicht ersetzt werden kann, sondern dass die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit eine wesentliche Voraussetzung für eine planmäßige Verzögerung durch den LVZ darstellt.

Die Porenlösungen der verzögerten Klinkerleime bzw. Zementleime wiesen im Verzögerungszeitraum stets höhere Gehalte an Calcium bzw. Calcium und Sulfat auf als die entsprechend unverzögerte Probe. Das war zum einen auf die kurzzeitig verstärkte Hydrolyse der Calciumaluminat- und zum anderen auf die Stabilisierung submikroskopischer Kristallkeime, z.B. von CaSO_4 oder Ettringit, durch den in Lösung befindlichen Rest an LVZ, zurückzuführen. Nach der Verzögerungszeit sank mit wiedereinsetzender Hydratation die Calcium- und Sulfatkonzentration in der jeweiligen Porenlösung ab.

Während der LVZ bei reinem C_3S (Bilder 3 und 5) zu einer vollständigen Blockierung der Hydratation bis zu 180 Tagen führte, wiesen alle mit Klinker und Zement hergestellten Leime und Mörtel im Alter von 28 Tagen in etwa den gleichen Hydratationsfortschritt auf wie die entsprechende unverzögerte Referenzprobe (s. Bild 14 bis 17). Das bedeutet, dass nach der Verzögerung eine schnellere Hydratation einsetzte.

5.4 Synthese von Calciumphosphonat

Bei Zugabe von LVZ (enthält 15 M.-% PBTC) zu einer feststofffreien, gesättigten Calciumhydroxid-Lösung (pH 12,7) trat sofort eine milchige Trübung ein. Bis zu einer Zugabemenge von rd. 6,8 mmol PBTC pro Liter Calciumhydroxid-Lösung (Molverhältnis $\text{Ca}/\text{PBTC} \geq 2,5$) fiel ein weißer Niederschlag aus. Analysen ergaben, dass es sich hierbei um röntgenamorphes in Wasser schwer lösliches Calciumphosphonat handelte, das etwa 2,5 mol Calcium enthielt. Um diese Menge an Calcium binden zu können, muss der Wirkstoff PBTC vollständig dissoziiert vorgelegen haben (s. Gl. 1). Die Bildung von Calciumphosphonat erfolgte vermutlich entsprechend Gl. 2.



Bei weiterer Zugabe von LVZ fiel das Molverhältnis Ca/PBTC unter 2,5 und es bildeten sich calciumärmere lösliche Calciumphosphonat-Komplexe. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Zugabe von LVZ zu Klinker, Zement oder Calciumaluminat- bzw. -silikaten, aufgrund des großen Calciumangebots, immer schwer lösliches Calciumphosphonat entsprechend (Gl. 2) entsteht. Aufgrund der geringen Löslichkeit blockiert es den Wasserzutritt und Ionenaustausch und führt zu einer Langzeitverzögerung der Hydratation.

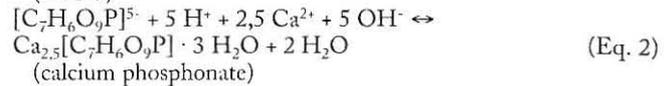
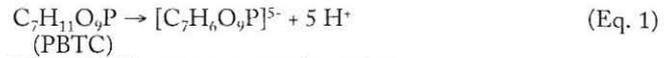
6 Wirkungsmechanismen des LVZ auf Basis von PBTC

Aus den in diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen lassen sich die wesentlichen Wirkungsmechanismen des LVZ ableiten. In Bild 18 sind die Wirkungsmechanismen des LVZ beispielhaft an einem Portlandzementklinker (links) bzw. sulfatoptimierten Portlandzement (rechts) schematisch dargestellt.

Im alkalischen Milieu spaltet PBTC ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}$) fünf Protonen ab und liegt vollständig dissoziiert vor ($[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]^{5-}$). Für die sofortige Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ($\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]$) werden je Mol PBTC 2,5 Mol Calcium benötigt. Bei Portlandzementklinker ohne Sulfatträger (Bild 18, links)

5.4 Synthesis of calcium phosphonate

Milky clouding took place immediately when long-term retarder (containing 15 mass % PBTC) was added to a saturated, solids-free, calcium hydroxide solution (pH 12.7). Up to an addition level of about 6.8 mmol PBTC per litre of calcium hydroxide solution (molar ratio $\text{Ca}/\text{PBTC} \geq 2.5$) there was a deposit of white precipitate. Analyses showed that this was a calcium phosphonate that was amorphous to X-rays and sparingly soluble in water, and contained about 2.5 molecules of calcium. In order to be able to combine this quantity of calcium the active PBTC component must have been present in fully dissociated form (see Equation 1). The formation of calcium phosphonate probably takes place in accordance with Equation 2.



On further addition of long-term retarder the Ca/PBTC molar ratio dropped below 2.5 and soluble, calcium-depleted, calcium phosphonate complexes were formed. It can be assumed that, because of the large supply of available calcium, sparingly soluble calcium phosphonate is always formed in accordance with Equation 2 when long-term retarder is added to clinker, cement or calcium aluminates and silicates. Because of its low solubility this blocks the access of water and ion exchange and leads to long-term retardation of the hydration.

6 Operating mechanisms of PBTC-based long-term retarder

The essential operating mechanisms of the long-term retarder can be deduced from the findings obtained in these investigations. The operating mechanisms of the long-term retarder are shown diagrammatically in Fig. 18 using the example of a Portland cement clinker (left) and a sulfate-optimized Portland cement (right).

In an alkaline environment PBTC ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}$) releases five protons and is present in fully dissociated form ($[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]^{5-}$). 2.5 molecules of calcium are needed per molecule of PBTC for immediate formation of sparingly soluble calcium phosphonate ($\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]$). For Portland cement without sulfate agent (Fig. 18, left) there is as a rule little dissolved calcium present when the long-term retarder is added. Due to the calcium demand of the PBTC there is generally a short-term acceleration of the hydration of reactive clinker phases such as C_3A . The increased formation of hexagonal C-A-H phases leads in most cases to significant stiffening or setting. The calcium ions released during this brief acceleration phase are combined by the PBTC. The resulting sparingly soluble calcium phosphonate ($\text{Ca}_{2,5}[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_9\text{P}]$) that is formed coats the surfaces of the individual clinker particles to differing extents. A largely continuous coating can be formed by calcium phosphonate on the surfaces of relatively inactive clinker phases, such as C_3S and C_2S , that are still largely free from hydration products during the formation of the sparingly soluble compound. This severely hinders further access by water and further ion exchange, and the hydration is retarded. Surfaces that have already hydrated, such as those of the C_3A , have relatively large surface areas that cannot be completely coated by sparingly soluble calcium phosphonate. The water access and ion exchange therefore cannot be completely blocked. When compared with the more inactive clinker phases the hydration of reactive calcium aluminates is therefore usually only slightly retarded by long-term retarder and by the calcium phosphonate formed from it.

Because of the sulfate agent there are much higher concentrations of calcium and sulfate ions in the pore solution at the start of hydration with Portland cement (Fig. 18, right) than with clinker. A thin layer of primary ettringite can form on the surfaces of the calcium aluminates. There are also sufficient calcium ions available for immediate formation of sparingly soluble calcium phosphonate. The calcium phosphonate coats the surfaces both of the clink-

liegt bei Zugabe von LVZ i.d.R. weniger gelöstes Calcium vor. Bedingt durch den Calciumanspruch der PBTC kommt es im Allgemeinen zu einer kurzzeitig beschleunigten Hydratation reaktiver Klinkerphasen, wie z.B. C₃A. Die dabei verstärkt gebildeten hexagonalen C-A-H-Phasen führen meist zu einem deutlichen Ansteifen oder Erstarren. Die während dieser kurzen Beschleunigungsphase freigesetzten Calciumionen werden durch PBTC gebunden. Das dabei entstehende schwer lösliche Calciumphosphonat (Ca_{2,5}[C₇H₆O₉P]) belegt die Oberflächen der einzelnen Klinkerpartikel unterschiedlich. Auf den Oberflächen relativ reaktionsträger Klinkerphasen, wie z.B. C₃S und C₂S, die bei Entstehung der schwer löslichen Verbindung noch weitgehend frei von Hydratationsprodukten sind, kann eine weitgehend geschlossene Belegung durch Calciumphosphonat erfolgen. Dadurch wird der weitere Zutritt von Wasser (H) bzw. der weitere Ionenaustausch stark behindert und die Hydratation verzögert. Bereits hydratisierte Oberflächen, wie z.B. die des C₃A, weisen eine relativ große spezifische Oberfläche auf, die nicht vollständig durch schwer lösliches Calciumphosphonat bedeckt werden kann. Der Wasserzutritt und Ionenaustausch kann deshalb nicht vollständig blockiert werden. Aus diesem Grund wird die Hydratation reaktiver Calciumaluminat im Vergleich zu reaktionsträgeren Klinkerphasen durch LVZ bzw. durch daraus gebildetes Calciumphosphonat meist nur gering verzögert.

Bei Portlandzement (Bild 18, rechts) liegt zu Beginn der Hydratation aufgrund der Sulfatträger eine im Vergleich zum Klinker viel höhere Calcium- und Sulfationen-Konzentration in der Porenlösung vor. Auf der Oberfläche der Calciumaluminat kann sich eine dünne Schicht aus primärem Ettringit ausbilden. Daneben stehen für die sofortige Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ausreichend Calciumionen zur Verfügung. Das Calciumphosphonat belegt sowohl die Oberflächen des Klin-

er particles and of the still undissolved sulfate agent, which strongly blocks any further hydration.

The formation of primary ettringite and coating of the surfaces with sparingly soluble calcium phosphate are a basic requirement for systematic extension of the workability time by the long-term retarder. This means that sulfate optimization is not only the basis for regulating the setting of the cements but is also a precondition for the desired functioning of the long-term retarder.

7 Summary

The level of understanding of the effects of long-term retarders based on 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) on the hydration of clinker phases (C₃S, C₃A, C₄AF), clinker and cement has been substantially increased by systematic investigations. The following conclusions can be drawn from the results of the investigations:

During the hydration of pure C₃A and C₄AF the retarder leads to increased formation of hexagonal calcium aluminate hydrates (C-A-H). The conversion of hexagonal C-A-H into cubic hydrates is also strongly retarded. The conversion of C₃A is increased and that of C₄AF is reduced.

The hydration of pure C₃S was completely blocked for 180 days.

The long-term retarding action is attributable to the formation of sparingly soluble calcium phosphonate (Ca_{2,5}[C₇H₆O₉P] · x H₂O), which seals the surfaces of the particles. This requires 2.5 molecules of calcium for each molecule of PBTC. If the supply of available dissolved calcium is inadequate the calcium demand of the PBTC generally causes short-term acceleration of the hydration of reactive clinker phases, such as C₃A. This leads to significant stiffening or setting. The calcium ions liberated during the short acceleration phase are combined by PBTC. The resulting spar-

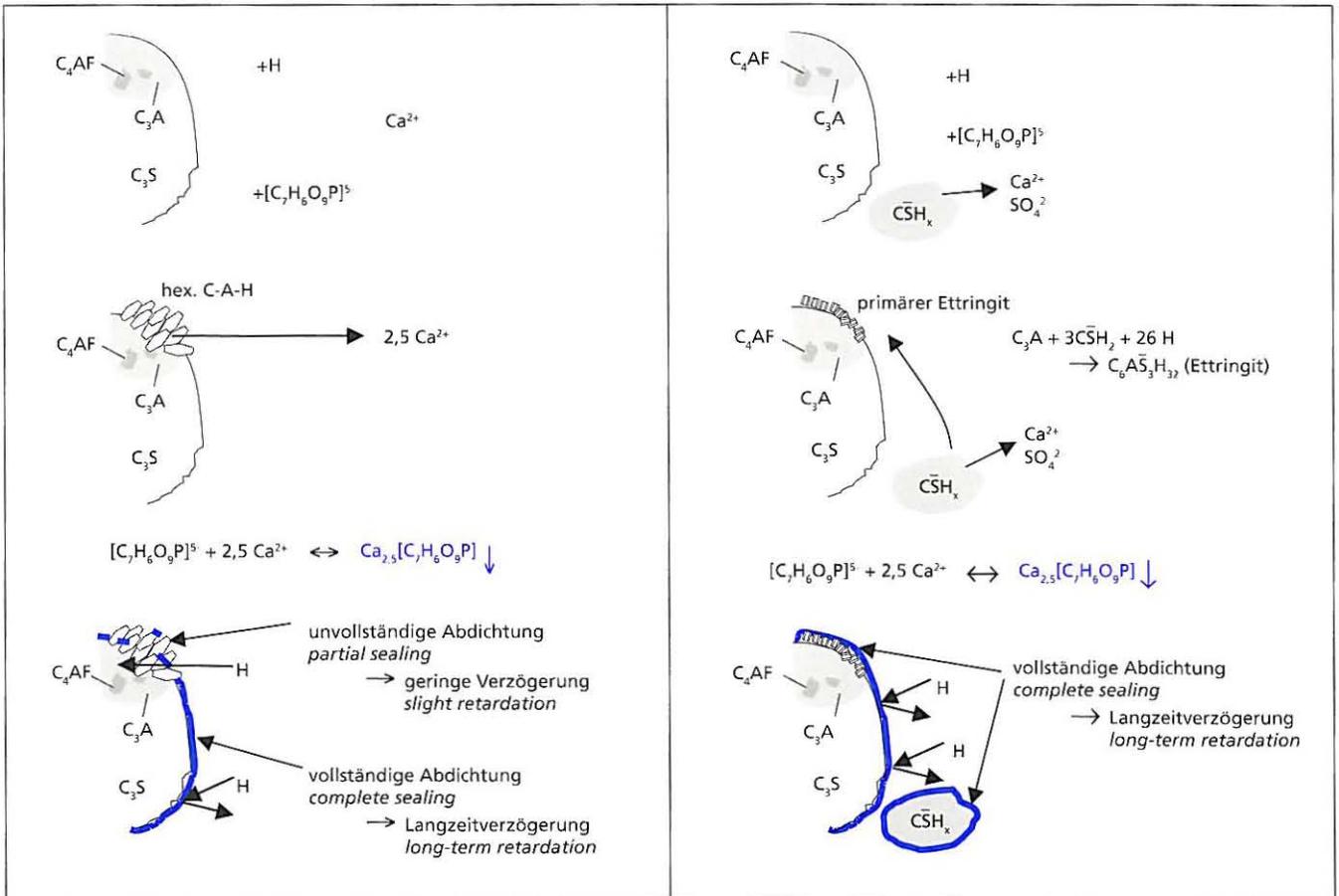


Bild 18: Wirkungsmechanismen von LVZ auf die Hydratation von Portlandzementklinker (links) und sulfatoptimierten Portlandzement (rechts)
 Figure 18: Effects of long-term retarders on the hydration of Portland cement clinker (left) and Portland cement with optimized supply of CaSO₄ (right)

kerpartikels als auch die der noch ungelösten Sulfatträger. Dadurch wird die weitere Hydratation stark blockiert.

Die Bildung von primärem Ettringit sowie die Belegung der Oberflächen mit schwer löslichem Calciumphosphonat bilden die Voraussetzung für eine planmäßige Verlängerung der Verarbeitbarkeitszeit durch den Langzeitverzögerer. Das bedeutet, dass die Sulfatträgeroptimierung nicht nur die Grundlage für die Erstarrungsregelung der Zemente ist, sondern auch eine Voraussetzung für die erwünschte Wirkungsweise des Langzeitverzögerers darstellt.

7 Zusammenfassung

Durch systematische Untersuchungen wurde der Kenntnisstand über die Auswirkungen von Langzeitverzögerer (LVZ) auf Basis von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) auf die Hydratation von Klinkerphasen (C_3S , C_3A , C_4AF), Klinker und Zement maßgebend erweitert. Folgende Schlussfolgerungen können aus den Untersuchungsergebnissen abgeleitet werden:

Bei der Hydratation von reinem C_3A und C_4AF führt der Verzögerer zu einer verstärkten Bildung hexagonaler Calciumaluminat-hydrate (C-A-H). Außerdem wird die Umwandlung hexagonaler C-A-H in kubische Hydrate stark verzögert. Der Umsatz von C_3A wird erhöht, der von C_4AF verringert.

Die Hydratation von reinem C_3S wurde bis zu 180 Tagen vollständig blockiert.

Die langzeitverzögernde Wirkung ist auf die Bildung von schwer löslichem Calciumphosphonat ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P] \cdot x H_2O$) zurückzuführen, welches die Kornoberfläche abdichtet. Für die Bildung werden je Mol PBTC 2,5 Mol Calcium benötigt. Bei nicht ausreichendem Angebot an gelöstem Calcium bedingt der Calciumanspruch der PBTC im Allgemeinen eine kurzzeitige Beschleunigung der Hydratation reaktiver Klinkerphasen, wie z.B. C_3A . Das führt zu einem deutlichen Ansteifen oder Erstarren. Die während der kurzen Beschleunigungsphase freigesetzten Calciumionen werden durch PBTC gebunden. Das dabei entstehende schwer lösliche Calciumphosphonat ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P]$) belegt die Oberflächen der einzelnen Klinkerpartikel unterschiedlich. Relativ reaktionsträge Klinkerphasen, wie z.B. C_3S und C_2S , können durch das Calciumphosphonat weitgehend geschlossen belegt werden, während bereits hydratisierte Oberflächen, wie z.B. die des C_3A , nicht vollständig bedeckt werden können. Aus diesem Grund wird die Hydratation reaktiver Calciumaluminat im Vergleich zu reaktionsträgeren Klinkerphasen durch LVZ bzw. durch daraus gebildetes Calciumphosphonat meist nur gering verzögert.

Bei sulfatoptimierten Zementen liegen aufgrund der Anteile an Calciumsulfat ausreichende Mengen an gelöstem Calcium zur direkten Bildung von Calciumphosphonat vor. Es hat sich gezeigt, dass die Sulfatoptimierung der Zemente durch LVZ nicht ersetzt werden kann. Die durch Calciumsulfat initiierte Bildung von primärem Ettringit sowie die Bereitstellung von Calciumionen sind wesentliche Voraussetzungen für eine planmäßige Wirkungsweise des Langzeitverzögerers.

Der Langzeitverzögerer kann mit dem üblichen Maß an Erstprüfung zielgerecht eingesetzt werden.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) hat einen Teil der Arbeit (AiF-Vorhaben Nr. 11607) mit Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit gefördert. Ein weiterer Teil der Arbeit wurde durch die Dyckerhoff-Stiftung gefördert. Beiden Einrichtungen sei hierfür gedankt.

ingly soluble calcium phosphonate ($Ca_{2,5}[C_7H_6O_9P] \cdot x H_2O$) covers the surfaces of the individual clinker particles in different ways. The clinker phases that are relatively slow to react, such as C_3S and C_2S , can be largely encapsulated by the calcium phosphonate, while surfaces that are already hydrated, such as those of the C_3A , cannot be completely covered. When compared with the clinker phases that are slower to react the hydration of reactive calcium aluminates is therefore usually only slightly retarded by the long-term retarder and by the calcium phosphonate formed from it.

Because of their content of calcium sulfate Portland cements contain sufficient quantities of dissolved calcium for direct formation of calcium phosphonate. It is apparent that sulfate optimization of the cements cannot be replaced by long-term retarders. The formation of primary ettringite initiated by calcium sulfate, as well as the provision of calcium ions, are essential preconditions for planned functioning of the long-term retarder.

The long-term retarder can be used purposefully with the usual extent of initial testing.

The AiF (Federation of Industrial Research Associations) supported one section of the work (AiF Project No. 11607) with funds from the Federal Ministry for Economic Affairs and Labour, while another section of the work was supported by the Dyckerhoff foundation. Thanks are due to both establishments.

Literatur / Literature

[1] Spanka, G.; Thielen, G.: Untersuchungen zum Nachweis von verflüssigenden Betonzusatzmitteln und zu deren Sorptions- und Elutionsverhalten. *beton* 45 (1995) H. 5, S. 320-327

[2] Spanka, G.; Grube, H.; Thielen, G.: Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel. *Beton* 45 (1995) H. 11, S. 802-808, H. 12, S. 876-881

[3] Thielen, G.; Spanka, G.; Grube, H.: Regelung der Konsistenz von Beton durch Fließmittel. *beton* 47 (1997) H. 8, S. 470-475

[4] Rickert, J.: Einfluss von Verzögerern auf die Hydratation von Klinker und Zement. *beton* 52 (2002) H. 2, S. 103-108, H. 3, S. 159-164

[5] Goetz, H. W.: False set of cement as influenced by hydroxylated-carboxylic-acid-type admixture. *Material Research & Standards*, Juni 1967, S. 246-249

[6] Seiler, K.: Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluorhaltiger Verbindungen. RWTH Aachen 1969, Dissertation

[7] Meyer, L. M.; Perenchio, W. F.: Theory of concrete slump loss as related to the use of chemical admixtures. *Concrete International* (1979), Januar, S. 36-43

[8] Lewandowski, R.: Anforderungen des Transportbeton-Herstellers an Betonzusatzmittel. *beton* 33 (1983), H. 8, S. 285-288

[9] Richartz, W.: Einfluss von Zusätzen auf das Erstarrungsverhalten von Zement. *beton* 33 (1983) H. 11, S. 425-429, H. 12, S. 465-471

[10] Ramachandran, V. S.: *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, 2nd ed., 1995, Noyes Publications, New Jersey

[11] Müller, L.: Verzögerter Beton. *Beton-Informationen* (1999) H. 3, S. 11-14

[12] BAYHIBIT-Anwendungen, Wirkungen, Eigenschaften. Bayer AG, Anorganische Industrieprodukte, Leverkusen, Germany, 4/1998

[13] Betonzusatzmittel und Umwelt. Sachstandsbericht, Deutsche Bauchemie e.V., Mai 1999, 3. Ausgabe, BAUCOM, Boehl-Iggelheim

[14] Deutsches Institut für Bautechnik, Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung, Nr. Z-3.210-1199, DIBT-Berlin, 2000

[15] Persinski, L. J.; Martin, F. D.; Adams, S. L.: Well cementing composition having improved flow properties, containing phosphonobutane tricarboxylic acid, and method of use, 1976, United States Patent 3,964,921

[16] Kinney, F. D.: Reuse of Returned Concrete by Hydration Control: Characterization of a new Concept. Third CANMET/ACI Conference Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Canada, 1989, SP 119-2, pp. 19-40

[17] Bobrowski, G. S.; Guecia, G. C. J.; Lupyan, D. A.; Kinney, F. D.: Methods and Composition for Reclaiming Concrete. United States Patent 4,964,917, 1990

[18] Fischer, H.: Steuerung der Zementhydratation von Spritzbeton. *Schweizer Baublatt* (1991), Nr. 4

[19] Bobrowski, G. S.; Ryan, R. J.: Method for stabilizing concrete residues, 1991, European Patent 0 324 501 B1

[20] Burge, T. A.; Mäder, U.: Abbindeverzögerer für das Nassspritzverfahren. European Patent 0 508 158 A2, 1992

[21] Master Builder Technologies (MBT): DELVO Betonwaschwasser-Recycling

[22] Bobrowski, G. S.; Guecia, G. C. J.; Lupyan, D. A.; Kinney, F. D.: Wiederaufbereitung von Betonmischungen, Deutsches Patent DE 3727907, 1996

[23] Bodamer, A.: Hydratationsgesteuerter Beton im Tunnelbau. *Straßen- und Tiefbau* 51 (1997), Nr. 2, S.14-17

[24] Wenquan, L.; Huizhen, L.; Zhen, H.; Yajie, L.: Use of high range Retarder-Plasticizer for Roller-Compacted Concrete of the Three Gorges Project in China. Fifth CANMET/ACI Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 1997, Rome, Italy, S. 835-845

[25] Paolini, M.; Khurana, R.: Admixtures for Recycling of Waste Concrete. *Cement Concrete Composites*, Vol. 20, 1998, Nr. 2/3, S. 221-229

[26] Okawa, Y.; Yamamiya, H.; Nishibayashi, S.: Study on the reuse of returned concrete. *Mag. of Concr. Res.*, Vol. 52, 2000, Nr. 2, S. 109-115

[27] Bier, A.W.: Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1993, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation

[28] Skalny, J.; Young, J. F.: Mechanisms of portland cement hydration. *Proc. 7th Int. Symp. Chem. of Cem.*, Paris, 1980, S. II 1/3-45

[29] Langenfeld, M.; Stark, J.: Der Einfluss von Verzögerern auf die frühe Hydratation von Portlandzementklinkerphasen, dargestellt in einem ESEM-FEG. Thesis, Vol. 44, 1998, Nr. 1, S. 82-90

[30] Moeser, B.; Langenfeld, M.; Stark, J.: Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmittleinfluss, dargestellt im ESEM-FEG. 37th DAfStb-Forschungskolloquium, 1999, Inst. f. Konstruktiven Ingenieurbau F.A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, S. 123-134

[31] Lipus, K.; Rickert, J.; Sylla, H.-M.: ESEM-Untersuchungen zur Hydratation von Portlandzement unter Einfluss von verzögernden Zusatzmitteln. 14th ibasil, Weimar, 2000, Bauhaus-Universität Weimar, S. 301-313

[32] Rickert, J.: Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente, Bauhaus-Universität Weimar, Dissertation, Schriftenreihe der Zementindustrie, Verlag Bau+Technik GmbH, 2004, H. 65 (<http://e-pub.uni-weimar.de/volltexte/2004/23/>)

68

Eberhard Siebel, Matthias Böhm, Ingmar Borchers, Christoph Müller, Düsseldorf, Jürgen Bokern, Mannersdorf, Elke Schäfer, Holderbank

AKR-Prüfverfahren – Vergleichbarkeit und Praxis-Relevanz*

ASR test methods – comparability and practical relevance*

Übersicht

In den vergangenen Jahren sind einige Schäden an Betonfahrbahndecken aufgetreten, die auf reaktive Gesteinskörnungen, die bisher in der Alkali-Richtlinie nicht enthalten waren, zurückgeführt werden konnten. Die auf Veranlassung der Industrie vom Bundesminister für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) herausgegebenen Allgemeinen Rundschreiben Straßenbau Nr. 15/2005 und Nr. 12/2006 fördern deshalb für einige gebrochene Gesteinskörnungen und Betonzusammensetzungen, die in Betonfahrbahndecken eingesetzt werden sollen, ein Gutachten hinsichtlich der Gefahr einer schädigenden AKR von hierfür anerkannten Prüfstellen. Weiterhin wurde der Alkaligehalt der Straßenbauelemente weiter begrenzt. In den Entwurf der Alkali-Richtlinie [1] wurden diese Forderungen des Rundschreibens übernommen. Ein wesentlicher Bestandteil der Alkali-Richtlinie ist die Prüfung und Überwachung der Gesteinskörnungen. In dem vorliegenden Entwurf wurden erstmals Schnellprüfverfahren aufgenommen. Darüber hinaus wird die Möglichkeit geschaffen, dass die Eignung spezieller Betonzusammensetzungen durch einen Gutachter anhand von Performance-Prüfungen beurteilt werden kann. Im Forschungsinstitut der Zementindustrie wurden umfangreiche Untersuchungen zu den einzelnen Prüfverfahren zur Feststellung der Alkalireaktivität von Gesteinskörnungen und zur Bewertung von Betonzusammensetzungen in so genannten Performance-Prüfungen durchgeführt und die Ergebnisse mit den Erfahrungen aus Auslagerungsversuchen und aus der Praxis verglichen. Die Untersuchungen müssen fortgesetzt werden, um die Eignung von Gesteinskörnungen und Betonen für bestimmte Bauteile besser beurteilen zu können und sie einerseits nicht unnötig von der Verwendung auszuschließen sowie andererseits die Sicherheit der Betonbauweise zu gewährleisten.

1 Einleitung

Eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) kann in der Praxis bei sehr reaktiven Gesteinskörnungen (in Deutschland i. Allg. Kies mit porösem Opalsandstein und Flint), hohem Alkaligehalt im Beton und feuchter Umgebungsbedingung – ggf. mit einer Alkalizufuhr von außen – verhältnismäßig schnell auftreten, und zwar innerhalb von ein bis drei Jahren. Bei langsam reagierenden dichten Gesteinskörnungen ohne Pessimium (in Deutschland z.B. einige Quarzporphyre, Grauwacken und Kiessplitt des Oberrheins) kann sie jedoch auch erst nach 10 bis 30 Jahren zu sichtbaren Schäden führen. Prüfungen im Labor hinsichtlich einer schädigenden AKR sind deshalb besonders schwierig. Mit den Prüfungen soll innerhalb von zwei bis sechs Monaten eine Aussage getroffen werden, ob nach 10 bis 30 Jahren in der Praxis eine Schädigung eintreten kann. Die Entwicklung eines Prüfverfahrens ist deshalb nur möglich, wenn Langzeituntersuchungen von ausge-

Abstract

Some cases of damage to concrete pavements have occurred in Germany in recent years that were attributable to reactive aggregates that had not yet been included in the German Alkali Guidelines. For some crushed aggregates and concrete compositions that are to be used in concrete pavements the Circulars "Allgemeines Rundschreiben Straßenbau" No. 15/2005 and No. 12/2006, published by the Federal Minister for Traffic, Construction and Housing at the instigation of the industry, therefore require an expert report on the danger of a harmful alkali silica reaction by testing agencies that are approved for this purpose. Further restrictions are also placed on the alkali content of the cements used for concrete roads. These requirements of the Circulars have been adopted in the draft of the Alkali Guidelines [1]. The testing and monitoring of the aggregates form an important element of the Alkali Guidelines. Accelerated test methods have been included for the first time in the present draft. Furthermore, it is permissible for the suitability of specific concrete compositions to be assessed by an expert on the basis of performance tests. Extensive investigations of the individual test methods for determining the alkali reactivity of aggregates and for evaluating concrete compositions in "performance tests" have been carried out at the Research Institute of the Cement Industry. The results have been compared with the experience gained from exposure tests and from practice. The investigations will have to be continued to enable better assessments to be made of the suitability of aggregates and concretes for specific structural elements. This will ensure that they are not excluded unnecessarily from application but will still guarantee the safety of the concrete construction.

1 Introduction

In practice a deleterious alkali silica reaction (ASR) can occur relatively rapidly. In fact it can occur within one to three years with very reactive aggregates (in Germany these are generally gravels that contain porous opaline sandstone and flint), high alkali content in the concrete and moist ambient conditions – possibly with external supply of alkalis. However, with dense, slow-reacting, aggregates without pessimal behaviour (in Germany, for example, these are rhyolites, greywackes and crushed Upper Rhine gravel) it may only lead to visible damage after 10 to 30 years. Laboratory tests for a deleterious ASR are therefore particularly difficult. The tests should provide information within two to six months as to whether any damage will occur in practice after 10 to 30 years. The development of a test method is therefore only possible if there have been long-term investigations with test specimens stored outdoor at an exposure site and if investigations on structures with known concrete composition can be used for comparison.

* Erweiterte Fassung eines bei der 16. Internationalen Baustofftagung ibausil am 22. 9. 2006 in Weimar gehaltenen Vortrags.

* Expanded version of a lecture given at the 16th ibausil International conference on Building Materials in Weimar on 22.09.2006

lagerten Probekörpern vorliegen und wenn Untersuchungen an Bauwerken, bei denen die Betonzusammensetzung bekannt ist, zum Vergleich herangezogen werden können.

2 Prüfverfahren

2.1 Allgemeines

Zur Beurteilung der Reaktivität von Gesteinskörnungen einerseits und des Betons hinsichtlich der Gefahr des Auftretens einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion andererseits, wurden zahlreiche Prüfverfahren entwickelt. Eine genaue Modellierung der in der Praxis im Einzelfall vorliegenden Bedingungen durch ein einziges Prüfverfahren ist nicht möglich. Ein geeignetes Verfahren sollte jedoch das praktische Verhalten widerspiegeln. Darüber hinaus sollte es zu möglichst geringen Streuungen führen. Im Prinzip ist ein solches Prüfverfahren eine Konvention. Prüfverfahren für Gesteinskörnungen sollen ermöglichen, die Reaktivität von Gesteinskörnungen in nicht reaktiv, potenziell reaktiv und sehr reaktiv einzuteilen. Die Prüfungen zur Charakterisierung der Reaktivität einer Gesteinskörnung werden in Mörtelschnellprüfverfahren und Betonprüfungen unterteilt. Performance-Prüfverfahren sollen eine Beurteilung ermöglichen, ob der jeweilig zu verwendende Beton auch langfristig in der Praxis keine schädigende AKR aufweisen wird.

2.2 Prüfung der Gesteinskörnung

Bei der Prüfung der Alkaliempfindlichkeit einer Gesteinskörnung muss unterschieden werden zwischen porösen Gesteinskörnungen mit gegebenenfalls pessimalem Verhalten und dichten Gesteinskörnungen. Die im Folgenden dargestellten Prüfverfahren können nur für dichte Gesteinskörnungen, die kein Pessimum aufweisen, angewendet werden. Bei porösen Gesteinskörnungen müssen gesonderte Rahmenbedingungen beachtet werden.

2.2.1 Schnellprüfverfahren (Mörtelprüfung)

Schnellprüfverfahren haben einerseits den Vorteil, dass mit ihnen innerhalb kurzer Zeit eine Beurteilung von Gesteinskörnungen ermöglicht wird, andererseits jedoch den Nachteil, dass einige Gesteinskörnungen zu scharf beurteilt und dann ggf. zu Unrecht von der Verwendung ausgeschlossen werden. Schnellprüfverfahren können insbesondere zu einer falschen Beurteilung der Alkaliempfindlichkeit von Kiesen führen. Durch die für diese Prüfverfahren erforderliche Zerkleinerung der Kieskörner wird eine andere Reaktivität bestimmt als sie bei nicht gebrochenen Körnern vorhanden ist. Für Oberrheinkies wurde dies von J. Stark [2] festgestellt. Während der aufbereitete, d.h. gebrochene Oberrheinkies die Prüfung nicht bestand, wurde der nicht gebrochene Kies weitaus weniger empfindlich eingestuft. Vergleichsuntersuchungen mit gebrochenem und ungebrochenem Kies aus Mitteldeutschland zeigten im Gegensatz dazu, dass die Prüfungen von gebrochenem und nicht gebrochenem Kies zu den gleichen Ergebnissen führten [3]. Eine genauere Klärung der Ursachen ist erforderlich.

In Deutschland werden zwei Verfahren angewendet: der DAfStb-Mörtelschnelltest [4], der auf Oberholster und Davies [5] sowie RILEM [6] zurückgeht, und der LMPA-Mörtelschnelltest, der von Philipp [7] entwickelt wurde. Beide wurden leicht modifiziert in den aktuellen Entwurf der Alkali-Richtlinie [1] aufgenommen.

a) DAfStb-Mörtelschnelltest

Die Gesteinskörnung wird auf 0,125 mm bis 4 mm zerkleinert und mit dem zerkleinerten Material ein Mörtel hergestellt (drei Mörtelprismen 4 cm x 4 cm x 16 cm). Die Dehnung der Prismen wird nach einer 13-tägigen (bisher 14-tägigen) Lagerung in 80 °C heißer, 1 molarer NaOH-Lösung bestimmt. Der Grenzwert für die Dehnung der Mörtelprismen beträgt 1,0 mm/m. Die Längenmessung der Prismen erfolgt bei 80 °C [1].

b) LMPA-Mörtelschnelltest

Die Gesteinskörnung wird auf 0,5 mm bis 2 mm zerkleinert. Für die Herstellung des Mörtels wird der Alkaligehalt durch Zugabe einer NaOH-Lösung auf ein Na_2O -Äquivalent von 2,5 M.-% be-

2 Test methods

2.1 General

Numerous test methods have been developed for assessing the reactivity of aggregates on the one hand and for assessing concrete with respect to the risk of the occurrence of a deleterious alkali-silica reaction on the other. Accurate modelling of the conditions actually present in an individual instance is not possible with a single test method. However, a suitable model should reflect the practical behaviour. It should also lead to the smallest possible variance. In principle, any such test method is a convention. Test methods for aggregates should make it possible to classify an aggregate as non-reactive, potentially reactive or very reactive. The tests for characterizing the reactivity of an aggregate are divided into accelerated mortar bar test methods and concrete prism tests. Performance test methods should make it possible to assess whether or not the concrete to be used in a particular instance would in practice exhibit any deleterious ASR, even in the long term.

2.2 Aggregate assessment

During the testing of the alkali reactivity of an aggregate it is necessary to differentiate between porous aggregates, possibly with pessimal behavior, and dense aggregates. The test methods described below can only be used for dense aggregates without pessimal behavior. Special framework conditions must be considered for porous aggregates.

2.2.1 Accelerated mortar bar tests

On the one hand, accelerated test methods have the advantage that they can assess aggregates within a short period but, on the other hand, they have the disadvantage that some aggregates are assessed too severely and then may be incorrectly excluded from use. In particular, accelerated test methods can lead to incorrect assessment of the alkali reactivity of gravels. The comminution of the grains of gravel that is necessary for these test methods means that the tests indicate a reactivity that is different from that of uncrushed gravel. This was established by J. Stark [2] for Upper Rhine gravel. The processed, i.e. crushed, Upper Rhine gravel did not pass the test but the uncrushed gravel was classified as far less reactive. However, comparison investigations with crushed and uncrushed gravel from Central Germany showed that the tests on crushed and uncrushed gravel gave identical results [3]. More precise clarification of the causes is needed.

Two methods are used in Germany – the DAfStb accelerated mortar bar test [4], which originated from Oberholster and Davies [5] as well as from RILEM [6], and the LMPA accelerated mortar bar test that was developed by Philipp [7]. Both have been adopted in slightly modified form in the current draft of the German Alkali Guidelines [1].

a) DAfStb accelerated mortar bar test

The aggregate is ground down to 0.125 mm to 4 mm and the comminuted material is used to produce a mortar (three 4 cm x 4 cm x 16 cm mortar prisms). The expansion of the prisms is measured after storage for 13 days (formerly 14 days) in 1 molar NaOH solution at 80 °C. The limit value for the expansion of the mortar bars is 1.0 mm/m. The lengths of the bars are measured at 80 °C [1].

b) LMPA accelerated mortar bar test

The aggregate is ground down to 0.5 mm to 2 mm. For production of the mortar the alkali content is raised to an Na_2O equivalent of 2.5 mass % relative to the cement by addition of NaOH solution. The test is carried out on three mortar bars (4 cm x 4 cm x 16 cm) that are stored for 28 days at 70 °C over water in closed containers. The limit value for the expansion after 28 days is 1.5 mm/m. The lengths of the bars are measured at 20 °C [1]. The measurements were previously carried out at 70 °C, and the limit value then was 2.0 mm/m after 21 days [7].

2.2.2 Long-term test methods (concrete prism tests)

Comprehensive investigations have been carried out over the past few years in Germany with the 40 °C fog chamber method.

zogen auf den Zement angehoben. Es werden drei Mörtelprismen (4 cm x 4 cm x 16 cm) geprüft, die 28 Tage lang bei 70 °C über einem Wasserbad in geschlossenen Behältern gelagert werden. Der Grenzwert für die Dehnung nach 28 Tagen liegt bei 1,5 mm/m. Die Längenmessung der Prismen erfolgt bei 20 °C [1]. Bisher wurde die Messung bei 70 °C durchgeführt. Hierbei lag der Grenzwert bei 2,0 mm/m nach 21 Tagen [7].

2.2.2 Langzeitprüfverfahren (Betonprüfungen)

In Deutschland wurden in den vergangenen Jahren umfangreiche Untersuchungen mit dem 40 °C-Nebelkammerverfahren durchgeführt. Dieses Verfahren hat Eingang in die deutsche Alkali-Richtlinie [8] gefunden und entspricht in etwa dem RILEM-Verfahren AAR-3 [9]. Nachteil des Verfahrens ist die lange Dauer von neun Monaten. Inzwischen wird zusätzlich der international häufig angewendete 60-°C-Betonversuch eingesetzt, mit dem eine Beurteilung der Gesteinskörnung bereits nach drei Monaten möglich ist. Bei beiden Verfahren kann die vorhandene Körnung im Lieferzustand verwendet werden.

a) 40-°C-Nebelkammerlagerung

Die Prüfung der Fraktionen 2/16 mm bzw. 2/22 mm erfolgt an drei Betonbalken (10 cm x 10 cm x 50 cm) und einem Würfel (30 cm), die neun Monate bei 40 °C und rd. 100 % r. f. in einer Nebelkammer gelagert werden. Die Gesteinskörnung gilt als unbedenklich, wenn die Dehnung der Balken 0,6 mm/m nicht überschreitet und die maximale Rissweite des Würfels unter 0,2 mm liegt. Es ist zu berücksichtigen, dass in der Dehnung die Temperaturdehnung und die Feuchtedehnung enthalten sind.

b) 60-°C-Betonversuch

Der 60-°C-Betonversuch wurde in Anlehnung an das Verfahren der französischen Norm NF P 18-454 [10] und das RILEM-Verfahren AAR-4 [11] festgelegt. Mit der groben Fraktion 2/16 mm bzw. 2/22 mm der Gesteinskörnung werden drei Betonprismen mit den Abmessungen 7,5 cm x 7,5 cm x 28 cm hergestellt, die nach dem Ausschalen bei 60 °C über Wasser in dicht verschlossenen Behältern in einer Prüftruhe gelagert werden. Die Länge der Prismen wird nach 0, 4, 8, 12, 16 und 20 Wochen nach Herstellung der Probekörper bei 20 °C gemessen und hieraus die Dehnung ermittelt. In Anlehnung an das RILEM-Verfahren wird der Grenzwert voraussichtlich bei 0,3 mm/m nach zwölf Wochen liegen.

2.3 Performance-Prüfungen

Ist eine Gesteinskörnung gemäß Alkali-Richtlinie als bedenklich (E III) eingestuft, so wird in Abhängigkeit von der Feuchtigkeitsklasse des Bauteils und dem Zementgehalt des Betons der Austausch der Gesteinskörnung oder der Einsatz von Zementen mit einem niedrigen wirksamen Alkaligehalt (NA) als Maßnahme gefordert. Um Gesteinskörnungen oder Zemente nicht unnötigerweise von der Verwendung auszuschließen und ggf. auch eine Alkalizufuhr von außen zu simulieren, sind Performance-Prüfungen unerlässlich. Das Performance-Verfahren soll Auskunft geben, ob eine vorgesehene Betonzusammensetzung insbesondere mit vorgegebener Gesteinskörnung und vorgegebenem Zement für eine bestimmte Feuchtigkeitsklasse eingesetzt werden kann. In Deutschland werden hierfür zzt. der 60-°C-Betonversuch und das Verfahren der Klimawechsellagerung [3] weiterentwickelt. Die Verfahren sollen in einem zukünftigen Teil 4 der Alkali-Richtlinie aufgenommen werden.

2.3.1 60-°C-Betonversuch ohne Alkalizufuhr

Der 60-°C-Betonversuch (siehe Kapitel 2.2.2) kann ebenfalls als Performance-Prüfverfahren verwendet werden. Hierfür gilt zzt. in Anlehnung an [12] ein Grenzwert von 0,2 mm/m nach zwölf Wochen.

2.3.2 60-°C-Betonversuch mit Alkalizufuhr

Mit dem 60-°C-Betonversuch als Basis können außerdem Betone für Fahrbahndecken mit der Lagerung nach Tafel 1 mit einer Alkalizufuhr von außen (3 %ige oder 10 %ige NaCl-Lösung) geprüft

This method was included in the German Alkali Guidelines [8] and corresponds approximately to the RILEM AAR-3 method [9]. The disadvantage of this method is its long duration of nine months. The 60 °C concrete prism test that is frequently used internationally and that can assess the aggregate after only three months is now also being used. With both methods it is possible to use the aggregate as delivered.

a) 40 °C fog chamber storage

The 2/16 mm or 2/22 mm fraction is tested using three concrete prisms (10 cm x 10 cm x 50 cm) and one cube (30 cm), which are stored in a fog chamber for nine months at 40 °C and about 100 % r.h. The aggregate can be classified as non-reactive if the expansion of the prisms does not exceed 0.6 mm/m and the maximum crack width in the cube is less than 0.2 mm. It should be borne in mind that the expansion includes the temperature expansion and the moisture expansion.

b) 60 °C concrete prism test

The 60 °C concrete prism test was defined on the basis of the procedures in the French standard NF P 18-454 [10] and the RILEM AAR-4 method [11]. The 2/16 mm or 2/22 mm coarse fraction of the aggregate is used to produce three 7.5 cm x 7.5 cm x 28 cm prisms, which, after removal from the mould, are stored at 60 °C over water in tightly sealed containers in a test reactor. The expansion is determined by measuring the lengths of the prisms at 20 °C at 0, 4, 8, 12, 16 and 20 weeks after production of the test specimens. Based on the RILEM method the limit value is provisionally set at 0.3 mm/m after twelve weeks.

2.3 Performance testing

If an aggregate is classified as reactive (E III) in accordance with the German Alkali Guidelines then, depending on the moisture class of the structural component and the cement content of the concrete, the aggregate has to be replaced or cements with a low effective alkali content (low-alkali cements) have to be used. Performance tests are essential if aggregates or cements are not to be unnecessarily excluded from use and also, if necessary, for simulating an external supply of alkalis. The performance method should provide information about whether an intended concrete composition with a particular aggregate and particular cement can be used for a specific moisture class. The 60 °C concrete prism test and the cyclic climate storage [3] are currently being refined in Germany for this purpose. These methods are to be included in a future Part 4 of the German Alkali Guidelines.

2.3.1 60 °C concrete prism test without alkali supply

The 60 °C concrete prism test (see Section 2.2.2) can also be used as a performance test. In this case a limit value of 0.2 mm/m after twelve weeks based on [12] applies at present.

2.3.2 60 °C concrete prism test with alkali supply

Using the 60 °C concrete prism test as the basis it is also possible to test concretes for pavements using the storage system shown in Table 1 with external supply of alkalis (3 % or 10 % NaCl solution). In this test the amount of expansion is affected not only by the external supply of alkalis but also by the modified preliminary storage and the drying phase that differ from the original 60 °C concrete prism test described in Section 2.2.2 b). If concretes for air-fields are being investigated then a solution based on potassium acetate or formate is used instead of a NaCl solution. With this method it is important that the concrete has sufficient time to form a dense microstructure (at least seven days under moist conditions and 14 days at 20 °C/ 65 % r.h.) before it is exposed to attack by a de-icing agent.

2.3.3 Cyclic climate storage

After sealed storage up to the 7th day, three prisms (10 cm x 10 cm x 40 cm) are exposed to at least six cycles in the climate simulation chamber. One cycle of the cyclic climate storage consists of a 4-day drying phase at 60 °C and < 10 % r.h., a 14-day moistening phase

Tafel 1: Lagerung bei der Performance-Prüfung mit Alkalizufuhr von außen
 Table 1: Storage during the performance test with external alkali supply

	Lagerungsdauer Duration of storage	Klima Climatic conditions
Vorlagerung: Preliminary storage: 28 d	1 d	in der Schalung in the mould
	6 d	20 °C und/and 100 % r.F./r.h.
	14 d	20 °C und/and 65 % r. F./r.h.
	6 d	60 °C und/and 100 % r.F./r.h.
	1 d	20 °C und/and 100 % r.F./r.h.
Wechselagerung: Alternating storage: Turnus 14 d 14 d rotation 10 Wiederholungen 10 repetitions	5 d	60 °C im Trockenschrank in drying cabinet
	2 d	20 °C eingetaucht in Prüflösung immersed in test solution
	6 d	60 °C und/and 100 % r.F./r.h.
	1 d	20 °C und/and 100 % r.F./r.h.

werden. Bei dieser Prüfung haben neben der Alkalizufuhr im Vergleich zu dem ursprünglichen 60-°C-Betonversuch nach Abschnitt 2.2.2 b) auch die veränderte Vorlagerung und die Trocknungsphase einen Einfluss auf die Höhe der Dehnungen. Werden Betone für Flugplätze untersucht, wird anstelle einer NaCl-Lösung eine Lösung auf Kaliumacetat- oder Formiat-Basis eingesetzt. Wichtig ist bei diesem Verfahren, dass der Beton, bevor er einer Taumittel-Beaufschlagung ausgesetzt wird, ausreichend Zeit hat, ein dichtes Gefüge auszubilden (mindestens sieben Tage feucht und 14 Tage bei 20 °C/65 % r. F.).

2.3.3 Klimawechselagerung

Nach der konservierten Lagerung bis zum 7. Tag werden drei Balken (10 cm x 10 cm x 40 cm) für mindestens sechs Zyklen in der Klimasimulationskammer beansprucht. Ein Zyklus der Klimawechselagerung besteht aus einer 4-tägigen Trocknungsphase bei 60 °C und < 10 % r.F., einer 14-tägigen Befeuchtungsphase durch Nebel bei 45 °C und einer 3-tägigen Frost-Tau-Wechselphase mit Temperaturen zwischen -20 °C und +20 °C und unter Verwendung einer aufstehenden Taumittellösung. Als Grenzwert wurde 0,5 mm/m nach mindestens sechs Wechselagerungszyklen (18 Wochen) bei der Einwirkung von Taumitteln festgelegt. Bei der Verwendung von Wasser liegt der Grenzwert bei 0,4 mm/m [3].

2.4 Außenlagerung

Um die Grenzwerte für AKR-Prüfverfahren festzusetzen, ist eine langfristige Außenlagerung unerlässlich. Auf dem Dach des Forschungsinstituts werden seit über 30 Jahren Auslagerungsversuche durchgeführt. Diese Außenlagerung gibt gute Hinweise, inwieweit ein Prüfverfahren geeignet ist. Anhand der Außenlagerung wurde festgestellt, dass mit der 40-°C-Nebelkammerlagerung Gesteinskörnungen, die in der Praxis zu Schäden führen, erkannt werden können (40-°C-Nebelkammerlagerung als Gesteinskörnungsprüfung), die 40-°C-Nebelkammerlagerung aber als Performance-Verfahren nicht geeignet ist [13, 15]. Für die Außenlagerung werden zwei Balken (10 cm x 10 cm x 50 cm) und ein Würfel (30 cm) verwendet (Bild 1).

2.5 Untersuchungen von Bauwerken

Neben der gezielten Außenlagerung, die belastbare, detaillierte Erkenntnisse bringt, da die Ausgangsstoffe und die Betonzusammensetzung genau bekannt sind, ist das Verhalten von Bauwerken eine wichtige Quelle für die Beurteilung eines Prüfverfahrens. Als Beispiel werden in Bild 2 verschiedene Lose (Alter zwischen 10 und 14 Jahren – Die geschädigten Lose hatten bei Feststellung der Schäden ein Alter von 10 Jahren) von zwei Autobahnen dargestellt, die alle mit einer reaktiven Gesteinskörnung (Grauwacke aus dem Sauerland), jedoch mit unterschiedlichen Zementen hergestellt wurden. Das Bild enthält den Alkali-Gehalt (Na₂O-Äquivalent) der verschiedenen verwendeten Zemente. Es bestätigt sich, dass

by fog at 45 °C and a 3-day alternating freeze-thaw phase with temperatures between -20 °C and +20 °C while immersed in a de-icing agent solution. The limit value has been set at 0.5 mm/m after at least six storage cycles (18 weeks) with exposure to de-icing agents. The limit value is 0.4 mm/m if water is used [3].

2.4 Outdoor storage

Long-term outdoor storage is essential in order to establish the limit values for ASR test methods. Outdoor storage tests have been carried out on the roof of the Research Institute for over 30 years. This outdoor storage provides a good indication

of the suitability of a test method. By using the outdoor storage it was established that aggregates that in practice lead to damage can be detected with the 40 °C fog chamber storage (as an aggregate test) but that the 40 °C fog chamber storage is not suitable as a performance test [13, 15]. Two prisms (10 cm x 10 cm x 50 cm) and one cube (30 cm) are used for the outdoor storage (Fig. 1).

2.5 Examination of structures

In addition to the carefully controlled outdoor storage, which provides dependable, detailed findings because the starting materials and the concrete composition are accurately known, the behaviour of structures is also an important source of information for assessing a test method. As an example, Fig. 2 shows different sections (ages between 10 and 14 years – the damaged sections were 10 years old when the damage was detected) from two concrete roads that were all produced with a reactive aggregate (greywacke from the Sauerland) but with different cements. The diagram shows the alkali contents (Na₂O equivalents) of the different cements used. It confirms that the alkali content stipulated in Germany for pavement cements of, for example, Na₂O equivalent ≤ 0.80 mass % for Portland cements (CEM I) would not lead to damage with this reactive aggregate.

3 Investigations

Different starting materials and concrete compositions were used for comparing different test methods and for the comparison be-



Bild 1: Balken und Würfel im Außenlager des Forschungsinstitutes in Düsseldorf

Figure 1: Prisms and cubes at the outdoor exposure site at the Research Institute in Düsseldorf

der in Deutschland festgelegte Alkaligehalt für Fahrbahndecken- zemente von z.B. Na_2O -Äquivalent $\leq 0,80$ M.-% für Portlandze- mente (CEM I) mit dieser reaktiven Gesteinskörnung nicht zu Schäden führte.

3 Untersuchungen

Für den Vergleich verschiedener Prüfverfahren und den Vergleich zwischen Prüfverfahren und Außenlagerung bzw. dem Verhalten von Bauwerken wurden unterschiedliche Ausgangsstoffe und Betonzusammensetzungen verwendet. Unter anderem wurden folgende grobe Gesteinskörnungen eingesetzt:

- Splitt des Oberrheins
- Grauwacke
- Quarzporphyr
- Kies mit Quarzporphyr
- Rheinkies (Düsseldorf)

Als feine Gesteinskörnung wurde ein Rheinsand (Düsseldorf) verwendet. Als Zemente wurden eingesetzt:

- Portlandzemente mit einem Alkaligehalt zwischen 0,6 und 1,3 M.-% (Na_2O -Äquivalent)
- Portlandkompositzemente CEM II/B-S und CEM II/B-M (S-LL)

Der Zementgehalt der Betone lag zwischen 300 kg/m^3 und 500 kg/m^3 .

Die eingesetzten Prüfverfahren sind in Abschnitt 2 beschrieben.

4 Ergebnisse

4.1 Gesteinskörnungsprüfungen

4.1.1 Schnellprüfung (Mörtelprüfung)

Verschiedene Fraktionen von 16 unterschiedlichen Gesteinskörnungen wurden mit dem LMPA-Mörtelschnelltest (Messung bei 70°C) und dem DAFStb-Mörtelschnelltest untersucht. Die Dehnungen der Mörtelprismen zum Beurteilungszeitpunkt des jeweiligen Verfahrens sind in den Bildern 3 und 4 zusammengefasst. Aus den Untersuchungen kann zwar keine strenge Korrelation abgeleitet werden, es ergibt sich aber bei beiden Prüfverfahren mit Ausnahme von drei Fällen (s. Bild 3) dieselbe Einstufung hinsichtlich der Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnung. Der DAFStb-Mörtelschnelltest ist tendenziell etwas schärfer als der LMPA-Mörtelschnelltest.

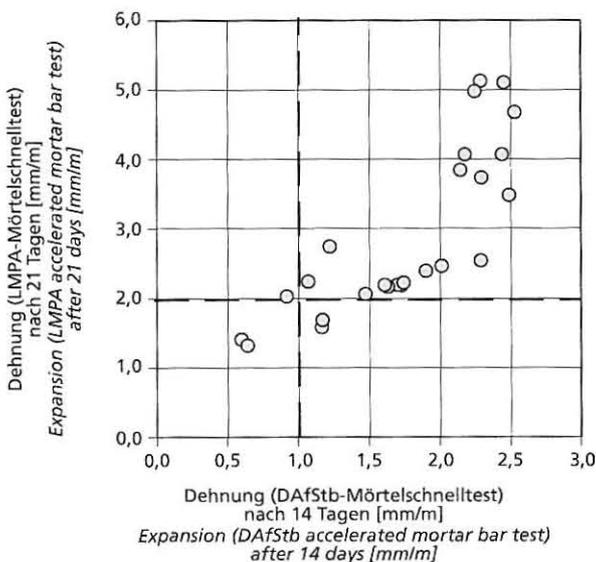


Bild 3: Dehnungen von Mörtelprismen mit verschiedenen Gesteinskörnungen im LMPA- und DAFStb-Mörtelschnelltest
Figure 3: Expansion of mortar bars made with various aggregates in the LMPA and DAFStb accelerated mortar bar tests

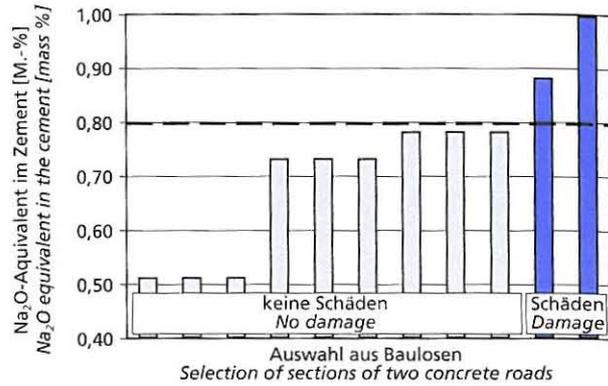


Bild 2: Verschiedene 10 bis 14 Jahre alte Lose von zwei Autobahnen mit und ohne AKR-Schäden. Beginn der Schädigung nach zehn Jahren.
Figure 2: Various 10- to 14-year-old sections of two concrete roads with and without ASR damage. The damage started after ten years.

tween test methods and outdoor storage or the behaviour of structures. The following coarse aggregates, among others, were used:

- crushed Upper Rhine gravel
- greywacke
- rhyolite
- gravel with rhyolite
- Rhine gravel (Düsseldorf)

A Rhine sand (Düsseldorf) was used as the fine aggregate. The cements used were:

- Portland cements with alkali contents between 0.6 and 1.3 mass % (Na_2O equivalent)
- CEM II/B-S and CEM II/B-M (S-LL) Portland composite cements

The cement content of the concrete lay between 300 kg/m^3 and 500 kg/m^3 .

The test methods used are described in Section 2.

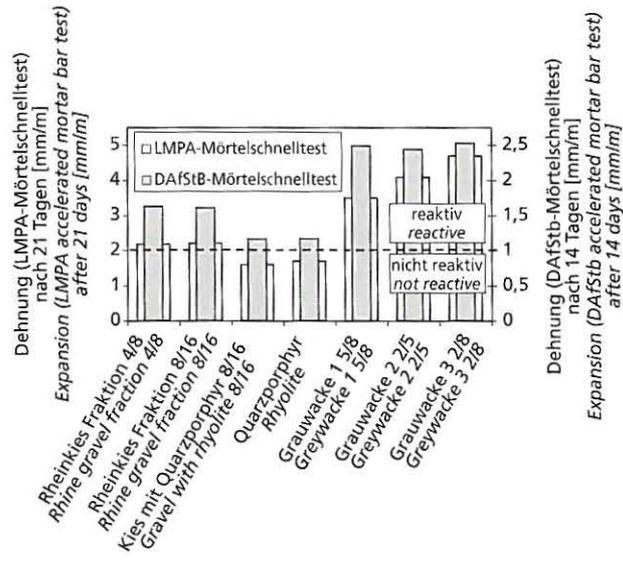


Bild 4: Dehnungen von Mörtelprismen mit einer Auswahl von Gesteinskörnungen zum Prüfzeitpunkt im LMPA- und DAFStb-Mörtelschnelltest
Figure 4: Expansion of mortar bar made with a selection of aggregates at the time of testing in the LMPA and DAFStb accelerated mortar bar tests

4.1.2 Langzeitprüfung (Betonprüfung)

In Bild 5 sind die Dehnung und die Rissentwicklung von Betonen mit sieben verschiedenen Gesteinskörnungen, die nach Teil 3 der Alkali-Richtlinie in der 40-°C-Nebelkammer geprüft wurden, dargestellt. Drei Gesteinskörnungen sind als reaktiv einzustufen, da die Grenzwerte für die Dehnung und/oder die Rissweite überschritten wurden. Die Pfeile im Bild zeigen, zu welchem Zeitpunkt an einem Würfel Risse mit Rissweiten $\geq 0,2$ mm/m aufgetreten sind.

Fünf der sieben Gesteinskörnungen (Grauwacke 1 und 3 wurden nicht untersucht) wurden mit der gleichen Betonzusammensetzung zusätzlich mit dem 60-°C-Betonversuch geprüft (Bild 6). Er liefert die gleiche Aussage nach drei Monaten hinsichtlich der Alkaliempfindlichkeit wie die 40-°C-Nebelkammerlagerung nach neun Monaten.

Ein Vergleich der Ergebnisse des DAfStb-Mörtelschnelltests (Bild 4) mit denen der Untersuchung in der 40-°C-Nebelkammer (Bild 5) zeigt, dass Gesteinskörnungen, die den Schnelltest mit Dehnungen zwischen 1,0 mm/m und 2,0 mm/m nicht bestehen, dennoch den Betonversuch bestehen können. Der DAfStb-Mörtelschnelltest, der mit zerkleinerten Gesteinskörnungen durchgeführt wird, ist schärfer als die Prüfung der Gesteinskörnung in ihrem Ausgangszustand in einem Betonversuch.

Die Bilder 7 und 8 zeigen die Ergebnisse von Untersuchungen, die im Rahmen des europäischen PARTNER-Projekts [14] mit sechs verschiedenen europäischen Gesteinskörnungen durchgeführt wurden. Die Gesteinskörnungen wurden mit Ausnahme des Zements (CEM I 42,5 R anstelle eines CEM I 32,5 R) gemäß Teil 3 der Alkali-Richtlinie [8] und mit dem RILEM-Verfahren AAR-4 [11] geprüft, auf dessen Grundlage der 60-°C-Betonversuch in Deutschland entwickelt wurde. Obwohl sich die Betonzusammensetzungen zwischen RILEM AAR-4 (Zementgehalt 440 kg/m^3 , $w/z = 0,50$) und Alkali-Richtlinie (Zementgehalt 400 kg/m^3 , $w/z = 0,45$) geringfügig unterscheiden, liefern beide Verfahren übereinstimmende Beurteilungen der Alkaliempfindlichkeit der Gesteinskörnungen. Beim Versuch mit der 40-°C-Nebelkammerlagerung liegt das Ergebnis der Gesteinskörnung N5 im Grenzbereich. Mit der Methode RILEM AAR-4 wird sie hingegen eindeutig als reaktiv identifiziert.

4.1.3 Außenlager

Die Prüfung der Gesteinskörnung in der 40-°C-Nebelkammer nach Teil 3 (Bild 9a) wurde im Forschungsinstitut der Zement-

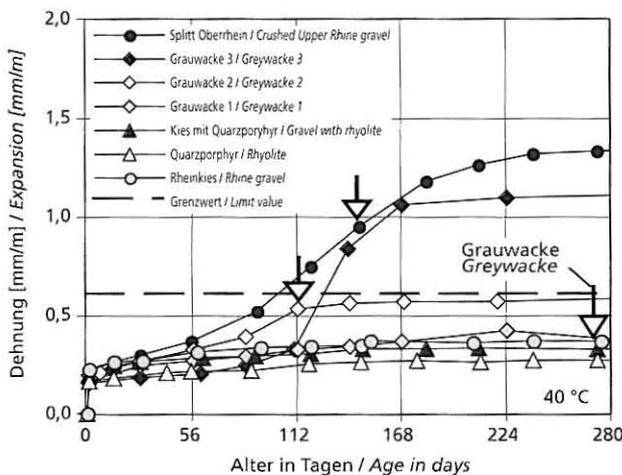


Bild 5: Dehnung und Rissentwicklung $\geq 0,2$ mm (siehe Pfeile) von Betonen mit verschiedenen Gesteinskörnungen in der 40-°C-Nebelkammer, $c = 400 \text{ kg/m}^3$, w/z -Wert = 0,45, CEM I 32,5 R mit Na_2O -Äqu. = 1,3 M.-%

Figure 5: Expansion and crack development ≥ 0.2 mm (see arrows) of concretes made with various aggregates in the 40 °C fog chamber, $c = 400 \text{ kg/m}^3$, w/c ratio = 0.45, CEM I 32,5 R cement with Na_2O equiv. = 1.3 mass %

4 Results

4.1 Aggregate assessment

4.1.1 Accelerated mortar bar test

Various fractions of 16 different aggregates were investigated with the LMPA accelerated mortar bar test (measurement at 70 °C) and the DAfStb accelerated mortar bar test. The expansions of the mortar bars at the assessment times of the respective methods are summarized in Figs. 3 and 4. It is not in fact possible to derive any strict correlation from the investigations but, with the exception of three cases (see Fig. 3), the two test methods led to the same classification with respect to the alkali reactivity of the aggregate. The DAfStb accelerated mortar bar test tended to be somewhat more severe than the LMPA accelerated mortar bar test.

4.1.2 Long-term testing (concrete testing)

The expansion and crack development of concretes made with seven different aggregates that had been tested in the 40 °C fog chamber in accordance with Part 3 of the Alkali Guidelines are shown in Fig. 5. Three aggregates are classified as reactive because the limit values for the expansion and/or the crack width were exceeded. The arrows in the diagram show the times at which cracks with widths ≥ 0.2 mm appeared in a cube.

Five of the seven aggregates (greywackes 1 and 3 were not investigated) were also tested with the 60 °C concrete test using the same concrete composition (Fig. 6). After three months it provided the same information with respect to alkali reactivity as the 40 °C fog chamber storage did after nine months.

A comparison of the results of the DAfStb accelerated mortar bar test (Fig. 4) with those of the investigations in the 40 °C fog chamber (Fig. 5) shows that aggregates which have expansions between 1.0 mm/m and 2.0 mm/m in the accelerated mortar bar test can still pass the concrete prism test. The DAfStb accelerated mortar bar test, which is carried out with comminuted aggregates, is more severe than the test on the aggregate in its original state in a concrete test.

Figs. 7 and 8 show the results of investigations that were carried out as part of the European PARTNER project [14] with six different European aggregates. The aggregates were tested in accordance with Part 3 of the Alkali Guidelines [8], with the exception of the cement (CEM I 42,5 R instead of CEM I 32,5 R), and by the RILEM AAR-4 [11] method, which formed the basis for the development of the 60 °C concrete test in Germany. Although the compositions differ

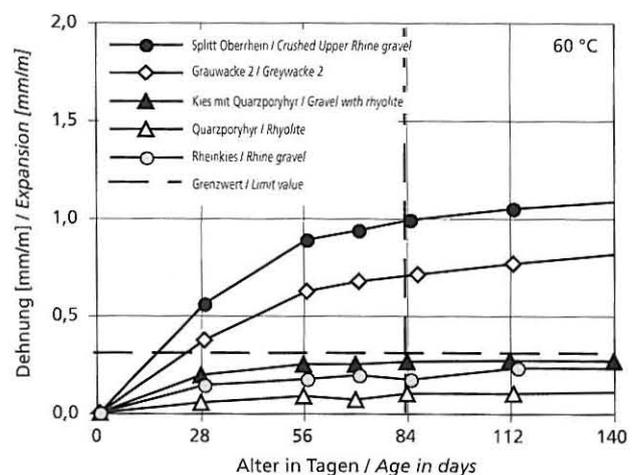


Bild 6: Dehnung von Betonen mit verschiedenen Gesteinskörnungen (ohne Grauwacke 1 und 3) im 60-°C-Betonversuch, $c = 400 \text{ kg/m}^3$, w/z -Wert = 0,45, CEM I 32,5 R mit Na_2O -Äqu. = 1,3 M.-%

Figure 6: Expansion of concretes made with various aggregates (without greywacke 1 and 3) in the 60 °C concrete prism test, $c = 400 \text{ kg/m}^3$, w/c ratio = 0.45, CEM I 32,5 R cement with Na_2O equiv. = 1.3 mass %

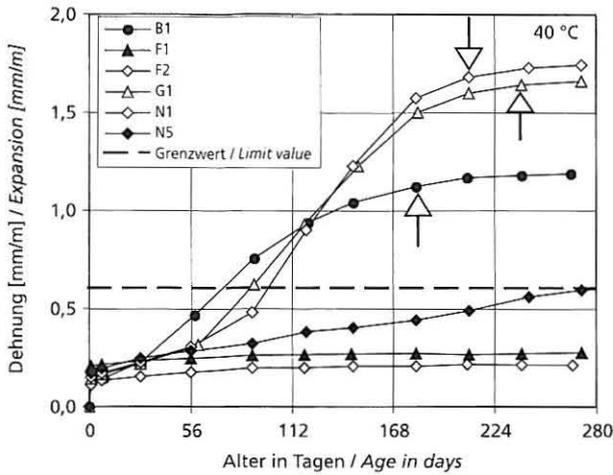


Bild 7: Dehnung (Grenzwert 0,6 mm/m) und Rissentwicklung $\geq 0,2$ mm (siehe Pfeile) von Betonen mit verschiedenen europäischen Gesteinskörnungen in der 40-°C-Nebelkammer, $z = 400 \text{ kg/m}^3$, w/z -Wert = 0,45, CEM I 42,5 R mit Na_2O -Äqu. = 1,3 M.-%
Figure 7: Expansion (limit value 0.6 mm/m) and crack development ≥ 0.2 mm (see arrows) of concretes made with various European aggregates in the 40 °C fog chamber, $c = 400 \text{ kg/m}^3$, w/c ratio = 0.45, CEM I 42,5 R cement with Na_2O equiv. = 1.3 mass %

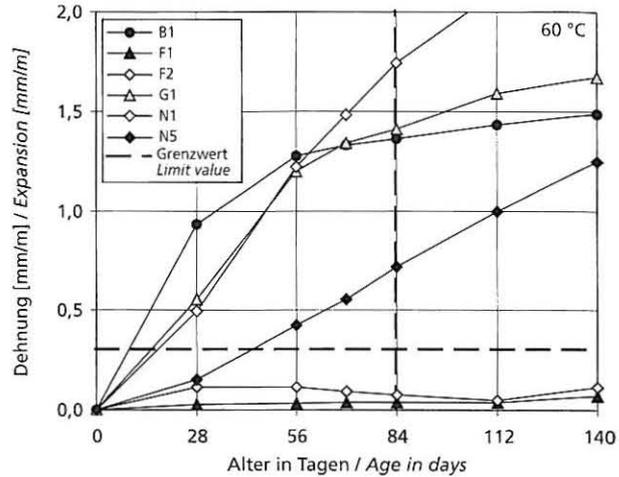


Bild 8: Dehnung (Grenzwert 0,3 mm/m) von Betonen mit verschiedenen europäischen Gesteinskörnungen im 60-°C-Betonversuch nach RILEM AAR-4 mit $z = 440 \text{ kg/m}^3$, w/z -Wert = 0,50, CEM I 42,5 R mit Na_2O -Äqu. = 1,3 M.-%
Figure 8: Expansion (limit value 0.3 mm/m) of concretes made with various European aggregates in the RILEM AAR-4 60 °C concrete prism test with $c = 440 \text{ kg/m}^3$, w/c ratio = 0.50, CEM I 42,5 R cement with Na_2O equiv. = 1.3 mass %

industrie mit der Außenlagerung (Bild 9b) von Probekörpern auf dem Dach des Instituts überprüft [15]. Die Gesteinskörnung wurden bis auf eine Gesteinskörnung durch den 40-°C-Nebelkammer-Versuch richtig eingestuft. Nur bei einer Gesteinskörnung – in Bild 9 nicht dargestellt – wurden am Würfel der Außenlagerung nur drei Risse $\geq 0,2$ mm festgestellt, die in der Nebelkammer nicht aufgetreten waren. An Dünnschliffen muss festgestellt werden, ob diese Risse infolge einer schädigenden AKR aufgetreten sind. An Bauwerken, die Betone mit dieser Gesteinskörnung enthielten, sind keinerlei Schäden aufgetreten.

4.2 Performance-Prüfung

4.2.1 Performance-Prüfung ohne Alkalizufuhr

In Frankreich [10] und der Schweiz [16] wird der 60-°C-Betonversuch als Performance-Verfahren angewendet. Umfangreiche

slightly between RILEM AAR-4 (cement content 440 kg/m^3 , $w/c = 0.50$) and the German Alkali Guidelines (cement content 400 kg/m^3 , $w/c = 0.45$) the two methods agree in their assessments of the alkali reactivity of the aggregates. In the test with the 40 °C fog chamber storage the result for aggregate N5 is borderline, but with the RILEM AAR-4 method it is clearly identified as reactive.

4.1.3 Outdoor storage

The testing of the aggregate in the 40 °C fog chamber as described in Section 3 (Fig. 9a) was checked at the Research Institute of the Cement Industry by outdoor storage (Fig. 9b) of the test specimens on the roof of the Institute [15]. With the exception of one the aggregates were correctly classified by the 40 °C fog chamber test. Only with one aggregate – not shown in Fig. 9 – just three cracks

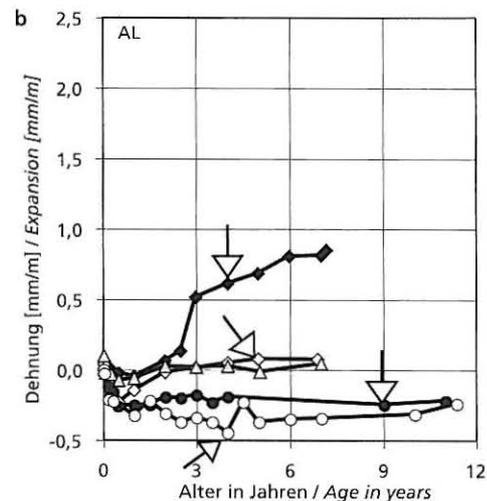
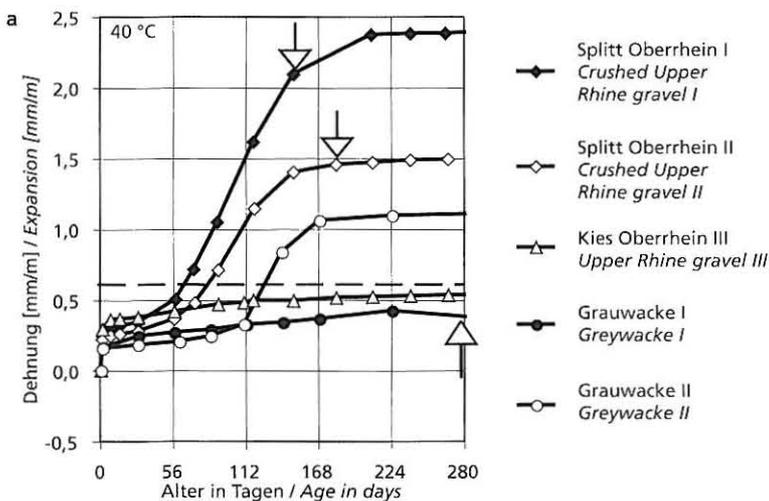


Bild 9: Dehnung (Grenzwert 0,6 mm/m) und Rissentwicklung $\geq 0,2$ mm (siehe Pfeile) von Betonen mit verschiedenen Gesteinskörnungen in der 40-°C-Nebelkammer (Bild 9a) und im Außenlager (AL) (Bild 9b), $z = 400 \text{ kg/m}^3$, w/z -Wert = 0,45, CEM I 32,5 R mit Na_2O -Äqu. = 1,3 M.-%
Figure 9: Expansion (limit value 0.6 mm/m) and crack development ≥ 0.2 mm (see arrows) of concretes made with various aggregates in the 40 °C fog chamber (Fig. 9a) and in the outdoor storage (AL) (Fig. 9b), $c = 400 \text{ kg/m}^3$, w/c ratio = 0.45, CEM I 32,5 R cement with Na_2O equiv. = 1.3 mass %

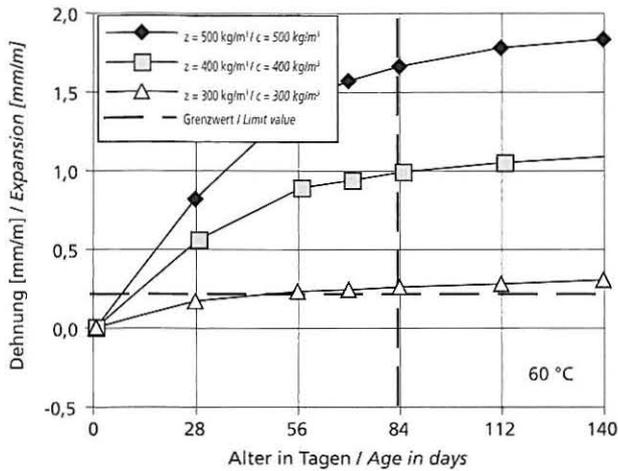


Bild 10: Dehnung von Betonen mit verschiedenen Zementgehalten im 60°C-Betonversuch mit 70 % Splitt Oberrhein, CEM I 32,5 R mit Na_2O -Äqu. = 1,3 M.-%, w/z-Wert = 0,45

Figure 10: Expansion of concretes with different cement contents in the 60 °C concrete prism test with 70% crushed Upper Rhine gravel chippings, CEM I 32,5 R cement with Na_2O equiv. = 1.3 mass %, w/c ratio = 0.45

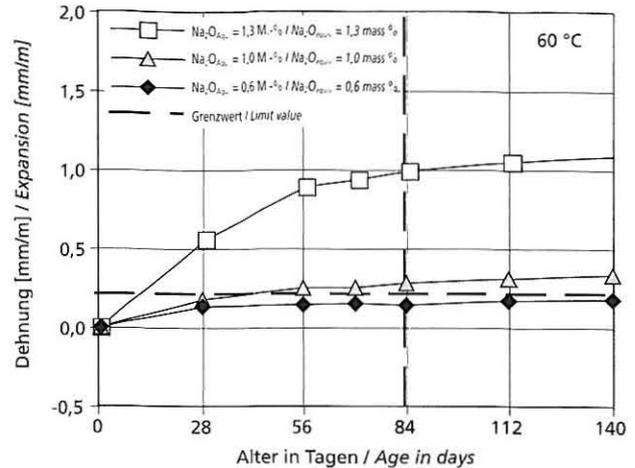


Bild 11: Dehnung von Betonen mit verschiedenen Alkaligehalten (Na_2O -Äqu.) der Portlandzemente im 60°C-Betonversuch mit 70 % Splitt Oberrhein, z = 400 kg/m³, w/z-Wert = 0,45

Figure 11: Expansion of concretes with different alkali contents (Na_2O equiv.) of the Portland cements in the 60 °C concrete prism test with 70% crushed Upper Rhine gravel, c = 400 kg/m³, w/c ratio = 0.45

Untersuchungen zu diesem Performance-Prüfverfahren zur Beurteilung von Betonzusammensetzungen in Deutschland wurden im Rahmen eines AiF-Forschungsvorhabens durchgeführt. Als Grenzwert wird bisher 0,2 mm/m (gegenüber 0,3 mm/m bei der Gesteinskörnungsprüfung) vorgeschlagen. Bild 10 zeigt die Abhängigkeit der Dehnung eines Betons mit einer reaktiven Gesteinskörnung von dem Zementgehalt.

Auch der Einfluss des wirksamen Alkaligehaltes des verwendeten Zements lässt sich eindeutig aus den Ergebnissen des Prüfverfahrens ableiten. Mit einem NA-Zement bleibt die Dehnung des Betons mit reaktiven Gesteinskörnungen auch bei einem Zementgehalt von 400 kg/m³ unter dem Grenzwert von 0,2 mm/m (Bild 11).

Die Verwendung eines CEM II/B-S bzw. eines CEM II/B-M (S-LL) führte zu ebenso guten Ergebnissen wie der NA-Portlandzement (Bild 12). Die verwendete reaktive Gesteinskörnung – Splitt des Oberrheins – kann mit einem CEM I-NA oder den

≥ 0.2 mm were found in the cube with outdoor storage that did not occur in the fog chamber. Thin sections will have to be used to determine whether these cracks have occurred as the result of a deleterious ASR. No damage has occurred in structures that contain concretes made with this aggregate.

4.2 Performance testing

4.2.1 Performance testing without external supply of alkalis

The 60 °C concrete prism test is used in France [10] and Switzerland [16] as a performance test method. Extensive investigations into this performance test method for assessing concrete compositions have been carried out in Germany as part of an AiF research project. So far a limit value of 0.2 mm/m has been recommended (compared with 0.3 mm/m for the aggregate test). Fig. 10 shows how the expansion of concrete made with a reactive aggregate depends on the cement content.

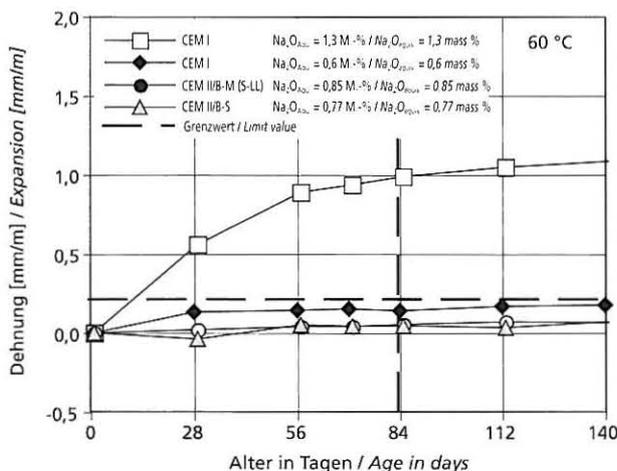


Bild 12: Dehnung von Betonen mit verschiedenen Zementen und mit unterschiedlichen Gesamtalkaligehalten (Na_2O -Äqu.) im 60°C-Betonversuch mit 70 % Splitt Oberrhein, z = 400 kg/m³, w/z-Wert = 0,45

Figure 12: Expansion of concretes made different cements and with different total alkali contents (Na_2O equiv.) in the 60 °C concrete prism test with 70% crushed Upper Rhine gravel, c = 400 kg/m³, w/c ratio = 0.45

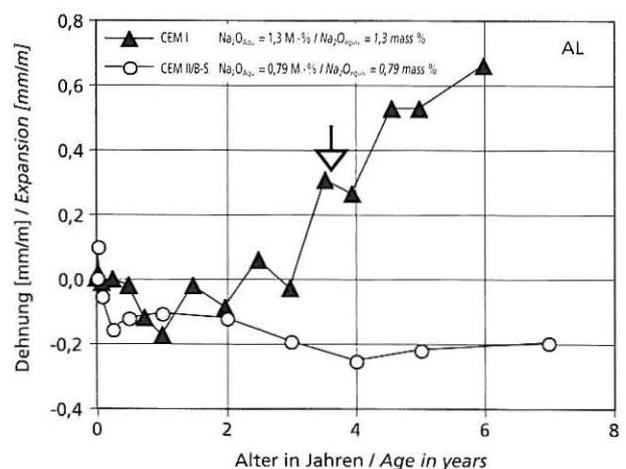


Bild 13: Dehnung und Rissentwicklung $\geq 0,2$ mm (siehe Pfeil) von Betonen mit verschiedenen Zementen im Außenlager mit 70 % Splitt Oberrhein. CEM II/B-S 32,5 R: z = 400 kg/m³, w/z-Wert = 0,45. CEM I 32,5 R: z = 500 kg/m³, w/z-Wert = 0,45

Figure 13: Expansion of concretes made different cements in the outdoor exposure site with 70% crushed Upper Rhine gravel. CEM II/B-S 32,5 R cement: c = 400 kg/m³, w/c ratio = 0.45. CEM I 32,5 R cement: c = 500 kg/m³, w/c ratio = 0.45

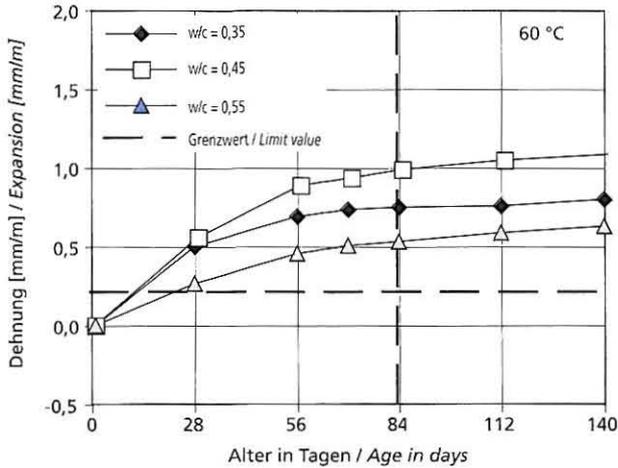


Bild 14: Dehnung von Betonen mit verschiedenen w/z-Werten im 60-°C-Betonversuch mit 70 % Splitt Oberrhein, z = 400 kg/m³, CEM I 32,5 R mit Na₂O-Äqu. = 1,3 M.-%

Figure 14: Expansion of concretes with different w/c ratios in the 60 °C concrete prism test with 70 % crushed Upper Rhine gravel, c = 400 kg/m³, CEM I 32,5 R cement with Na₂O equiv. = 1.3 mass %

Zementen CEM II/B-S oder CEM II/B-M (S-LL) bedenkenlos z.B. für Beton in feuchter Umgebung eingesetzt werden. Das bestätigen die Ergebnisse eines vergleichbaren Betons, der mit einem CEM II/B-S hergestellt wurde und seit sieben Jahren im Außenlager lagert (Bild 13). Bisher sind keine größeren Dehnungen oder Risse aufgetreten. Der Vergleichsbeton, der ebenfalls mit reaktivem Kies-Edelsplitt vom Oberrhein aber mit 500 kg/m³ Prüfzement (Na₂O-Äquivalent 1,29 M.-%) hergestellt wurde, zeigt erwartungsgemäß große Dehnungen und Risse ≥ 0,2 mm im Außenlager.

Auch der Einfluss des w/z-Werts wird durch den 60-°C-Betonversuch wiedergegeben (Bild 14). Mit abnehmendem w/z-Wert steigt die Alkalikonzentration in der Porenlösung an. Gleichzeitig nimmt die Dichte des Zementmörtels zu. Diese beiden gegenläufigen Tendenzen führen dazu, dass bei einem w/z-Wert von 0,45 ein Pessimum auftritt.

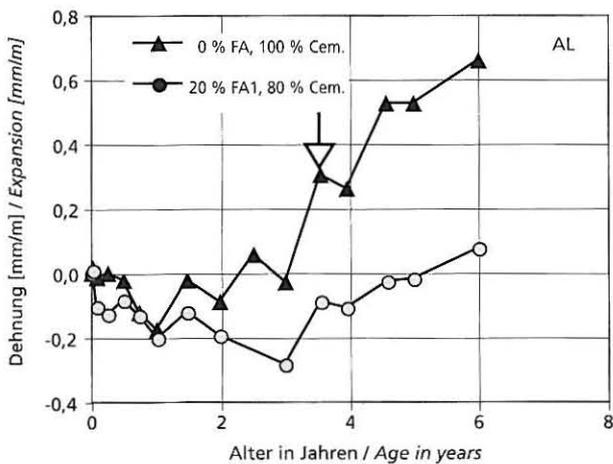


Bild 16: Dehnung und Rissentwicklung ≥ 0,2 mm (siehe Pfeil) von Betonen mit und ohne Flugasche im Außenlager mit 70 % Splitt Oberrhein, CEM I 32,5 R mit Na₂O-Äqu. = 1,3 M.-%, w/(z+f) = 0,45, z + f = 500 kg/m³

Figure 16: Expansion of concretes with and without fly ash in the outdoor exposure site with 70 % crushed Upper Rhine gravel, CEM I 32,5 R cement with Na₂O equiv. = 1.3 wt.%, w/(c+f) = 0.45, c + f = 500 kg/m³

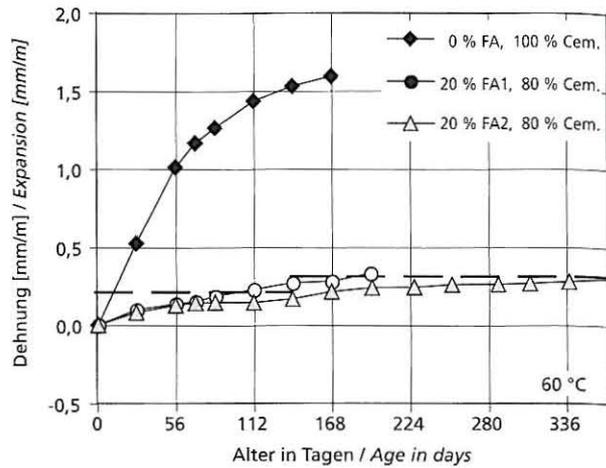


Bild 15: Dehnung von Betonen mit und ohne Flugasche im 60-°C-Betonversuch mit 70 % Splitt Oberrhein, CEM I 32,5 R mit Na₂O-Äqu. = 1,3 M.-%, w/(z+f) = 0,55, z + f = 500 kg/m³

Figure 15: Expansion of concretes with and without fly ash in the 60 °C concrete prism test with 70 % crushed Upper Rhine gravel, CEM I 32,5 R cement with Na₂O equiv. = 1.3 mass %, w/(c+f) = 0.55, c + f = 500 kg/m³

The influence of the effective alkali content of the cement used can be deduced clearly from the results of the test method. With a low-alkali cement the expansion of concrete made with reactive aggregates remains below the limit value of 0.2 mm/m (Fig. 11), even for a cement content of 400 kg/m³.

The use of a CEM II/B-S or a CEM II/B-M (S-LL) cement led to results that were equally as good as those with the low-alkali Portland cement (Fig. 12). The reactive aggregate used – crushed Upper Rhine gravel – can be used with a CEM I-NA (low alkali) cement or with CEM II/B-S or CEM II/B-M (S-LL) cement, e.g. for concrete in a moist environment, without causing any damage. This is supported by the results with a comparable concrete that had been produced with a CEM II/B-S cement and has been stored at the outdoor exposure site for seven years (Fig. 13). So far no major expansion or cracking has occurred. As expected, the reference concrete, which was also pro-

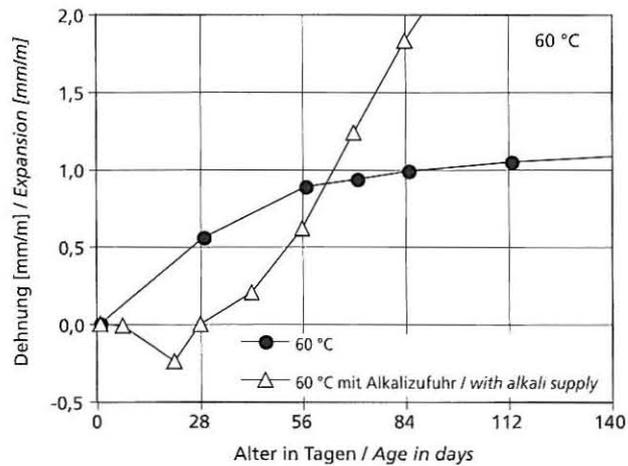


Bild 17: Dehnung eines Betons im 60-°C-Betonversuch (Gesteinskörnungsprüfung) und in der Performance-Prüfung bei 60 °C mit Alkalizufuhr (10 % NaCl-Lösung), 70 % Splitt Oberrhein, z = 400 kg/m³, w/z-Wert = 0,45, CEM I 32,5 R mit Na₂O-Äqu. = 1,3 M.-%

Figure 17: Expansion of a concrete in the 60 °C concrete prism test (aggregate test) and the performance test at 60 °C with external supply of alkalis (10 % NaCl solution), 70 % crushed Upper Rhine gravel, c = 400 kg/m³, w/c ratio = 0.45, CEM I 32,5 R cement with Na₂O equiv. = 1.3 mass %

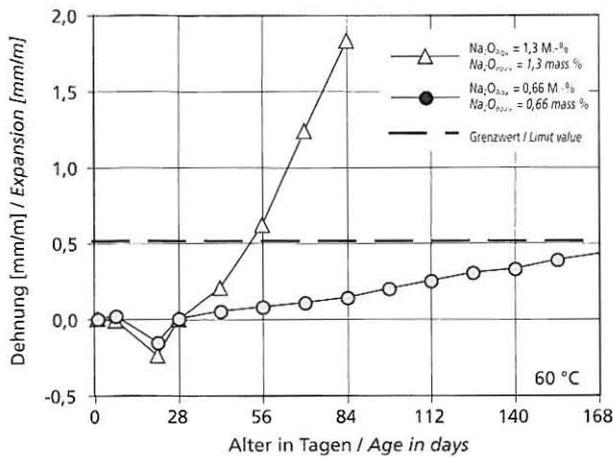


Bild 18: Dehnung von Betonen mit verschiedenen Zementen im 60-°C-Betonversuch (Performance-Prüfung) mit Alkalizufuhr von außen (10 % NaCl-Lösung), 70 % Splitt Oberrhein. Na₂O-Äqu. = 1,3 M.-%: z = 400 kg/m³, w/z-Wert = 0,45. Na₂O-Äqu. = 0,66 M.-%: z = 385 kg/m³, w/z-Wert = 0,42
Figure 18: Expansion of concretes made with different cements in the 60 °C concrete prism test (performance test) with external supply of alkalis (10 % NaCl solution), 70 % crushed Upper Rhine gravel. Na₂O equiv. = 1.3 mass %, c = 400 kg/m³, w/c ratio = 0.45. Na₂O equiv. = 0.66 mass %, c = 385 kg/m³, w/c ratio = 0.42

Inwieweit Betone, die puzzolanische Zusatzstoffe oder Zemente mit puzzolanischen Hauptbestandteilen enthalten, mit diesem Verfahren geprüft werden können, wurde noch nicht hinreichend geklärt. In der Schweiz wird in diesem Fall die Prüfung auf ein Jahr bei gleichzeitiger Anhebung des Grenzwerts auf 0,3 mm/m verlängert [16]. Die Erhöhung des Grenzwerts ist wegen der längeren Prüfdauer und der damit verbundenen höheren Feuchtedehnung erforderlich. Bild 15 zeigt Untersuchungen mit jeweils 20 M.-% der Flugasche FA1 und der Flugasche FA2. Die Flugasche FA1 wies einen Alkaligehalt von 3,1 M.-% Na₂O-Äquivalent und die Flugasche FA2 einen Wert von 1,6 M.-% Na₂O-Äquivalent auf. Beide Flugaschen verminderten die Dehnung infolge einer AKR deutlich, die Flugasche FA2 etwas mehr als die Flugasche FA1. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob der 60-°C-Betonversuch zur Prüfung von Betonen mit Flugasche geeignet ist.

Die Dehnung des Betons mit Flugasche FA2 liegt nach einem Jahr unter dem Grenzwert von 0,3 mm/m und gilt als unbedenklich. Der Beton mit Flugasche FA1 überschreitet jedoch den Grenzwert innerhalb der Prüfdauer und ist als bedenklich einzustufen. Zwischenergebnisse von Versuchen im Außenlager mit zwei Betonen mit einer vergleichbaren Zusammensetzungen belegen die dehnungsvermindernde Wirkung von Flugasche (Bild 16). Ob die Zugabemenge von 20 M.-% Flugasche bei Zement mit einem hohen Alkaligehalt ausreicht, um eine schädigende AKR im Beton mit reaktiven dichten Gesteinskörnungen zu verhindern, kann derzeit noch nicht beantwortet werden. Nach sechs Jahren Außenlagerung deutet sich die Entwicklung einer schädigenden AKR durch einen leichten Anstieg der Dehnung seit dem 4. Jahr an. Möglicherweise wird durch die gewählte Dosierung von Flugasche eine schädigende AKR nur verzögert und nicht verhindert. Die Untersuchungen werden weitergeführt.

4.2.2 Performance-Prüfung mit Alkalizufuhr

Einige AKR-Schäden an Betonfahrbahndecken, die in letzter Zeit in Deutschland aufgetreten sind, lassen vermuten, dass eine Alkalizufuhr von außen eine schädigende AKR ggf. verstärken kann. Dies gilt insbesondere für Kalium- und Natriumacetate bzw. -formiate, die auf Flugplätzen als Auftaumittel verwendet werden. Aber auch Natriumchlorid, das auf Betonfahrbahndecken einge-

duziert mit reaktive, double-crushed, Upper Rhine gravel but with 500 kg/m³ of the test cement (Na₂O equivalent of 1.29 mass %), exhibited serious expansion and cracks ≥ 0.2 mm in the outdoor exposure site.

The influence of the w/c ratio is also reflected by the 60 °C concrete test (Fig. 14). The alkali concentration in the pore solution increases with decreasing w/c ratio, while at the same time there is an increase in the density of the cement mortar. These two opposing tendencies produce the worst situation at a w/c ratio of 0.45.

The extent to which concretes that contain pozzolanic additions, or cements with pozzolanic main constituents, can be tested by this method has not yet been adequately clarified. To deal with this situation in Switzerland the test has been extended to a year with a simultaneous increase in the limit value to 0.3 mm/m [16]. The increase in the limit value is necessary because of the longer test duration and the associated higher moisture expansion. Fig. 15 shows investigations with 20 mass % of fly ash FA1 or fly ash FA2. Fly ash FA1 has an alkali content of 3.1 mass % Na₂O equivalent and fly ash FA2 has a value of 1.6 mass % Na₂O equivalent. Both fly ashes significantly reduced the expansion caused by ASR – fly ash FA2 by somewhat more than fly ash FA1. Further investigations will show whether the 60 °C concrete test is suitable for testing concrete made with fly ash.

After one year the expansion of the concrete that contained fly ash FA2 was below the limit value of 0.3 mm/m and was rated as innocuous. The concrete that contained fly ash FA1, however, exceeded the limit value within the test period and was rated as critical. Interim results from tests in the outdoor exposure site with two concretes with comparable compositions confirm the expansion reducing effect of fly ash (Fig. 16). It is not yet known whether the substitution of 20 mass % of cement by fly ash is sufficient to prevent a deleterious ASR in concrete made with reactive, dense, aggregates and cement with a high alkali content. After six years of outdoor storage the development of a deleterious ASR is indicated by a slight increase in expansion since the 4th year. The chosen dosage for the fly ash has possibly only delayed a deleterious ASR, and not prevented it. The investigations are being continued.

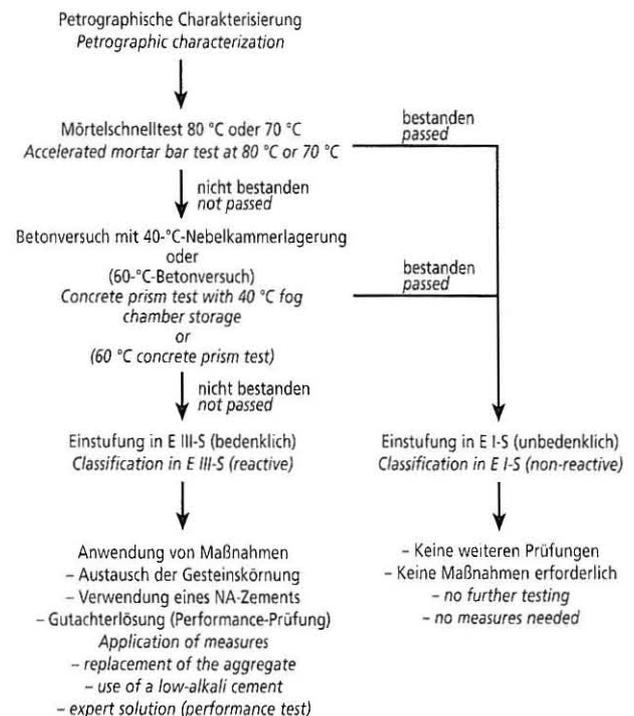


Bild 19: Ablaufschema der Gesteinskörnungsprüfung nach Teil 3 des Entwurfes der Alkali-Richtlinie [1]

Figure 19: Flow chart for the aggregate test described in Part 3 of the draft of the German Alkali Guidelines [1]

setzt wird, verstärkt die schädigende AKR. Welches Ausmaß dies hat, ist bisher nicht hinreichend bekannt und wird zzt. untersucht.

Der Grenzwert für die Performance-Prüfung mit Alkalizufuhr von außen wurde zunächst anhand von Praxiserfahrungen auf 0,5 mm/m festgelegt. Bild 17 zeigt Ergebnisse einer normalen 60-°C-Lagerung (nur über Wasser) und eine Wechsellagerung mit Alkalizufuhr (NaCl). Die Probe der Wechsellagerung mit Alkalizufuhr (s. Tafel 1) zeigte deutlich größere Dehnungen als die der normalen Lagerung bei 60 °C. Die Versuche zeigen außerdem, dass diese Kombination aus einer reaktiven Gesteinskörnung (Reaktivität im mittleren Bereich) und einem Straßenbauzement für Betonfahrbahndecken eingesetzt werden kann (Bild 18). Auf Betone für Flugplätze, die mit anderen Auftaumitteln behandelt werden (Natrium- und Kaliumacetate bzw. -formiate) können diese Untersuchungen jedoch nicht übertragen werden.

5 Konzept für die Prüfung

5.1 Gesteinskörnungsprüfung

Bild 19 zeigt das Konzept der Gesteinskörnungsprüfung gemäß Teil 3 des Entwurfs der Alkali-Richtlinie [1]. Im Einzelnen sollten folgende Punkte berücksichtigt werden:

Nach der petrographischen Untersuchung der Gesteinskörnung wird im Rahmen einer Erstprüfung an drei Proben je Lieferkörnung ein Schnelltest durchgeführt. Bei gebrochenen Festgesteinen ist die Prüfung der Lieferfraktion 8/16 mm ausreichend. Bei gebrochenem Kies werden die Körnungen 2/8 und 8/16 gemeinsam geprüft, indem ein Gemisch aus beiden Körnungen gemeinsam gebrochen wird. Die Proben sind hierfür vom Prüfinstitut oder vom Fremdüberwacher im Abstand von etwa vier Wochen zu entnehmen.

Wird der Schnelltest bestanden, sind keine weiteren Prüfungen und keinerlei Maßnahmen erforderlich. Wird der Schnelltest nicht

4.2.2 Performance testing with external supply of alkalis

Some cases of ASR damage in concrete pavements that have occurred recently in Germany indicate that external supply of alkalis may intensify a deleterious ASR. This is particularly true of the potassium and sodium acetates and formates that are used as de-icing agents on airfields, but sodium chloride, which is used on concrete pavements, also intensifies the deleterious ASR. The extent to which this occurs is not yet sufficiently understood and is currently being investigated.

The limit value for the performance test with external supply of alkalis was initially set at 0.5 mm/m on the basis of practical experience. Fig. 17 shows results from 60 °C concrete prism test with and without external supply of alkalis (NaCl). The prisms in the 60 °C concrete prism with external supply of alkalis (see Table 1) exhibited significantly greater expansions than the conventionally stored prisms at 60 °C. The tests also showed that this combination of a reactive aggregate (reactivity in the middle range) and a cement for road paving can be used for concrete pavements (Fig. 18). However, these investigations are not applicable to concretes for airfields that are treated with different de-icing agents (sodium and potassium acetates or formates).

5 Testing strategy

5.1 Aggregate assessment

Fig. 19 shows the strategy for aggregate testing as described in Part 3 of the draft of the German Alkali Guidelines [1]. The specific points that should be taken into account are described below.

After the petrographic investigation of the aggregate an accelerated mortar bar test is carried out as part of an initial test on three samples per aggregate. For crushed rock it is sufficient to test the 8/16 mm fraction. For crushed gravel the 2/8 and 8/16 fractions are tested together by crushing a mixture of the two fractions. The

Tafel 2: Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton bei Verwendung von Gesteinskörnungen nach Teil 3 des Entwurfs der Alkali-Richtlinie [1]

Table 2: Measures to prevent deleterious ASR in concrete when using aggregates described in Part 3 of the draft of the German Alkali Guidelines [1]

Alkaliempfindlichkeitsklasse Reactivity class	Zementgehalt Cement content [kg/m ³]	Erforderliche Maßnahmen für die Feuchtigkeitsklasse Measures required for moisture class			
		WO ⁵⁾	WF ⁶⁾	WA ⁷⁾	WS ⁸⁾
E I-S	ohne Festlegung Not stipulated	Keine/none	Keine/none	Keine/none	Fahrbahndeckenzemente ⁴⁾ Cements for road paving ⁴⁾
E III-S ¹⁾	z ≤ 300 c ≤ 300	Keine/none	Keine/none	Keine/none	Fahrbahndeckenzemente ⁴⁾ Cements for road paving ⁴⁾
	300 < z ≤ 350 300 < c ≤ 350	Keine/none	Keine/none	Performance Prüfung ²⁾ oder NA-Zement Performance test ²⁾ or low-alkali cement	Fahrbahndeckenzemente ⁴⁾ sowie Austausch der Gesteinskörnung oder Gutachten ³⁾ Cements for road paving ⁴⁾ and replacement of the aggregate or expert report ³⁾
	z > 350 c > 350	Keine/none	Performance Prüfung ²⁾ oder NA-Zement Performance test ²⁾ or low-alkali cement	Performance Prüfung ²⁾ oder Austausch der Gesteinskörnung Performance test ²⁾ or replacement of the aggregate	Fahrbahndeckenzemente ⁴⁾ sowie Austausch der Gesteinskörnung oder Gutachten ³⁾ Cements for road paving ⁴⁾ and replacement of the aggregate or expert report ³⁾

¹⁾ Gilt auch für nicht beurteilte Gesteinskörnungen/also applies for aggregates that have not been assessed.

²⁾ Die Performance-Prüfung wird in einem zukünftigen Teil 4 der Richtlinie beschrieben werden. Bis auf Weiteres erfolgt die Festlegung von vorbeugenden Maßnahmen auf Grundlage eines Gutachtens/The performance testing will be described in a future Part 4 of the German Alkali Guidelines. Until further notice the stipulation of preventive measures will be based on an expert report.

³⁾ Für die Erstellung von Gutachten sind sachkundige Fachgutachter einzuschalten/Experienced technical experts must be called in for issuing expert reports.

⁴⁾ siehe [1]/see [1]

⁵⁾ trocken/dry

⁶⁾ feucht/humid

⁷⁾ feucht + Alkalizufuhr von außen/humid + external supply of alkalis

⁸⁾ feucht + Alkalizufuhr von außen + starke dynamische Beanspruchung/humid + external supply of alkalis + high dynamic loads

bestanden, ist ein Betonversuch anzuschließen. Führt dieser Betonversuch zu einem positiven Ergebnis, sind wiederum keine weiteren Prüfungen oder Maßnahmen erforderlich, auch nicht bei einer Alkalizufuhr von außen. Wird der Betonversuch nicht bestanden, sind folgende Maßnahmen zu ergreifen (Tafel 2):

Wird kein Gutachter eingeschaltet und keine Performance-Prüfung durchgeführt so gilt die generelle Regelung: Bei Betonen, die einer feuchten Umgebung mit einer Alkalizufuhr von außen ausgesetzt sind, muss die Gesteinskörnung ausgetauscht werden. Ist der Beton einer feuchten Umgebung ohne Alkalizufuhr von außen ausgesetzt, kann die Gesteinskörnung zusammen mit einem NA-Zement im Beton eingesetzt werden. Da durch diese Maßnahmen eine Reihe von Gesteinskörnungen oder Zementen in einigen Gebieten nicht eingesetzt werden können, ist es zweckmäßig, speziell die zu verwendende Betonzusammensetzung durch ein Gutachten anhand einer Performance-Prüfung beurteilen zu lassen.

5.2 Performance-Prüfung

Das Performance-Prüfung ist mit dem für das Bauwerk vorgesehenen Beton durchzuführen. Zur Sicherheit ist bei dem Performance-Verfahren ein um 5 % bis 10 % erhöhter Zementgehalt zu verwenden. Da Performance-Verfahren verhältnismäßig aufwendig sind, kann es zweckmäßig sein, die Gesteinskörnung mit dem Schnellprüfverfahren zu überwachen. Ändern sich das Ergebnis des Schnellprüfverfahrens und die Zusammensetzung der Gesteinskörnung nicht wesentlich und wird ein Zement mit einem Alkaligehalt verwendet, der in etwa dem im Performance-Verfahren eingesetzten entspricht (d.h. dessen Na_2O -Äquivalent nicht mehr als 0,05 M.-% höher ist), so kann der Beton eingesetzt werden.

6 Zusammenfassung

Mit AKR-Prüfverfahren muss innerhalb von zwei bis sechs Monaten eine Aussage getroffen werden können, ob ein Beton auch langfristig keine schädigende AKR aufweist. Da diese Schäden zum Teil erst nach zehn bis 30 Jahren auftreten, ist es dringend erforderlich, dass Grenzwerte für die Prüfverfahren an Außenlagerungen und an Untersuchungen von Bauwerken kalibriert werden. Hierfür stehen im Forschungsinstitut der Zementindustrie Ergebnisse langjähriger Auslagerungsversuche ohne Alkalizufuhr von außen und von Untersuchungen an Bauwerken zur Verfügung.

Die Prüfungen werden unterteilt in Gesteinskörnungsprüfungen, mit denen die Reaktivität der Gesteinskörnungen generell festgestellt wird, und in Performance-Prüfungen, bei denen die Eignung des Betons für eine bestimmte Anwendung überprüft wird.

In Deutschland steht für dichte Gesteinskörnungen das 40-°C-Nebelkammverfahren zur Verfügung, mit dem eine sichere Einstufung der Gesteinskörnung möglich ist. Das Verfahren dauert jedoch lange und sollte daher in den nächsten Jahren durch den 60-°C-Betonversuch ersetzt werden.

Schon jetzt ermöglichen Schnellprüfverfahren eine kurzfristige Einstufung der Gesteinskörnung. Die Verfahren sind sehr scharf und liegen deutlich auf der sicheren Seite. Bei Bestehen der Prüfung kann die Gesteinskörnung als alkaliunempfindlich eingestuft werden. Bei Nichtbestehen können Betonversuche zur Klärung der Empfindlichkeit der Gesteinskörnung angeschlossen werden. Darüber hinaus können die Schnellprüfverfahren zur Überwachung von Gesteinskörnungen eingesetzt werden.

Performance-Prüfungen können mit dem 60-°C-Betonversuch sowohl ohne als auch mit Alkalizufuhr von außen durchgeführt werden. Grenzwerte werden anhand der im Forschungsinstitut der Zementindustrie vorliegenden Praxiserfahrungen festgelegt.

Die Untersuchungen wurden überwiegend aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMW) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert (AiF-FV-Nr.: 14013 N).

samples have to be taken by the testing institute or by the third-party inspector at intervals of about four weeks.

If the accelerated mortar bar test is passed then no further tests or measures are necessary. If the accelerated mortar bar test is not passed then a concrete test should be carried out. If this concrete test leads to a positive result then again no further tests or measures are necessary, not even if there is external supply of alkalis. If the concrete test is not passed then it is necessary to take the measures described below (Table 2).

If no expert is engaged and no performance test is carried out then the following general rule applies: for concretes that are exposed to a moist environment with external supply of alkalis the aggregate must be replaced. If the concrete is exposed to a moist environment without external supply of alkalis then the aggregate can be used in the concrete in combination with a low-alkali cement. These measures mean that a number of aggregates or cements cannot be used in specific areas so it is advisable to have the concrete composition to be used specially assessed by an expert report using a performance test.

5.2 Performance test

The performance test should be carried out with the concrete intended for the structure. For safety the cement content should be increased by 5 % to 10 % for the performance test. The performance test is relatively expensive so it can be advisable to use the accelerated test method to monitor the aggregate. If the results of the accelerated test method and the composition of the aggregate do not change substantially and if a cement is used with an alkali content that corresponds approximately to that used in the performance test (i.e. its Na_2O equivalent is not more than 0.05 mass % higher) then the concrete can be used.

6 Summary

ASR test methods must provide information within two to six months as to whether any deleterious ASR will occur in a concrete, including in the long term. In some cases this damage only appears after 10 to 30 years so it is absolutely essential that the limit values for the test methods are calibrated against outdoor exposure tests and investigations carried out on structures. The Research Institute of the Cement Industry has results from long-term outdoor exposure tests without external supply of alkalis and from the examination of structures.

The investigations are subdivided into tests on aggregates, in which the reactivity of the aggregates is determined, and performance tests that assess the suitability of the concrete for a specific application.

The 40 °C fog chamber method, with which the aggregate can be classified reliably, is available in Germany for dense aggregates. However, the method takes a long time and is therefore to be replaced in the next years by the 60 °C concrete prism test.

Accelerated test methods already enable a short-term classification of aggregates. The methods are very severe and lie significantly on the safe side. If the aggregate passes the test it can be classified as non-reactive to alkalis. If the test is not passed then it can be followed by concrete tests to clarify the reactivity of the aggregate. The accelerated test methods can also be used for monitoring aggregates.

With the 60 °C concrete test it is possible to carry out performance tests with and without external supply of alkalis. Limit values are stipulated on the basis of the practical experience available at the Research Institute of the Cement Industry.

The investigations were predominantly funded by the BMWi (Federal Ministry for Commerce and Technology) through the AiF (the "Otto von Guericke" Federation of Industrial Research Associations) (AiF FV No.: 14013 N).

Literatur / Literature

- [1] Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkali-reaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Draft, Beuth Verlag, Berlin 2007.
- [2] Stark, J.: Beurteilung der Alkali-Reaktivität von Gesteins-körnungen und AKR-Performance-Prüfung Beton. Presentation at the 16. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar 2006.
- [3] Stark, J.; Seyfarth, K.; Giebson, C.: Beurteilung der -Alkali-Reaktivität von Gesteinskörnungen und AKR-Performance-Prüfung Beton. 16. Internationale Baustofftagung ibausil, Tagungsband 2, Weimar 2006, pp. 399-426.
- [4] Franke, L.; Witt, S.: Schnelltest auf Alkali-reaktion: Übertragbarkeit eines international anerkannten Schnelltests auf deutsche Verhältnisse. Betonwerk und Fertigteil-Technik 70 (2004) No. 5, pp. 14-21.
- [5] Oberholster, R. E.; Davies, G.: An accelerated method for testing the potential alkali reactivity of siliceous aggregates. Cement and Concrete Research 16 (1986) No. 2, pp. 181-189.
- [6] RILEM Recommended Test Method AAR-2 (formerly TC 106-2), Detection of Potential Alkali-Reactivity of Aggregates - The Ultra-accelerated Mortar-bar Test. Materials and Structures 33 (2000) 229, pp. 283-289.
- [7] Philipp, O.; Eifert, K.: Bestimmung der Alkali-reaktivität von Kies und Splitten für die Betonherstellung: Praxis-orientiertes beschleunigtes Verfahren. Betonwerk und Fertigteil-Technik 70 (2004) No. 10, pp. 6-19.
- [8] Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkali-reaktion im Beton (Alkali-Richtlinie). Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Beuth Verlag, -Berlin 2001.
- [9] RILEM Recommended Test Method AAR-3 (formerly TC 106-3), Detection of Potential Alkali-Reactivity of Aggregates - Method for Aggregate Combinations Using Concrete Prisms. Materials and Structures 33 (2000) 229, pp. 290-293.
- [10] Standard NF P-18-454 May 2004. Béton - Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alkali-réaction (essai de performance).
- [11] RILEM Recommended Test Method: AAR-4.1 : Detection of potential alkali-reactivity - 60 °C accelerated method for testing aggregate combinations using -concrete prisms. RILEM TC191-ARP (Ed.), Bagnux 2006.
- [12] Standard ND P 18-456 November 2004. Béton - Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alkali-réaction (Critères d'interprétation des résultats de l'essai de performance).
- [13] Siebel, E.; Sylla, H.-M.; Bokern, J.: Einfluss von puzzolanischen Betonzusatzstoffen auf die Vermeidung einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion. 14. Internationale Baustofftagung ibausil, Tagungsband 1, Weimar 2000, pp. 959-967.
- [14] Jensen, J. C.; Bokern, J.; Nixon, P.: The "partner" project: "European standard tests to prevent alkali reactions in aggregates", EU-project: GRD1-CT-2001-40103. 15. Internationale Baustofftagung ibausil, Tagungsband 2, Weimar 2003, pp. 1083-1090.
- [15] Bokern, J.: Betonprüfungen zur Beurteilung einer AKR: Auswirkung der Prüfbedingungen auf die Voraussetzungen für eine AKR und die Übertragbarkeit der Prüfergebnisse. Dissertation (in preparation).
- [16] Alkali-Aggregat-Reaktion (AAR) in der Schweiz: Stand des Wissens, Neue experimentelle Erkenntnisse, Empfehlungen für Neubauten. Verband der Schweizerischen Zementindustrie (Cemsuisse), Bern 2005.

Betontechnische Berichte – Sachverzeichnis 1960 bis 2006

Die Beiträge in Mehrjahresbänden sind unter dem jeweils letzteren Jahr aufgeführt.

AASHO Road Test	1961 / 226 1962 / 128	amerikanische Zemente	1962 / 131 1964 / 31 1966 / 21 ff.	Ausbreitmaß	1985 / 18 ff. 57 ff. 120 ff. 134 ff. 1997 / 64 ff. 72 ff.
abgelagerte Zemente	siehe Zementalter	angreifende Wässer und Böden	siehe chemische Widerstandsfähigkeit	– bei Estrich	1991 / 25 f.
Abgleichen	1970 / 96 f. 1975 / 67 ff.	Anmachwasser	1963 / 153 ff. 1965 / 136 2000 / 49 ff. 2003 / 59 ff.	– Prüftechnik	1985 / 57 ff. 1991 / 43 ff. (siehe auch Konsistenz)
Abmessen	1976 / 146 f.	– magnet. Behandlung	1969 / 136 ff.	Ausfallkörnung	1968 / 92 f. 1974 / 163 ff.
Abnutzwiderstand	1961 / 138 1963 / 102 ff. 1968 / 98 1969 / 115 ff. 1972 / 192 1976 / 168 1979 / 77 ff.	Annahmekennlinie	1969 / 98 ff.	Ausfallwahrscheinlichkeit	siehe Statistik
Abschirmbeton	siehe Strahlenschutzbeton	Ansteifen	1981 / 145 ff. 1983 / 169 ff. 1985 / 117 ff. 131 ff. 1991 / 200	Ausgangskonsistenz	1985 / 120 140 ff.
Absetzen (Sedimentation)	1960 / 117 1961 / 187 ff. 1964 / 110 1979 / 18 ff. 1997 / 56 f. 2004 / 213 ff.	– Einflussgrößen	1985 / 121 ff. 142 f.	Ausgasung	2000 / 123 ff.
Abstandsfaktor	siehe Luftporen-Kennwerte	– Prüfverfahren	1985 / 57 ff. 125 f. 139 ff. (siehe auch Konsistenz)	Ausgleichsfeuchte	1971 / 24 1975 / 107 ff.
Abwasserbeseitigung	1997 / 99	Anstriche	1962 / 27 ff. 57 f. 1963 / 94 f. 104 1967 / 106 1970 / 51 f. 1974 / 157 ff. 1981 / 51 ff.	Ausgussbeton	1961 / 112 ff. 305 1962 / 145 1971 / 27 99
Algenbewuchs	1972 / 117 ff.	Arbeitsfugen	1961 / 118 f. 1964 / 33 f.	Auslaugung	1988 / 149 ff. 172 1994 / 93 f. 1997 / 39 f. 2003 / 195
Alkalireaktion	1963 / 111 ff. 1964 / 116 f. 1973 / 101 ff. 153 ff. 1974 / 71 ff. 1979 / 96 ff. 1988 / 57 ff. 1997 / 109 117 133 145 2003 / 136 f. 145 ff. 191 ff. 2006 / 599 ff. 2007 / 63 ff.	Arbeitslinien	siehe Spannungs-Dehnungs-Linie	Auspresen	1961 / 114 177 ff. 305 1962 / 77 141 143 1964 / 36 104 1970 / 21 ff. 1972 / 51 ff. 1997 / 39 f.
– Prüfverfahren (Labor)	1997 / 112 ff. 177 2006 / 599 ff. 2007 / 63 ff.	Arbeitsvermögen	siehe Energieaufnahme	Ausschalfrieten	1968 / 99 1972 / 195
– Schadenanalyse (Bauwerk)	1997 / 110 ff. 133	Asbestzement	1976 / 157	Autoklav-Versuch	1971 / 79 f.
Altbeton	1983 / 17 ff.	Atomreaktor	siehe Reaktorbau	Baryt	1961 / 101 ff.
amerikanische Betongüter	1962 / 127 1964 / 141 ff.	Auflast beim Rütteln	1960 / 63 f.	Barytbeton	1961 / 110 ff. 125
		Ausbesserungen	1961 / 267 1962 / 76 1963 / 115 ff. 1969 / 129 ff. 1970 / 52 f. 1979 / 104 ff.	Baugrund	1962 / 141 ff.
		(auch Instandsetzung)			
		Ausblühungen	1960 / 89 f. 1962 / 37 ff.		

Betonwaren (Forts.)		Bindemittel	1960 / 102 1962 / 105	Carbonatisierung (Forts.)	2000 / 21 2005 / 131 ff. 197 ff. 266 ff.
– Rohre	1994 / 53 ff. 1997 / 99	Bingham'sche Flüssigkeit	1972 / 53 1973 / 24 f. 1976 / 126 ff.	– Prüfverfahren	1988 / 28 f. 1997 / 148 f.
Betonzusammensetzung	1960 / 107 ff. 1961 / 137 ff. 1962 / 24 ff. 128 ff. 167 ff. 1963 / 64 ff. 89 ff. 143 ff. 1963 / 165 ff. 1964 / 27 ff. 73 ff. 1965 / 137 ff. 199 f. 1966 / 63 ff. 120 ff. 157 ff. 1967 / 26 f. 74 ff. 1968 / 88 ff. 1970 / 121 ff. 1973 / 144 ff. 1976 / 136 ff. 1983 / 122 ff. 1985 / 123 f. 1988 / 87 ff. 1994 / 158 190 f. 218 ff. 1997 / 64 69 2000 / 43 93 114 f. 2003 / 21 f. 93 157 185	Bioklimatik	1975 / 143 ff. 1978 / 157 ff.	CEB-Regelwerk	1979 / 50 ff.
– Zementleimgehalt	1997 / 64 f.	Blähton	1964 / 143 ff. 1965 / 40 ff.	chemische Widerstandsfähigkeit	1962 / 25 f. 147 ff. 1963 / 96 ff. 1966 / 33 ff. 1967 / 19 ff. 85 ff. 1968 / 41 ff. 127 ff. 1970 / 33 ff. 1971 / 83 ff. 1975 / 57 ff. 91 ff. 1976 / 166 f. 1978 / 93 ff. 1979 / 71 ff. 1985 / 41 ff. 1994 / 76 f.
– nachträgliche Bestimmung	1968 / 35 ff. 1972 / 21 ff. 1981 / 37 ff.	Bodenverfestigung	1961 / 141 ff. 223 ff. 1962 / 63 ff. 1963 / 175 ff. 1973 / 41 ff. 1978 / 17 ff.	– angreifende Wässer und Böden	1960 / 120 f. 1961 / 267 f. 1962 / 147 ff. 1967 / 24 ff. 1968 / 127 ff. 1975 / 57 ff. 91 ff. 1976 / 167 1979 / 72 ff. 1988 / 117 ff. 1994 / 75 139 ff.
Betriebsfestigkeit	1981 / 133 ff.	Böschungsschutz	siehe Uferbefestigung	– Ammonium	1994 / 71 ff.
Bettungsbeton	1960 / 112 ff.	Bohrkerne	1961 / 219 f. 1970 / 95 ff.	– Angriffsgrad	1967 / 23 ff. 1968 / 131 ff. 1972 / 191 f. 1988 / 117 f. 1994 / 83
Bewuchsbeseitigung	1972 / 117 ff.	Brandgase	1970 / 33 ff.	– Betonzusammen- setzung	1960 / 120 f. 1961 / 267 f. 1962 / 25 f. 147 f. 1967 / 19 ff. 80 f. 1968 / 41 f. 135 ff. 1972 / 192 f. 1976 / 166 f. 1978 / 97 ff. 1979 / 73 ff. 1994 / 74
Biegezugfestigkeit	1960 / 44 ff. 1961 / 42 f. 205 252 ff. 1962 / 124 f. 1963 / 59 ff. 1964 / 165 f. 1970 / 101 ff. 1985 / 106 ff.	Brandschutz	1978 / 71 ff.	– Brandgase	1970 / 33 ff.
– bei Erschütterungen	1981 / 76 ff.	Brandversuche	1962 / 80	– Chlorid-Diffusion	1970 / 37 ff. 1978 / 100 ff.
– bei hohen Temperaturen	1962 / 106 f. 1969 / 31	Bruchsteinbeton	1960 / 114	– Einwirkung chemischer Stoffe (Übersicht)	1963 / 96 ff. 1967 / 108 ff.
– Prüfverfahren	1963 / 72 ff.	Bruchverhalten	1970 / 83 ff. 1971 / 33 ff. 164 ff. 1972 / 152 ff. 1974 / 47 ff. 1976 / 153 f. 1977 / 39 ff. 1978 / 31 ff. 1979 / 38 f. 1981 / 24 1991 / 57 ff.		
		Brückenwiderlager	1964 / 53 1968 / 145 ff.		
		C ₃ A-Gehalt	1960 / 104 1966 / 34 ff. 1971 / 84 ff. 1981 / 152 ff.		
		Calciumsilicat	1983 / 63		
		Carbonatisierung	1960 / 83 ff. 115 1962 / 48 ff. 1963 / 107 1969 / 58 1972 / 47 125 ff. 1976 / 167 1988 / 21 ff. 87 ff. 186 f. 1991 / 144 f. 181 209 f. 1994 / 173 ff. 1997 / 145		

chemische
Widerstandsfähigkeit (Forts.)

- Gase	1967 / 22 f. 86 1968 / 129 1970 / 33 f. 1978 / 100 ff. 1988 / 185 f.
- Kalkgehalt des Zements und Zuschlags	1962 / 147 ff.
- kalklösende Kohlensäure	1962 / 148 ff. 1967 / 27 ff. 1975 / 60 ff. 91 ff. 1976 / 167 1985 / 41 ff. 1988 / 124 ff. 1994 / 72
- Meerwasser	1963 / 102 1966 / 39 ff. 1967 / 31 f. 1968 / 42 ff. 1976 / 167 1978 / 95 ff. 1979 / 73
- Öleinwirkung	1963 / 98 f. 1966 / 172 f. 1967 / 22 1968 / 130
- Prüfung	1994 / 142 ff. 2003 / 172 183 f.
- Puzzolanzusatz	1960 / 104 1964 / 115 f. 1979 / 74
- Salzlösungen	1963 / 97 f. 1976 / 21 f. 1978 / 97 ff. 1979 / 72 ff.
- Säureangriff	1962 / 25 ff. 147 ff. 1963 / 97 ff. 1967 / 21 ff. 1968 / 136 1970 / 33 ff. 1975 / 57 ff. 91 ff. 1979 / 75 ff. 1985 / 41 ff. 1988 / 117 ff. 1997 / 103 ff. 2003 / 181 ff.
- Schutz von Beton	1967 / 85 ff. 1968 / 139 1973 / 125 ff. 1988 / 123 1997 / 106
- Sulfatangriff	1966 / 33 ff. 1967 / 22 ff. 1968 / 137 1971 / 83 ff.

chemische Widerstands-
fähigkeit (Forts.)

- Sulfatangriff (Forts.)	1975 / 57 ff. 1976 / 166 f. 1979 / 72 ff. 1991 / 83 ff. 2003 / 169 ff.
- Tausalzeinwirkung	siehe Frost-Tausalz-Widerstand
- weiches Wasser	1967 / 22 1968 / 130 1978 / 99 f.
- Zemente mit hohem Sulfatwiderstand	1960 / 104 1962 / 148 ff. 1963 / 102 1964 / 115 f. 1966 / 33 ff. 1967 / 30 f. 1968 / 31 137 1971 / 83 ff. 1979 / 73 1981 / 91 ff. 2003 / 173
Chlorid-Diffusion	1960 / 37 ff. 1978 / 100 ff. 1991 / 142 f. 165 f. 2000 / 145 ff.
Chloridgehalt	1967 / 37 1970 / 37 ff. 1991 / 166
Dachausbildung	1963 / 53 ff.
Dampfhärtung	1961 / 274 (siehe auch Wärmebehandlung)
Dampfmischen	1974 / 151 ff.
Darrversuch	1981 / 36
Daubensilos	1961 / 215 ff.
Dauerfestigkeit	1971 / 28 40 1974 / 175 1976 / 57 ff. 155 f. 1981 / 129 ff. 1988 / 215 ff. (siehe auch Beständigkeit)
Dauerhaftigkeit	siehe Beständigkeit
Deckwerk	1962 / 67 ff. 1967 / 143 ff. 1978 / 22 ff.
Dehnung	siehe Formänderungen
dichter Beton	1960 / 116 ff. 1961 / 107 138 f. 207 ff. 268 1962 / 24 f.

dichter Beton (Forts.)

	1964 / 118 175 1966 / 145 ff. 1967 / 26 f. 76 ff. 1968 / 95 1971 / 157 ff. 1972 / 191 f. 1975 / 112 ff. 1976 / 163 1983 / 148 f. 1988 / 41 ff. 81 ff. 1994 / 63 f. 1997 / 102 f. 2003 / 185 199 2004 / 513 ff. 575 ff.
- organische Flüssigkeiten	1991 / 114 1994 / 151 ff. 213 ff.
- Prüfverfahren	1991 / 115 1994 / 57 f. 160
Diffusion	1988 / 43 ff. 127 ff. 1991 / 110 130 f. 164 f. 1994 / 56 ff. 155
Dispergierung	
- Silicastaub	2003 / 127 ff.
Dolomit	1962 / 155 f.
Dreistoffbindemittel	1960 / 102
Druckfestigkeit	1960 / 44 ff. 110 ff. 130 ff. 1961 / 27 ff. 205 219 f. 253 ff. 285 ff. 1962 / 83 ff. 123 ff. 170 1963 / 41 ff. 141 ff. 162 1964 / 155 ff. 188 ff. 1965 / 36 f. 106 1966 / 115 ff. 139 ff. 1967 / 55 ff. 65 ff. 1968 / 85 ff. 113 ff. 1969 / 51 ff. 85 ff. 1970 / 100 ff.

86

Druckfestigkeit (Forts.)	165 ff. 1971 / 139 ff. 151 ff. 1972 / 135 ff. 182 ff. 1976 / 62 ff. 137 153 ff. 1981 / 112 f. 1983 / 21 ff. 109 f. 137 ff. 157 ff. 1985 / 103 ff. 1988 / 89 ff. 224 1991 / 140 178 f. 1994 / 43 47 61 82 123 171 f. 187 ff. 225 f. 1997 / 72 ff. 2000 / 18 f.	Eignungsprüfung	1961 / 290 1962 / 83 1964 / 158 1968 / 100 1970 / 175 f. 1972 / 196 1973 / 149 1981 / 163	– Bestimmungs- verfahren	1970 / 146 ff. 1971 / 119 ff.
– bei Erschütterungen	1981 / 69 ff.	Einbringen des Betons	1961 / 114 ff. 1962 / 35 1963 / 115 ff. 1964 / 33 ff. 1965 / 147 1966 / 188 f. 1973 / 145 f. 1974 / 139 ff.	– Modellvorstellungen	1970 / 152 ff.
– bei hohen Temperaturen	1962 / 106 f. 1969 / 24 ff. 36 1971 / 27 1976 / 34 f.	Eindringen/Flüssigkeiten	1994 / 162 ff. 213 ff.	elasto-plastischer Stoff	1978 / 34 ff.
– bei tiefen Temperaturen	1970 / 61 ff. 1981 / 21 f.	Einheiten-Systeme	1978 / 105 ff.	elektrostatische und -magnetische Felder	1975 / 144 ff. 1978 / 157 ff.
– mehrachsige	1976 / 35 ff. 154	Einpressmörtel	1961 / 177 ff. 1977 / 165 ff.	Energieaufnahme	1974 / 48 ff. 1978 / 32 ff. 1979 / 35 ff. 1981 / 143 1983 / 157 ff. 1985 / 108 ff. 1991 / 57 ff.
– Mikrohärte	1983 / 41 ff.	– Prüfverfahren	1961 / 187 1965 / 210 1977 / 172 ff. 1981 / 150 f.	Enteisungsmittel	1979 / 65 f.
– Schnellprüfung	1961 / 273 ff.	Einpressungen	siehe Auspressen	Entmischen	1961 / 114 1962 / 180 f. 1974 / 139
Druckkraftaufnahme	siehe Kraftableitung	Eis (Eigenschaften)	1970 / 60 f.	Entsalzungsanlagen	1978 / 93 ff.
dynamische Bean- spruchungen	1981 / 62 ff. 130 ff.	Eisenerze	1961 / 101 f.	Epoxidharz	1962 / 73 ff. 1963 / 119 f. 1967 / 97 ff.
Durchlässigkeit		Eisenportlandzement	1971 / 60 f. 1983 / 88	Erddämme	1962 / 64 ff. 1973 / 41 ff. 1978 / 20 ff.
– Prüfverfahren	1988 / 149 ff. 1994 / 219 f.	Elastizitätsmodul	1960 / 76 ff. 1961 / 175 f. 212 1964 / 167 ff. 1965 / 54 ff. 107 f. 1967 / 55 ff. 76 1968 / 72 ff. 1970 / 65 ff. 126 f. 139 ff. 1971 / 39 ff. 119 ff. 157 162 ff. 1972 / 156 1974 / 47 f. 1976 / 74 f. 159 f. 1977 / 39 ff. 1978 / 37 ff. 1981 / 22 ff. 120 1983 / 23 ff. 139 f. 1985 / 89 ff. 1988 / 225 1994 / 45 2000 / 21	Erhärtungsprüfung	1962 / 83 1968 / 99 f. 1971 / 65 ff.
Eigenfeuchte				Erosionswiderstand	1969 / 115 ff.
– Beton	1968 / 113 ff. 1970 / 99 ff. 1981 / 27			Erschütterungen	1981 / 61 ff. (siehe auch Schlagfestigkeit)
– Zuschlag	1966 / 89 ff. 1974 / 91 ff. 137 1976 / 146			Erstarren	1961 / 132 193 1964 / 99 ff. 1968 / 28 f. 1971 / 62 ff. 1981 / 145 ff. 1983 / 169 ff. 1985 / 119 ff. 131 ff.
Eigenspannungen	1960 / 73 ff. (siehe auch Gefüge-, Schwind- und Temperatur- spannungen)			– Prüfverfahren	1981 / 147 ff.
				– Sulfatträger	1981 / 154 ff. 1983 / 173 ff. 1985 / 132 f. 1988 / 200
				Fallrohrleitungen	1962 / 177 ff.
				Faserbeton	1969 / 78 ff. 1974 / 45 ff. 1976 / 37 f. 157 1978 / 50 ff. 1979 / 29 ff. 1981 / 27 f. 101 ff. 1983 / 155 ff. 1985 / 73 ff.

Faserverteilung und -orientierung	1985 / 94 ff.	Feuerungsbau	1969 / 21 ff. 35 f.	Formsteine	1960 / 25 f. 1961 / 49 ff. 1963 / 173 ff.
Fehlerverteilungskurve	siehe Statistik	Feuerwiderstandsklasse	1978 / 74 ff.	Formsteinringe	1961 / 72 ff.
Festigkeitsentwicklung	1960 / 29 ff. 1961 / 9 ff. 201 ff. 241 ff. 273 ff. 1963 / 45 f. 69 f. 137 ff. 169 ff. 1964 / 77 ff. 162 ff. 1965 / 132 150 1966 / 115 ff. 1967 / 35 f. 1969 / 67 ff. 1971 / 73 ff. 1973 / 147 f. 1975 / 130 1976 / 57 ff. 107 ff. 155 1977 / 149 ff. 1978 / 43 ff. 1988 / 183 f. 222 f. 1994 / 188 f. 1997 / 151 2000 / 25 ff. 68 f. 2003 / 68 159 162	FIP-Kongress 1970	1970 / 133 ff.	Formstein-Silo	1962 / 31 ff.
		Flachdach	1963 / 53 ff.	Fraktile	siehe Statistik
		Flechtenbewuchs	1972 / 117 ff.	Fremdüberwachung	1972 / 197
		Fließbeton	1974 / 21 ff. 143 ff. 1977 / 87 f. 149 ff. 1983 / 113 ff.	Frischbeton	2003 / 159
		Fließestrich	1991 / 21 ff.	- Analyse	1977 / 105 ff. 1981 / 33 ff.
		Fließmittel	siehe Zusatzmittel	- Recycling	2003 / 59 ff.
		Fließverhalten von Zementleim	1973 / 26 ff. 1976 / 123 ff.	- Temperatur	2003 / 95 f.
		Flotationsverfahren	1981 / 40 ff.	Frostbeständigkeit	siehe Frostwiderstand
		Flugasche	1981 / 47 1983 / 64 ff. 1988 / 176 ff. 1991 / 83 ff. 157 ff. 1997 / 58 f. 2003 / 150 f. 171 185	Frostdehnung	1960 / 119 1961 / 191 1962 / 164 1976 / 166
		Flugaschezement	1983 / 79 ff.	Frostschuttschicht	1961 / 223 f.
Festigkeitsklassen des Betons	siehe Betongüte	Flüssiggasbehälter	1970 / 57 ff. 1981 / 18 f.	Frost-Tausalz-Widerstand	1962 / 150 ff. 1963 / 95 f. 1965 / 73 ff. 161 ff. 185 ff. 1966 / 26 ff. 75 ff. 1967 / 81 1968 / 95 f. 1971 / 115 f. 1972 / 191 f. 1976 / 165 1977 / 55 ff. 157 ff. 1983 / 101 ff. 1991 / 189 208 f. 1994 / 33 ff. 174 1997 / 97 ff. 2000 / 22 2003 / 68 (siehe auch Frostwiderstand)
Festigkeitsvergleich	1962 / 123 ff.	Fördern des Betons	1962 / 177 ff. 1965 / 144 ff. 1966 / 188 f. 1972 / 109 194	- Prüfverfahren	1977 / 60 ff. 1994 / 37 f. 2000 / 85 ff.
Festigkeitsverhältnis	1963 / 78 ff. 1964 / 87 ff. 166 1965 / 55 1968 / 71 f. 1970 / 124 ff. 1981 / 114 f. 1991 / 68	Formänderungen	1970 / 65 ff. 1971 / 33 ff. 123 ff. 1974 / 47 ff. 1976 / 158 ff. 1977 / 17 ff. 29 ff. 1978 / 34 ff. 1979 / 38 f. 1981 / 22 ff. 111 ff. 1983 / 158 f. 1985 / 89 ff. 1991 / 57 ff. 1994 / 181 ff. 1997 / 122 ff. 140 2003 / 36 139 174 f.	Frost-Tau-Wechsel-Prüfung	1962 / 93 ff. 1963 / 92 f. 1965 / 171 ff. 209 ff. 1976 / 80 ff. 1977 / 60 ff. 1994 / 37 f. 2004 / 513 ff. 575 ff.
Feuchtigkeitseinfluss	1981 / 25 ff. 141 ff. 1988 / 199 f. 220 f. 1994 / 216			Frostwiderstand	1960 / 9 ff. 118 ff.
Feuchtigkeitsgehalt	siehe Ausgleichsfeuchte und Eigenfeuchte				
Feuerbeständigkeit	1962 / 79 ff. 1964 / 176 1965 / 111 1969 / 21 ff. 35 f. 1976 / 168 1978 / 71 ff.				
Feuerbeton	1969 / 27 ff.				

(siehe auch Alkalireaktion, Elastizitätsmodul, Frostdehnung, Kriechen, Quellen, Querdehnung, Schwinden, Wärmedehnung)

Frostwiderstand (Forts.)	1961 / 268 f. 1962 / 97 ff. 1963 / 87 ff. 127 1964 / 175 f. 1965 / 185 ff. 1966 / 26 ff. 1967 / 81 1968 / 95 f. 1970 / 89 ff. 1971 / 115 f. 1972 / 38 ff. 191 f. 1976 / 79 ff. 164 f. 1977 / 56 ff. 1979 / 62 ff. 1983 / 30 1988 / 184 f. 1991 / 146 f. 165 172 f. 206 f. 1994 / 33 ff. 174 2000 / 21 2003 / 55 2004 / 513 ff. 575 ff.	gasdichter Beton (Forts.)		Gesteinskörnung (bisher „Zuschlag“) (Forts.)	95 ff. 1985 / 42 ff. 122
	(siehe auch Frost-Tausalz-Widerstand)	– Permeabilität (Forts.)	1997 / 103 2003 / 199	– Alkali-Carbonat-Reaktion	1963 / 111 1979 / 100 ff. 1997 / 145 ff.
– Prüfverfahren	2000 / 85 ff.	– Diffusion	1988 / 43 ff. 1994 / 63	– Alkali-Silicat-Reaktion	1963 / 111 1964 / 116 f. 1973 / 101 ff. 153 ff. 1974 / 71 ff. 1976 / 142 1979 / 96 ff. 1988 / 58 ff. 1997 / 109 ff. 117 ff. 133 ff. 2006 / 599 ff. 2007 / 63 ff.
Frühfestigkeit	siehe Festigkeitsentwicklung	– Prüfverfahren	1988 / 38 f. 82 1991 / 130 ff. (siehe auch dichter Beton)	– aus Altbeton	1983 / 17 ff. 2003 / 47 ff.
frühhochfester Beton mit Fließmittel	1977 / 149 ff. 1983 / 113 ff.	Gefrierpunkt	1962 / 161 1970 / 60 f. 1981 / 21 f.	– aus Reststoffen	1994 / 102 2003 / 29 ff.
Fugen (Massenbeton)	1968 / 170 ff.	Gefrierverfahren (Tiefbau)	1962 / 142	– Ausnutzbarkeit	1983 / 95 ff.
Fugenabstand	1963 / 56 f. 1964 / 26 f. 37 1968 / 173	Gefügeschädigung	1997 / 109 ff. 121 f. 136 f. 2000 / 116 f. 2004 / 513 ff. 575 ff.	– Betonsplitt	1983 / 17 ff.
Fugenausbildung	1973 / 132 ff. 1981 / 56 ff.	Gefügespannungen	1960 / 75 ff. 1967 / 53 ff. 1972 / 135 ff. (siehe auch Schwindspannungen und Temperaturspannungen)	– Eigenfeuchte	1966 / 89 ff. 1974 / 91 ff. 137 1976 / 146
Füller	1983 / 64 ff. 1988 / 175 ff.	Gehwegplatten	1965 / 161 ff. 208 f. 1966 / 49	– Einfluss des Größtkorns	1971 / 139 ff. 1978 / 134 ff.
Füllungsgrad	1978 / 60 ff.	Gelporen	siehe Porenraum	– elastische Eigenschaften	1970 / 151 1983 / 23 ff. 1994 / 207
Gärfuttersilos	1961 / 215 ff. 1962 / 23 ff.	Gestaltseinfluss	1961 / 53 ff. 219 f. 294 f. 1962 / 124 ff. 1963 / 75 ff. 1964 / 85 ff. 1971 / 129 ff. 156 1972 / 44 f. 1976 / 62 1991 / 68 f.	– für Feuerbeton	1969 / 27 35 f.
Gasbeton (Porenbeton)	1964 / 111	Gesteinskörnung (bisher „Zuschlag“)	1962 / 155 f. 1963 / 66 88 92 f. 111 ff. 1964 / 75 f. 1965 / 133 ff. 143 199 1966 / 89 ff. 140 1967 / 29 f. 1968 / 69 91 1972 / 175 ff. 1975 / 92 ff. 1976 / 141 ff. 1978 / 138 ff. 1979 / 68 ff. 1983 / 17 ff. 84 ff.	– Frostwiderstand	1963 / 88 1976 / 79 ff. 142 1979 / 63 ff. 1983 / 30
Gasemission von Ausgangsstoffen	2000 / 123 ff.			– kristallwasserhaltige	1971 / 25 ff. 1975 / 21
gasdichter Beton	1961 / 107 1962 / 24 f. 1976 / 163 f.			– Lagerstätten	1983 / 95 ff. 1997 / 117 ff. 133 ff.
– Permeabilität	1988 / 37 ff. 81 ff. 185 f. 1991 / 127 ff. 1994 / 62 96			– leichte	1960 / 59 127 1964 / 140 f. 150 ff. 1965 / 38 ff. 101 ff. 1967 / 57 1974 / 95 111 ff.

Gesteinskörnung (bisher „Zuschlag“) (Forts.)		Hitzewiderstand	1972 / 192	Inhibitor	1969 / 64
- leichte (Forts.)	121 ff. 133 ff. 1976 / 143	hochfester Beton	2003 / 157 ff.	Injektionen	siehe Auspressen
- schwere	1961 / 101 f. 125 1976 / 142	Hochleistungsbeton		Innenrüttler	1960 / 124 1962 / 87 ff.
- Wassergehalt	1975 / 21 ff. 2003 / 50	- Säurewiderstand	2003 / 185 f.	innere Oberfläche	1961 / 208
- Zement-Zuschlag-Reaktion	1979 / 99 f.	Hochofenzement	1971 / 60 f. 1981 / 91 ff. 1983 / 75 ff. 2003 / 185	Instandsetzung	siehe Ausbesserungen
Gipsgehalt	1961 / 265	Hüttenbims	1960 / 127 1965 / 38 ff.	ISO-Normung	1979 / 44 ff.
Gleitbeiwert	1967 / 122 ff.	Hüttensand	1971 / 60 1983 / 64 ff. 2003 / 133 ff. 150	junger Beton	1971 / 151 ff. 1973 / 67 ff.
Griffigkeit	1967 / 121 ff. 1979 / 80 ff.	Hydratation	1960 / 29 f. 109 1961 / 44 201 ff. 1962 / 24 1963 / 47 1966 / 148 1967 / 37 f. 1969 / 67 ff. 1976 / 107 ff. 150 ff. 1981 / 152 ff. 1983 / 63 ff. 173 ff. 1988 / 200 ff. 1994 / 116 f. 2003 / 71 ff. 2005 / 515 ff. 575 ff.	Kälteschock	1970 / 70 f. 1981 / 24 ff.
Größtkorn	siehe Kornzusammensetzung			Kalkfahnen	siehe Ausblühungen
Grubenausbau	1960 / 26 f. 1961 / 49 ff. 1962 / 82 188 1965 / 129 ff. 1970 / 23 ff.			Kalkgehalt	1960 / 83 1961 / 44 f. 1962 / 147 ff. 1967 / 27 ff. 1983 / 64 ff.
- Richtlinien	1965 / 155 ff.			Kalkhydrat	1962 / 105
Gründungen	1962 / 142 f.			Kalkstein	1962 / 155 f. 1983 / 82 ff. 1985 / 43 f. 1991 / 171 ff. 195 f. 2005 / 131 ff. 197 ff. 266 ff.
grüner Beton	1971 / 151 ff. 1973 / 67 ff.			Kalorimetrie	1970 / 181 ff. 1994 / 125 ff. 2000 / 61 ff.
Güteklassen	siehe Betongute bzw. Zementnormenfestigkeit	Hydratationswärme	1961 / 99 f. 131 1964 / 30 ff. 1968 / 30 1970 / 179 ff. 1971 / 85 ff. 1988 / 221 f. 1994 / 115 ff. 187 ff. 2000 / 61 ff. 73 2003 / 79 160	Kaltwasser-Versuch	1968 / 30 1971 / 80
Güteprüfung	1961 / 273 ff. 1962 / 83 113 1968 / 100 1969 / 93 ff. 1971 / 65 ff. 1972 / 111 f. 195 ff. 1973 / 150 f. 1997 / 21 2003 / 7	- Messverfahren	1970 / 185 ff. 1971 / 86 1994 / 125 ff.	Kanaldichtung	1978 / 22
Haftfestigkeit	1962 / 76 1964 / 118 176 f. 1967 / 66 2000 / 120 f.	hydraulische Erhärtung	1983 / 63	Kapillarporen	siehe Porenraum
Haftmittel	1979 / 106	hydraulischer Radius	1961 / 208	Kavitationswiderstand	1969 / 115 ff.
Haufwerksporigkeit	2000 / 112 ff.	Hydrophobierung	1975 / 118 ff.	Kelly-Vail-Verfahren	1981 / 36 f.
Härte	1983 / 41 ff.	ideal-elastischer Stoff	1978 / 34 ff.	keramischer Stabilisator	1969 / 27 f.
Häufigkeitsverteilung	siehe Statistik	Imprägnieren	1965 / 73 ff. 181 204 ff.	Kernfeuchte	siehe Eigenfeuchte
heißer Zement	1961 / 132 f.			Kernreaktor	siehe Reaktorbau
heißes Anmachwasser	1963 / 153 ff.			Kleben	1962 / 77 1963 / 122

Kochversuch	1968 / 30 1971 / 77 f.	Kontaktzone	1972 / 145 ff. 1978 / 47 ff. 1979 / 34 1983 / 51 ff.	Kraftableitung (Forts.)	1972 / 135 ff. 1976 / 152 f. 1978 / 31 ff. 1979 / 34
Kolloidzement	1961 / 177	Kornzusammensetzung	1960 / 112 1961 / 102 108 f. 139 f. 1962 / 168 1963 / 67 f. 1964 / 29 f. 75 f. 113 ff. 156 1965 / 47 106 134 178 200 ff. 1968 / 92 f. 1970 / 158 f. 1971 / 139 ff. 1972 / 175 ff. 1974 / 163 ff. 1976 / 142 1978 / 134 ff. 1981 / 47 1983 / 62 97 ff. 116 f.	Krafteinleitung	siehe Lasteinleitung
Kondenswasser	1962 / 39 ff. 1963 / 54 f.	Körperschalldämmung	1976 / 26 ff.	Kriechen	1960 / 80 f. 1964 / 23 169 ff. 1965 / 58 ff. 108 f. 1970 / 67 1971 / 29 1976 / 158 ff. 1977 / 17 ff. 29 ff. 1981 / 122 ff. 1983 / 26 ff. 142 ff. 2003 / 55
Konsistenz	1961 / 113 242 ff. 1962 / 169 f. 181 1963 / 21 ff. 158 ff. 165 1964 / 102 f. 114 156 ff. 207 ff. 1965 / 138 f. 1966 / 28 90 1968 / 94 1971 / 155 ff. 1972 / 108 188 f. 1974 / 21 ff. 144 ff. 1976 / 148 1978 / 122 ff. 1981 / 112 145 ff. 1983 / 113 ff. 1985 / 17 ff. 97 ff. 117 ff. 131 ff. 144 1988 / 175 ff. 1991 / 178 202 f. 1997 / 57 f. 61 72 ff. 2000 / 42 f. 2003 / 66 99 103 119 f. 2004 / 213 ff.	Korrosionsschutz	1960 / 83 ff. 114 ff. 1961 / 138 1962 / 108 1963 / 106 ff. 1964 / 119 f. 177 1965 / 110 1966 / 44 ff. 1967 / 36 ff. 1968 / 46 98 1969 / 57 ff. 1970 / 36 ff. 1972 / 47 f. 125 ff. 189 f. 1978 / 100 ff. 1979 / 56 ff. 83 ff.	kritische Beanspruchung	1971 / 40 ff. 1976 / 154
– Prüfverfahren	1985 / 17 ff. 1991 / 43 ff. 2000 / 44 2003 / 107 f. 2004 / 213 ff.	– Chloridgehalt	1970 / 36 f. 1978 / 100 ff. 1979 / 89 ff. 2000 / 145 ff.	Kühlen des Betons	1964 / 38 ff.
– Vorhaltemaß	1985 / 120 144	– Metall in Beton	1979 / 85 ff.	Labormischer	1978 / 57 ff.
Konstruktions- Leichtbeton	1964 / 127 ff. 1965 / 35 ff. 99 ff. 1967 / 57 ff. 1974 / 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 1991 / 57 ff. (siehe auch Leichtbeton)	– Ursachen von Korrosion	1963 / 106 ff. 1969 / 57 ff. 1979 / 84 ff. 1997 / 79 2000 / 145 ff.	Lagerungseinfluss	1961 / 27 ff. 134 1962 / 124 ff. 1963 / 69 ff. 1964 / 78 ff. 1965 / 150 1966 / 128 ff. 166 1968 / 120 ff. 1970 / 114 ff. 1975 / 128 ff. 1994 / 119 f. (siehe auch Nachbehandlung)
		Kraftableitung	1967 / 53 ff. 1971 / 35 f. 123 ff.	Lasteinleitung	1963 / 73 1964 / 63 80 ff. 1971 / 38 123 ff.
				Lastkollektiv	1981 / 133 ff.
				Le-Chatelier-Versuch	1971 / 78 f.
				Leichtbeton	1960 / 59 ff. 127 ff. 1964 / 107 ff. 127 ff. 1965 / 35 ff. 99 ff. 1967 / 57 ff. 1974 / 111 ff. 121 ff. 133 ff. 1976 / 143 f. (siehe auch Konstruktions-Leichtbeton)
				– Anwendungsgebiete	1964 / 133 ff.
				– Bemessung	1964 / 142 177 ff. 1991 / 57 ff.

Leichtbeton (Forts.)		Luftgehalt (LP-Gehalt)	190 ff.	Mehlkorn	1960 / 101 ff.
– Eigenschaften	1960 / 130 ff. 1964 / 160 ff. 1965 / 53 ff. 106 ff. 1967 / 59 ff. 1974 / 123 ff.	(Forts.)	1966 / 27 ff. 76 f. 1968 / 96 1971 / 113 ff. 1972 / 192 1973 / 95 ff. 1976 / 138 1977 / 59 ff. 1979 / 67 f. 1981 / 170 1983 / 136 1994 / 46 f. 1997 / 93 ff. 2003 / 94 99		1964 / 113 ff. 1968 / 94 1972 / 113 ff. 181 f. 1973 / 87 f. 1975 / 116 1983 / 97 ff. 1988 / 175 ff. 1997 / 58 f.
– Eignungsprüfung	1974 / 126 ff.	– Messverfahren	1962 / 171 1963 / 128 ff. 1966 / 82 f. 1975 / 51 f. 1977 / 60 ff. 1979 / 68	(siehe auch Kornzusammensetzung)	
– Erzeugung in den USA	1964 / 132 f.	Luftporenbildung	1961 / 245 f. 1962 / 168 1965 / 194 ff.	Merkblätter	(siehe auch Richtlinien)
– Kraftfluss	1967 / 53 ff. 1971 / 35 f. 123 ff. 1972 / 143 ff.	Luftporen-Kennwerte	1960 / 119 f. 1962 / 94 ff. 163 1965 / 191 1966 / 75 ff. 1970 / 89 ff. 1971 / 113 ff. 1975 / 40 ff. 1977 / 58 ff. 1981 / 169 ff. 1994 / 47 1997 / 89	– Anstriche	1974 / 157 ff.
– Kriechen	1974 / 91 ff.	– Berechnung	1981 / 177 ff.	– Anstriche auf Beton	1981 / 51 ff.
– Merkblätter	1974 / 111 ff.	– Messverfahren	1981 / 173 ff.	von Wasser-Sammel-	
– Mischungsaufbau	1964 / 153 ff. 1965 / 104 ff. 1967 / 61 f. 1974 / 112 ff. 122 ff. 134 ff. 1976 / 139 ff.	Luftschalldämmung	1976 / 18 ff.	anlagen	
– Normung in den USA	1964 / 140 ff.	Mahlfeinheit	1961 / 181 ff. 1968 / 29 1971 / 81 ff. 1976 / 68 116 f. 1983 / 66 ff. 1997 / 75	– Bodenverfestigung	1978 / 17 ff.
– Schwinden	1974 / 91 ff.	Maracaibo-Brücke	1962 / 143 f. 1964 / 199	im Wasserbau	
– Spannbeton	1964 / 179 f.	Maßeinheiten	1978 / 105 ff.	– Dampfmischen	1974 / 151 ff.
– Wirtschaftlichkeit	1964 / 138 ff.	Massenbeton	1961 / 89 f. 99 f. 117 ff. 1964 / 21 ff. 1968 / 145 ff.	– Deckwerksteine	1967 / 143 ff.
– Zuschlag	siehe Gesteinskörnung, leichte	Meerwasserbauten	1963 / 102 1966 / 39 ff. 1967 / 31 f. 1968 / 33 ff.	– Hydratationswärme	1970 / 179 ff.
Leitfähigkeit, elektrische	1994 / 11 ff. 1997 / 84 ff.	Meerwasserent-	1978 / 93 ff.	– Leichtbeton und	
Liegezeit	1979 / 19 ff.	salzungsanlagen		Stahlleichtbeton I	1974 / 111 ff.
Lösungsgeschwindig-	1988 / 123 ff. keit, spezifisch 145 f.			– Leichtbeton und	
LP-Beton	siehe Frost-Tausalz-Widerstand			Stahlleichtbeton II	1974 / 121 ff.
LP-Zement	1962 / 131 1964 / 106			– Leichtbeton und	
luftelektrische Felder	1975 / 143 ff. 1978 / 157 ff.			Stahlleichtbeton III	1974 / 133 ff.
Luftgehalt (LP-Gehalt)	1960 / 9 ff. 118 130 1961 / 245 ff. 1962 / 101 ff. 136 159 ff. 1963 / 69 89 f. 127 f. 1964 / 105 ff. 1965 / 73 181			– Öleinwirkungen	1966 / 169 ff.
				– Schutzüberzüge	1973 / 125 ff.
				– Spaltenböden	1966 / 69 ff.
				– Wärmebehandlung	1967 / 35 ff.
				– Zementeinpressungen	1970 / 21 ff.
				MgO-Gehalt	1971 / 80
				Mikrohärteprüfung	1983 / 41 ff.
				Mischbinder	1960 / 103
				Mischen	1963 / 35 44 ff. 1972 / 194 1974 / 151 ff. 1976 / 147 f. 1978 / 57 ff. 1981 / 63 f. 1985 / 124 144 f.
				Mischergroße	1978 / 63 ff.
				Mischungsentwurf	siehe Betonzusammensetzung bzw. Stoffraumrech-
					nung
				Mischzeit	1963 / 61 ff. 1964 / 159

Mischzeit (Forts.)	1976 / 147 1981 / 160 f. 1985 / 144 f. 2003 / 94 99	Oberflächenbehandlung	1961 / 267 1963 / 94 f. 103 ff. 1967 / 99 ff. 1973 / 127 f. 1974 / 158 f. 1981 / 52 f.	Porenraum (Forts.)	2003 / 200
Model Code	1979 / 52 ff.	(siehe auch Anstriche, Beschichten, Imprägnieren)		Porenwasser	1981 / 21 ff. 1994 / 101 1997 / 39 2003 / 81 148
NA-Zement	1973 / 110 ff. 161 ff. 1974 / 76 ff. 1997 / 118 2003 / 133 ff.	Oberflächenfeuchte	siehe Eigenfeuchte	Portlandzementklinker	1961 / 44 1971 / 60 1981 / 152 ff. 1983 / 63 ff. 172
Nachbehandlung	1960 / 23 f. 1961 / 124 1962 / 35 60 124 ff. 1963 / 69 ff. 103 f. 122 1964 / 78 159 f. 1965 / 150 f. 204 1966 / 128 ff. 166 1968 / 113 ff. 1970 / 99 ff. 1973 / 90 f. 1974 / 141 1976 / 149 1988 / 84 f. 1991 / 129 209 (siehe auch Oberflächenbehandlung)	Oberflächentextur	1967 / 121 ff.	Portlandkalksteinzement	2000 / 15 ff. 2003 / 174 2005 / 131 ff. 197 ff. 266 ff.
Nacherhärtung	siehe Festigkeitsentwicklung	Ocratieren	1962 / 29 1967 / 99	Portlandkompositzemente	2005 / 131 ff. 197 ff. 266 ff.
Nachhaltigkeit	2003 / 29 ff.	Ökobilanz	2000 / 141 f.	Probenzahl	siehe Statistik
Nachmischen	1963 / 38 44 1979 / 23 f.	Öleinwirkung	1963 / 98 f. 1966 / 169 ff. 1967 / 22 1968 / 130	Prüfkörperabmessungen	siehe Gestaltungseinfluss
Nachverdichten	1960 / 117 125 1961 / 262 1971 / 109 ff. 1981 / 66 ff.	Passivierung	1969 / 60 1972 / 127	Prüfmaschinen- Umstellung	1978 / 116 ff.
Neutronenstreuung	1981 / 36	Permeabilität	1988 / 37 ff. 81 ff. 1994 / 62 105 177	Prüfstellen	1972 / 197 f. 1997 / 21
Newtonsches Fließgesetz	1972 / 53 1973 / 23 ff. 1976 / 124 ff.	Pfähle	siehe Betonpfähle	Pumpbeton	siehe Fördern des Betons
Normalverteilung	siehe Statistik	Pfahlgründung	1962 / 143	Puzzolan	1964 / 113 1983 / 64
Normen	siehe Baunormen	pH-Wert	1960 / 86 1962 / 147 ff. 1967 / 36 1969 / 57 1972 / 126 f.	Puzzolanzusatz	1960 / 101 ff. 1964 / 31 f. 113 ff. 1979 / 74 2003 / 150
Normenfestigkeit	siehe Zementnormenfestigkeit	Phasenneubildungen	1988 / 207 ff. 218 227 1994 / 82	PVC-Brände	1970 / 33 ff.
Normenmörtel	1962 / 132 1968 / 25 1969 / 53 1971 / 65 ff.	Pilzbewuchs	1972 / 117 ff.	Qualitätsmanagement	1997 / 21
		Polymerbeton	1976 / 164	Quarzsand	1983 / 84 ff.
		Porenraum	1960 / 109 ff. 1961 / 201 ff. 1962 / 24 161 ff. 1963 / 87 1965 / 190 1966 / 148 1967 / 77 1969 / 68 ff. 1975 / 106 ff. 1976 / 109 ff. 150 2004 / 513 ff. 575 ff. 1983 / 47 66 1988 / 53 f. 79 1991 / 127 ff. 1994 / 63	Quellen	1964 / 111 f. 1971 / 80 2000 / 93 ff.
				Quellzement	1964 / 109 ff. 1965 / 21 f. 1976 / 140
				Querdehnung	1964 / 169 1968 / 73 ff. 1971 / 39 ff. 123 ff. 1972 / 151 ff. 1978 / 49 f. 1979 / 39 1985 / 110 f.
				radioaktive Strahlen	1961 / 96

Rammpfähle	siehe Betonpfähle	Risse (Forts.)	1968 / 161 ff. 1970 / 83 ff. 1971 / 40 ff. 1972 / 137 ff. 1973 / 67 ff. 1976 / 161 f. 1978 / 45 ff. 1979 / 13 ff. 1988 / 202 f. 1988 / 217 226 1994 / 181 ff. 1997 / 109 ff. 136 f. 2000 / 61 ff. 73 ff. 93 2003 / 165	Schlagfestigkeit	1962 / 144 1968 / 49 ff. 1979 / 36 ff. 1981 / 101 ff. 1983 / 158
RAM-Verfahren	1981 / 38 ff.			Schlammverfestigung mit Zement	1979 / 113 ff.
Raubeständigkeit	1962 / 153 1968 / 30 1971 / 76 ff.			Schnellprüfverfahren	1981 / 34 ff.
Raumgewicht	siehe Rohdichte			Schnellzement	1976 / 119 f. 140
Reaktorbeton	siehe Strahlenschutzbeton			Schrumpfen	1961 / 133 1973 / 67 ff. 1976 / 161 f. 1979 / 13 ff. 1983 / 99 ff.
Recycling	1988 / 144 159 ff. 1994 / 102 f. 2003 / 29 ff. 47 ff. 2005 / 515 ff. 575 ff.	Rissüberbrückung	1962 / 77 1963 / 121	Schubfestigkeit	1964 / 167 1965 / 110
Regelkonsistenz	1985 / 120	Rohdichte	1960 / 62 f. 127 ff. 1961 / 106 f. 1964 / 155 160 ff. 208 f. 1965 / 36 f. 106 1971 / 24 f. 1976 / 139	Schutzüberzüge	siehe Betonschutz
Reife	1961 / 10 ff. 1963 / 172			- Merkblatt	1973 / 125 ff.
Relaxation	1971 / 169 ff. 2000 / 65 f.			Schwermetalle	1988 / 143 ff. 173 f.
Restfestigkeit	1981 / 26 f.	Rohrinnenkühlung	1964 / 41 ff.	Schwinden	1960 / 73 ff. 134 1961 / 235 ff. 1963 / 24 1964 / 172 f. 1965 / 56 ff. 108 f. 1967 / 40 f. 1969 / 24 f. 35 f. 1970 / 127 ff. 1971 / 169 1976 / 161 1977 / 42 1983 / 27 ff. 140 ff. 1994 / 186 2000 / 93 ff. 2003 / 55 68 159
Restwasser	2000 / 49 ff. 2003 / 59 ff.	Rostschutz	siehe Korrosionsschutz		
Rheologie von Zementleim und Frischbeton	1973 / 21 ff. 1974 / 24 ff. 1976 / 123 ff. 1985 / 132 ff. 1997 / 33 45 61 ff. 2000 / 39 ff. 2003 / 104 115 126 f. 2004 / 213 ff.	Rüttelflasche	1960 / 124 1962 / 87 ff.		
		Rütteltisch	1960 / 60 65 ff.		
		Säureangriff	siehe chem. Widerstandsfähigkeit		
		Schachtausbau	1960 / 25 1962 / 81 177 ff. 1963 / 173 f. 1970 / 23 ff.		
Richtlinien	(siehe auch Merkblätter)	Schadstoffe, organische	1994 / 106 2000 / 123 ff.	Schwindspannungen	1960 / 73 ff. 1961 / 134 237 ff.
- Alkalireaktion	1974 / 71 ff. 2006 / 599 ff. 2007 / 63 ff.	Schalensrisse	1961 / 99 1964 / 24 1968 / 161 f.	Schwingungen	1981 / 62 ff. 130 ff.
- Fließbeton	1974 / 143 ff.	Schallschutz	1976 / 17 ff.	Selbstverdichtender Beton	2000 / 39 ff. 2003 / 103 ff. 113 ff. 2004 / 213 ff.
- Gärfuttersilos	1962 / 33 ff.	Schalung	1962 / 30 55 f.	- Prüfung	2003 / 106 f. 115
- Grubenausbau	1965 / 155 ff.	Schaumbeton	1964 / 108	- Zusammensetzung	2003 / 122
- Spritzbeton	1966 / 177 ff.	Scheinfugen (Massenbeton)	1968 / 171	Sekundärstoff	1988 / 143 ff. 159 ff.
- Wirksamkeitsprüfung von Zusatzmitteln	1975 / 47 ff.	Schieferton	1964 / 143 ff.		
RILEM-Empfehlungen	1979 / 48 ff.	Schildvortrieb	1962 / 145		
Risse	1960 / 23 79 1961 / 99 133 f. 1963 / 106 1964 / 21 ff. 1966 / 44 ff.				

Setzmaß (Slump)	1985 / 18 ff. (siehe auch Konsistenz)	Spritzbeton (Forts.)	1994 / 183	Straßenbeton (Forts.)	
Sieblinien	1961 / 139 f. 1968 / 92 f. 1972 / 176 ff. 1976 / 141 1983 / 105 ff. (siehe auch Kornzusammensetzung)	Spritzmörtel	1963 / 119 ff. 1966 / 177 ff.	- Dränbeton	2000 / 111 ff.
SI-Einheiten	1978 / 105 ff.	Spundwände	1962 / 72	Streckenausbau	siehe Grubenausbau
Silicastaub	2003 / 125 ff. 152 185	Stahlfaserbeton	1985 / 73 ff.	Suevit-Trass-Zement	1960 / 102
Silos	1961 / 215 ff. 1962 / 23 ff. 33	Stahlfaserspritzbeton	1983 / 155 ff.	Sulfatträger	siehe Erstarren
Sinterbims	1965 / 39 ff.	Stahlleichtbeton		Sulfatwiderstand	siehe chemische Widerstandsfähigkeit
Spaltenböden	1966 / 57 ff. 69 ff.	(siehe Konstruktions-Leichtbeton)		Synchrotronbau	1961 / 301
Spaltrisse	1961 / 99 1964 / 25 f. 1968 / 146 ff.	Standardabweichung	siehe Statistik	Tausalz	1962 / 161 ff. 1965 / 189 f.
Spaltzugfestigkeit	1963 / 61 f. 79 f. 1964 / 59 ff. 166 f. 1970 / 103 ff. 1981 / 114 1983 / 137 ff. 158 1985 / 108	Standspuren	1962 / 166	Tausalzwiderstand	siehe Frost-Tausalz-Widerstand
- Einflussgrößen	1964 / 73 ff.	Startbahnen	1961 / 231	Tauwasser	siehe Kondenswasser
- Prüfverfahren	1964 / 66 f. 80 ff.	Statistik	1960 / 91 ff. 1964 / 188 ff. 1969 / 85 ff. 1997 / 25 f.	Tellermischer	1978 / 60
- bei tiefen Temperaturen	1970 / 62 ff.	Stauraumdichtung	1962 / 63 ff. 141 1973 / 41 ff.	Temperaturbean- spruchungen	1970 / 57 ff. 1981 / 19 ff. 141 ff. (siehe auch Frostdehnung und Wärmedehnung)
Spannbetonstraße	1961 / 232 1965 / 21 ff.	Steife	siehe Konsistenz	Temperatureinfluss	siehe Betontemperatur
Spannungs-Dehnungs- Linien	1974 / 48 1978 / 37 ff. 1979 / 38 1981 / 22 ff. 1983 / 158 f. 1985 / 108 ff. 1991 / 57 ff. 1994 / 188 f.	Stoffraumrechnung	1960 / 109 f. 1961 / 105 ff. 1963 / 130 ff. 1965 / 139 f. 1976 / 137	Temperaturspannungen	1961 / 99 120 134 211 1962 / 107 161 1964 / 22 ff. 1967 / 39 f. 47 1968 / 146 ff. 1970 / 82 ff. 1973 / 72 ff. 1981 / 25 ff. 141 ff. 1994 / 187 f. (siehe auch Wärmedehnung)
Spannungsrissskorrosion	1969 / 58 f.	Strahlenschutzbeton	1961 / 91 ff. 299 ff. 1964 / 47 ff. 1971 / 21 ff. 1975 / 17 ff. 1976 / 31 ff. 168	Tetrapoden	1962 / 72
Spannungsverteilung	1970 / 83 ff. 1972 / 135 ff. 1981 / 138 ff.	- Zusätze	1961 / 105	Ton(schiefer)	1964 / 143 ff.
spezifische Oberfläche	siehe Mahlfineinheit	Straßenbau	1961 / 221 ff. 2000 / 93 111	Tragverhalten	1972 / 135 ff. 1978 / 31 ff. 1981 / 138 ff.
Spritzbeton	1966 / 177 ff. 1971 / 99 1973 / 139 ff. 1983 / 155 ff.	- hydraulisch geb. Tragschicht	1988 / 155 159 ff. 1944 / 11 ff. 102 ff.	Transportbeton	1962 / 9 ff. 109 ff. 117 1963 / 21 ff. 1964 / 219 ff. 1965 / 113 ff. 144 1968 / 90 1972 / 188 1974 / 138 f. 1985 / 124 f. 2003 / 103 ff.
		Straßenbeton	1960 / 23 1961 / 226 f. 1962 / 127 159 ff. 1965 / 25 ff. 73 ff. 162 f. 201 ff. 1966 / 26 ff. 75 ff. 1967 / 121 ff. 1973 / 73 ff. 1977 / 149 ff. 1979 / 81 f. 2000 / 93 ff. 2003 / 87 ff.		

Trass	1960 / 101 ff. 1971 / 60 f. 1983 / 64 ff.	Verdichten (Forts.)	1971 / 155 ff. 1976 / 149	Wasseraufnahme	1960 / 116 1964 / 154 174 ff. 1965 / 180 f. 1975 / 113 ff. 1988 / 220 1991 / 206 1994 / 61 2004 / 513 ff. 575 ff.
Trasszement	1960 / 102 1971 / 60 ff. 1983 / 77 ff.	Verdichtungsmaß	1964 / 207 ff. 1985 / 18 ff. <small>(siehe auch Konsistenz)</small>	Wasserbau	1961 / 267 ff.
Trasszusatz	1960 / 101 ff.	Verflüssiger	siehe Zusatzmittel	Wasserbindung	1960 / 108 f. 1961 / 204 1962 / 105 1971 / 24 1975 / 19 ff. 1991 / 200 f.
Treiben	1962 / 153 1968 / 30 1971 / 80 ff.	Verformungen	siehe Formänderungen	Wasserdampfdiffusion	1975 / 112 f.
Trinkwasserbehälter	2003 / 191 ff.	Verformungs- charakteristik	1970 / 65 ff. 1974 / 48 ff. 1978 / 34 ff. 1979 / 38 1981 / 22 ff. 1983 / 156 ff. 1991 / 57 ff. 1971 / 46 f. <small>(siehe auch Belastungsgeschwindigkeit)</small>	Wassergehalt	1962 / 169 f. 181 1964 / 156 ff. 208 ff. 1965 / 139 1966 / 90 1971 / 155 ff. 1973 / 87 ff. 1974 / 153 1975 / 17 ff. 107 ff. 1976 / 138 ff. 1978 / 121 ff. <small>(siehe auch Betonzusammensetzung und Konsistenz)</small>
Trittschalldämmung	1976 / 26 f.	Verpressen	siehe Auspressen	- Prüfung	1977 / 106 ff. 1981 / 36 f.
Trockendocks	1962 / 144	Verschleißwiderstand	siehe Abnutzwiderstand	Wasserrückhalte- vermögen	1973 / 67 ff. 1979 / 16 ff.
Trocknungsrisse	1973 / 76 ff.	Verzinkung	1969 / 63 1979 / 86	Wasserstoffversprödung	1969 / 59
Tunnelbau	1962 / 145 1964 / 51 f. 1994 / 181 ff. 2000 / 73 ff.	Verzögerer	siehe Zusatzmittel	Wasserundurchlässigkeit	siehe dichter Beton
Überdeckung	siehe Korrosionsschutz	Wärmebehandlung	1960 / 29 ff. 1961 / 273 ff. 1963 / 169 ff. 1964 / 163 ff. 1967 / 35 ff. 51 f. 1988 / 199 ff. 215 ff.	- Prüfverfahren	1966 / 146 f. 1988 / 50 ff.
Uferbefestigung	1962 / 63 ff. 67 ff. 1967 / 143 ff. 1968 / 33 ff. 1971 / 89 ff. 1978 / 20 ff.	Wärmedämmung	siehe Wärmeschutz	Wasserzementwert	siehe Betonzusammensetzung
Ultraschall-Prüfung	1994 / 39	Wärmedehnung	1960 / 132 f. 1961 / 210 f. 1962 / 106 f. 1964 / 174 1967 / 38 f. 1969 / 24 f. 35 f. 1970 / 67 1976 / 162	- Prüfung	1977 / 107 ff. 1981 / 35 ff.
Umrechnung von Festigkeiten	siehe Festigkeitsvergleich und Festigkeitsverhältnis	Wärmeentwicklung	siehe Hydratationswärme	- wirksamer	1961 / 200 ff. 1962 / 136 170 1974 / 124
Umweltschutz	1988 / 143 ff. 159 ff. 1991 / 107 ff. 1994 / 53 ff. 89 ff. 151 ff. 213 ff. 2000 / 135 ff.	Wärmeleitfähigkeit	1960 / 134 f. 1964 / 32 f. 174 1965 / 110 f. 1970 / 68 ff. 1974 / 125 1976 / 44 ff.	Wasserzementwert- Gesetz	1960 / 111 1962 / 129 f. 1963 / 64 f. 1964 / 73 f. 1965 / 140 1966 / 133 ff. 1967 / 67 1969 / 51 ff. 1970 / 165 ff.
Unterwasserbeton	1966 / 187 ff. 1972 / 192	Wärmeschutz	1963 / 54 ff. 1976 / 39 ff. <small>(siehe auch Wärmeleitfähigkeit)</small>		
Vakuumbeton	1976 / 139	Wasseranspruch	1965 / 135 ff. 1972 / 113 ff. 1978 / 121 ff. 1991 / 200		
Variationskoeffizient	siehe Statistik				
Vebe-Zeit	1985 / 18 ff. <small>(siehe auch Konsistenz)</small>				
Verankerungskörper	1964 / 53				
Verarbeitbarkeit	siehe Konsistenz				
Verdichten	1960 / 59 ff. 65 ff. 122 ff. 1962 / 83 ff. 1964 / 159 207 ff. 1965 / 148 ff.				

Wassermzementwert-Gesetz (Forts.)	1971 / 74 144 f. 1972 / 166 1976 / 137 1988 / 87 ff.	Zement (Forts.)	– Granulometrie 1983 / 61 ff. 2000 / 25 ff.	Zementgehalt (Forts.)	– Prüfung 1977 / 106 ff. 1981 / 37 ff. 1994 / 11 ff.
Wassermzementwert-Tafeln	1972 / 165 ff.	– heißer	1961 / 132 f.	Zementgemische	1961 / 271 f. 1964 / 99
Wegebau	1961 / 227 ff.	– Optimierung	1985 / 117 131 147	Zement-Flugasche-gemische	2003 / 171 174
Widerlager	1964 / 53 1968 / 145 ff.	– Prüfverfahren	1971 / 57 ff. 1997 / 22 f.	Zementeinbindung	1988 / 143 ff. 172 f. 1994 / 89 ff.
Winterbau	1963 / 153 1968 / 99	– Reaktivität	2000 / 25 ff.	Zementinjektionen	siehe Auspressen
Witterungsbeständigkeit	1972 / 33 ff. 1976 / 164 f. 1981 / 141 ff.	– Sulfatgehalt	1971 / 80 f. 1981 / 155 f. 1988 / 205	Zementklinker	1961 / 44 1971 / 60 1981 / 152 ff. 1983 / 63 ff. 172 2003 / 74
Wöhlerlinie	1981 / 130 ff.	– Sulfatträger	1981 / 154 ff. 1983 / 171 ff. 1985 / 132 f. 1988 / 212	Zementleim	1961 / 200 1963 / 46 ff. 1985 / 132 ff. 1997 / 33 69
Zeitfestigkeit	1981 / 135 f.	– Temperatur	1961 / 132 f.	– Scherwiderstand	1997 / 51 ff. 2003 / 7 ff. 133 ff.
Zement		– Zumahlstoffe	1983 / 82 ff. 1991 / 174 f. 194 f. 2003 / 133 ff.	(siehe auch Rheologie von Zementleim und Frischbeton sowie Zementsuspension)	
– Alter	1961 / 190 196	Zementanwendung	2003 / 12 23 f.	Zementnorm	1968 / 21 ff. 1971 / 55 ff. 1976 / 139 f. 1997 / 7 ff. 2000 / 7 ff.
– Alkaligehalt	1997 / 128 138 145 2003 / 133 ff.	Zementarten	1971 / 61 ff. 1976 / 140 1981 / 91 ff. 1983 / 72 ff. 1991 / 171 ff. 193 ff. 1994 / 164 1997 / 8 f. 27 2000 / 12 15 2003 / 13 f. 133 ff. 2005 / 131 ff. 197 ff. 266 ff.	Zementnormenfestigkeit	1960 / 111 1962 / 123 ff. 1963 / 146 1965 / 132 1966 / 125 f. 1967 / 70 f. 1968 / 25 ff. 1969 / 51 ff. 1970 / 165 ff. 1971 / 69 ff. 1997 / 13 f. 69 2003 / 10
– amerikanischer	1962 / 131 1964 / 31 1966 / 21 ff.	(siehe auch Kolloidzement, LP-Zement, NA-Zement, Quellzement, Schnellzement, Suvit-Trass-Zement, Trasszement, Zementklinker sowie – unter chem. Widerstandsfähigkeit – Zemente mit hohem Sulfatwiderstand)		Zementstein	1960 / 108 ff. 1961 / 199 ff. 1963 / 87 f. 1967 / 37 f. 66 ff. 1969 / 67 ff. 1976 / 107 ff. 150 f. 1983 / 61 ff. 1994 / 80 96 f. 1997 / 39 f.
– Auswahl	1962 / 105 1963 / 102 1964 / 32 1965 / 132 1966 / 21 ff. 125 ff. 161 ff. 1967 / 30 f. 1978 / 147 ff. 1981 / 91 ff. 164	Zementeigenschaften	2003 / 11		
– Bestandteile	1983 / 61 ff. 172 1988 / 68 f. 1994 / 21 f. 81 1997 / 10 ff. 2003 / 13 f.	Zementgehalt	1960 / 114 f. 1961 / 139 1963 / 146 ff. 1964 / 29 f. 74 f. 161 f. 1966 / 34 ff. 1968 / 88 f. 1971 / 73 142 f. 155 1978 / 143 ff. 1994 / 196 f.		
– Eigenschaften	1997 / 13 ff.	(siehe auch Betonzusammensetzung)			
– Erstarrungsverhalten	1981 / 145 ff. 1983 / 169 ff. 1985 / 121 f. 131 ff. (siehe auch Erstarren)				
– Füller	1983 / 64 ff.				

Zementstein (Forts.)

- elastische Eigenschaften 1970 / 149 ff.
1978 / 42 ff.
- Erhärtungsgeschwindigkeit 1969 / 74 ff.
1976 / 114 ff.
1994 / 117
- Faserzusatz 1969 / 78 ff.
1974 / 45 ff.
1979 / 31 ff.
- Festigkeitsbildung 1961 / 201 ff.
1969 / 67 ff.
1976 / 108 ff.
1978 / 43 ff.
1981 / 154 ff.
- Festigkeitssteigerung durch elektr. Verfahren 1969 / 135 ff.
- Formänderungen 1978 / 42 ff.
- Frosteinwirkung 1963 / 87 f.
1979 / 62 f.
- Gefüge 1983 / 61 ff.
170 ff.
1988 / 53
81 f.
149 f.
202 f.
- Gefüge (Forts.) 1991 / 107 ff.
1997 / 39 f.
- Korrosion 2003 / 192 f.
- Schichtdicke 1967 / 69
1968 / 68
- bei hohen Temperaturen 1969 / 28 ff.
35
1975 / 23 ff.
- Tragverhalten 1978 / 42 ff.
- Wassergehalt 1975 / 19 ff.
107 ff.
- Wassertransport 1975 / 109 ff.

Zementsuspension 1961 / 177 ff.
1962 / 141
1970 / 21 ff.
1972 / 51 ff.
1973 / 21 ff.
1976 / 123 ff.
1994 / 18 f.

Zugabewasser siehe Anmachwasser

Zugfestigkeit 1962 / 106 f.
1963 / 60 f.
79 f.
1964 / 59 ff.
1970 / 99 ff.
1976 / 156
1981 / 114

(siehe auch Biegezugfestigkeit, Spaltzugfestigkeit)

Zumahlstoff

Zusatzmittel

- Beschleuniger

- Dichtungsmittel

- Einpresshilfen

- Fettalkohol

- Fließmittel

- Langzeitverzögerer

- LP-Bildner

- Superverflüssiger

- Verflüssiger

- 1983 / 82 ff.
- 1991 / 174 f.
- 195 f.
- 1962 / 57
- 1964 / 87 ff.
- 1968 / 93
- 1972 / 179 f.
- 1975 / 33 ff.
- 1976 / 144 ff.
- 1979 / 13 ff.
- 1981 / 161 ff.
- 1983 / 169 ff.
- 1997 / 33 ff.
45 ff.
61 ff.
- 2000 / 40
127
- 1964 / 99 ff.
- 1973 / 142 ff.
- 1975 / 44
- 1964 / 117 f.
- 1975 / 42 f.
105 ff.
- 1977 / 64
- 1975 / 44 f.
- 1979 / 24 ff.
- 1974 / 32 ff.
- 1975 / 39 f.
- 1977 / 64
151
- 1979 / 17 ff.
- 1983 / 113 ff.
- 1985 / 122 f.
- 1991 / 21 ff.
- 1994 / 156
- 1997 / 61
94 f.
- 2003 / 91 ff.
125 ff.
- 2005 / 515 ff.
575 ff.
- 1960 / 9 ff.
118
- 1962 / 131
160 ff.
- 1964 / 104 ff.
- 1965 / 167
- 1975 / 40 ff.
- 1977 / 64
- 1991 / 204
- 1997 / 91 f.
- 2003 / 87 ff.
- siehe Fließmittel
- 1961 / 241 ff.
- 1964 / 102 ff.
- 1975 / 39 f.
- 1979 / 17 ff.
- 1985 / 122 f.
- 1991 / 204
- 1997 / 33
45
94 f.

Zusatzmittel (Forts.)

- Verzögerer 1961 / 260 ff.
1964 / 102 ff.
1969 / 75
1975 / 43 f.
1979 / 17 ff.
1981 / 162 f.
1983 / 169 ff.
1985 / 122 f.
1991 / 204
2003 / 71 ff.
- Wirksamkeitsprüfung 1975 / 33 ff.
47 ff.
- Elution 1997 / 39 ff.
- Sorption 1997 / 37 ff.
- RR/UV-Spektroskopie 1997 / 34 ff.

Zusatzstoffe 1960 / 101 ff.
1964 / 97 ff.
1968 / 93 f.
1969 / 27 f.
1972 / 180 f.
1976 / 145 f.
1981 / 161 ff.
1985 / 123
1988 / 175 ff.
1991 / 83 ff.
114 f.
157 ff.
1994 / 151 ff.
1997 / 69 ff.
2000 / 25 ff.
40
126
2003 / 125 ff.
150 f.

- organische 1994 / 166
2000 / 113 f.

Zuschlag siehe Gesteinskörnung

Zwangzugspannungen 1994 / 181
2000 / 64 f.
76 f.
2003 / 164

Zwischenlagen 1960 / 27
1961 / 49 ff.