

# **Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff für umweltfreundliche Betone**

Bestimmung eines Anrechenbarkeitsfaktors zur Sicherstellung  
gleichwertiger Festbetoneigenschaften

Vom Fachbereich Bau- und Umweltingenieurwissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte

DISSERTATION

von

**Christian Alexander Herget M.Sc.**

aus

Marburg / Lahn

**D17**

**Darmstadt 2022**

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Carl-Alexander Graubner
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Christoph Motzko
Tag der Einreichung:	12. Oktober 2022
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Dezember 2022

Herget, Christian Alexander: Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff für umweltfreundliche Betone - Bestimmung eines Anrechenbarkeitsfaktors zur Sicherstellung gleichwertiger Festbetoneigenschaften

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2022  
Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International  
<https://creativecommons.org/licenses/>

„Die Grenzen des Betons sind die Grenzen unserer Phantasie.“

Bernd Hillemeier



## ZUSAMMENFASSUNG

Aus Zement, Wasser und Gesteinskörnung hergestellter Beton ist nach Wasser der derzeit mengenmäßig am häufigsten verwendete Stoff auf unserer Erde. Dabei ist die Herstellung von Zement mit etwa 8 % der anthropogenen Treibhausgasemissionen verbunden. Durch Kalksteinmehl, das als inerter Betonzusatzstoff im Betonwerk dem Beton zugegeben werden kann, lässt sich der Zementgehalt im Beton deutlich reduzieren. Jedoch sind hierfür Entwurfs- und Anwendungsregeln zu erarbeiten, die die Herstellung eines ausreichend leistungsfähigen und dauerhaften Betons ermöglichen. Hierfür eignen sich Anrechenbarkeitsfaktoren ( $k$ -Wert) auf den technisch bzw. normativ notwendigen  $w/z$ -Wert sowie den Mindestzementgehalt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst mithilfe eines umfassenden Versuchsprogramms gezeigt, dass Kalksteinmehl während der Erhärtung des Betons die Reaktionskinetik des Zements nicht signifikant beeinflusst. Hauptsächlich durch physikalische Effekte wird jedoch eine merkbare Mitwirkung zur Betonleistungsfähigkeit erzielt. Durch eine Anpassung des absoluten Wassergehalts kann eine vergleichbare Mikrostruktur und Leistungsfähigkeit von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl erreicht werden. Als Ergebnis einer umfassenden Literaturstudie über die Leistungsfähigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl kann festgehalten werden, dass bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit des Betons auch eine gleichwertige, teilweise sogar bessere Dauerhaftigkeit erreicht wird. Um die spätere Druckfestigkeit bereits vor der Herstellung des Betons vorhersagen zu können, sollte das Kalksteinmehl bei der Bestimmung des notwendigen Wasser-Zement-Werts ( $w/z$ -Wert) als Zementäquivalent mithilfe eines Anrechenbarkeitsfaktors berücksichtigt werden. Hierfür wurde ein genaues Verfahren vorgestellt, das die Anrechenbarkeit des Kalksteinmehls in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel und von den spezifischen Oberflächen des Kalksteinmehls und des verwendeten Portlandzements bestimmt.

Für den praxisgerechten Mischungsentwurf unter Einhaltung der deskriptiven Vorgaben zum Mischungsentwurf nach DIN 1045-2 konnte eine Vereinfachung vorgenommen werden, wobei ein Anrechenbarkeitsfaktor von  $k_{KSM} = 0,15$  für Kalksteinmehlgehalte von bis zu 50 M.-% im Bindemittel vorgeschlagen wird. Zudem kann das Kalksteinmehl zu 100 % auf den Zementgehalt angerechnet werden, um den Mindestzementgehalt nach DIN 1045-2 einzuhalten, was bei konsequenter Umsetzung zu einer deutlichen Reduktion der zementinduzierten Treibhausgasemissionen führt.

## ABSTRACT

After water, concrete made from cement, water and aggregate is currently the most frequently used building material on our planet in terms of volume. The production of cement is associated with around 8% of anthropogenic greenhouse gas emissions. Limestone powder, which can be added to concrete in the concrete plant as an inert supplementary cementitious material, can significantly reduce the cement content in concrete. However, design and application rules have to be worked out that allow the production of a sufficiently high-performance and durable concrete. For this purpose, creditability factors ( $k$ -value) on the technically or normatively required  $w/c$ -ratio as well as the minimum cement content are suitable.

Within the scope of the present work, with the aid of a comprehensive experimental program it was first shown that limestone powder does not significantly influence the reaction kinetics of the cement during hardening of the concrete. However, a noticeable contribution to the concrete performance is achieved mainly by physical effects. Hereby, at constant water content, high substitution rates lead to a significant decrease in concrete performance. By adjusting the absolute water content, comparable microstructure and performance of concretes with and without limestone powder can be achieved. As a result of a comprehensive literature study on the performance of concretes with limestone powder it can be stated that with a comparable compressive strength of the concrete also an equivalent, partly even better durability is achieved. In order to be able to predict the subsequent

compressive strength even before the concrete is produced, the limestone powder should be taken into account in the determination of the necessary water-cement ratio ( $w/c$ -ratio) as cement equivalent with the aid of a creditability factor. For this purpose, a precise method was presented that determines the creditability of the limestone powder as a function of the limestone powder content in the binder and of the specific surface areas of the limestone powder and the Portland cement used.

For the practical mix design in compliance with the descriptive specifications for mix design according to DIN 1045-2, a simplification could be made, whereby a creditability factor of  $k_{KSM} = 0.15$  is proposed for limestone powder contents of up to 50 wt.-% on the binder. In addition, 100 % of the limestone powder can be credited to the cement content in order to comply with the minimum cement content according to DIN 1045-2, which, if implemented consistently, will lead to a significant reduction in cement-induced greenhouse gas emissions.

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>Formelzeichen und Variablen.....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung .....	5
1.3 Prinzipielle Vorgehensweise .....	5
<b>2 Grundlagen zur Verwendung von Kalksteinmehl als Bestandteil von Beton.....</b>	<b>7</b>
2.1 Einführung .....	7
2.2 Begriffsklärung .....	7
2.3 Allgemeines zur Verwendung von Kalksteinmehl bei der Betonherstellung .....	9
2.4 Einsatzmöglichkeiten von Kalksteinmehl in der Betontechnologie .....	10
2.4.1 Verwendung von Kalksteinmehl .....	10
2.4.2 Zementhauptbestandteil .....	11
2.4.3 Füller .....	13
2.4.4 Betonzusatzstoff .....	15
2.5 Eigenschaften des Kalksteinmehls .....	17
2.5.1 Herkunft des Kalksteins .....	17
2.5.2 Spezifische Oberfläche .....	18
2.5.3 Gehalt an tonigen Bestandteilen .....	20
2.5.4 Alkaligehalt .....	22
2.5.5 Gehalt an organischem Kohlenstoff .....	22
2.6 Physikalische und chemische Effekte von Kalksteinmehl im Beton .....	23
2.6.1 Unterscheidung der Effekte von Kalksteinmehl im Beton .....	23
2.6.2 Physikalische Effekte .....	24
2.6.3 Chemische Mitwirkung .....	33
2.7 Zusammenfassung .....	36
<b>3 Anrechenbarkeit von Betonzusatzstoffen beim Betonmischungsentwurf.....</b>	<b>37</b>
3.1 Allgemeines .....	37
3.2 Anrechnung von Betonzusatzstoffen .....	37
3.2.1 k-Wert-Ansatz nach DIN EN 206-1 und CEN TR 16639 .....	37
3.2.2 Grundsätze der Anrechenbarkeit von Betonzusatzstoffen .....	38
3.2.3 Möglichkeiten der Anrechenbarkeit .....	38
3.2.4 Vergleich der Dauerhaftigkeit mit der Betondruckfestigkeit .....	40
3.3 Bestehende Anrechenbarkeitsfaktoren für Betonzusatzstoffe .....	44
3.3.1 Deutschland .....	44
3.3.2 International .....	45

3.3.3	Stand der Forschung .....	46
3.4	Zusammenfassung .....	48
<b>4</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen .....</b>	<b>49</b>
4.1	Allgemeines .....	49
4.2	Versuchsprogramm.....	49
4.3	Ausgangsstoffe .....	50
4.3.1	Zement und Kalksteinmehl.....	50
4.3.2	Gesteinskörnung .....	53
4.3.3	Betonverflüssiger .....	53
4.4	Herstellung, Lagerung und Vorbereitung der Proben.....	53
4.5	Ergebnisse der Prüfung der mechanischen Eigenschaften .....	54
4.5.1	Druckfestigkeit .....	54
4.5.2	Elastizitätsmodul .....	57
4.6	Untersuchungen der Mikrostruktur der Bindemittelsteine und Betone .....	58
4.6.1	Rasterelektronenmikroskopie .....	58
4.6.2	Chemisches Schwinden .....	59
4.6.3	Porosität .....	60
4.6.4	Porenradienverteilung.....	62
4.6.5	Wasserdampfdiffusion.....	64
4.6.6	Wasserdampfsorptionsisotherme.....	65
4.6.7	Spezifische Oberfläche .....	67
4.7	Zusammenfassung .....	68
<b>5</b>	<b>Eigenschaften von Betonen mit Kalksteinmehl .....</b>	<b>69</b>
5.1	Allgemeines .....	69
5.2	Frischbetoneigenschaften .....	69
5.2.1	Frischbetonrheologie .....	69
5.2.2	Verwendung von Betonverflüssigern .....	72
5.2.3	Hydratationswärmeentwicklung.....	73
5.2.4	Nachbehandlung .....	75
5.3	Mechanische Eigenschaften .....	76
5.3.1	Druckfestigkeit .....	76
5.3.2	Zugfestigkeit.....	82
5.3.3	Elastizitätsmodul .....	84
5.4	Dauerhaftigkeit .....	86
5.4.1	Art der äußeren Einflüsse .....	86
5.4.2	Karbonatisierungswiderstand .....	87
5.4.3	Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel .....	94



5.4.4	Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel mit Tausalzbeanspruchung .....	100
5.4.5	Chlorideindringwiderstand.....	102
5.4.6	Widerstand gegen chemischen Angriff.....	107
5.4.7	Widerstand gegen Abrasion .....	113
5.5	Kriechen und Schwinden .....	114
5.6	Alkali-Silika-Reaktion .....	121
5.7	Ultrahochfeste Betone.....	122
5.8	Bindemittel aus Kompositzementen und Kalksteinmehl .....	123
5.9	Zusammenfassung.....	124
<b>6</b>	<b>Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl für die Abschätzung der</b>	
	<b>Betondruckfestigkeit.....</b>	<b>127</b>
6.1	Allgemeines .....	127
6.2	Konzept der vergleichbaren Betonleistungsfähigkeit .....	128
6.3	Konzept der vergleichbaren Betondruckfestigkeit.....	129
6.3.1	Grundlagen für die Ermittlung der Anrechenbarkeit auf den w/z-Wert .....	129
6.3.2	Einfluss des Wasser-Zement-Verhältnisses im Beton .....	131
6.3.3	Empirischer Ansatz .....	132
6.3.4	Varianten der Kalksteinmehlsubstitution.....	136
6.3.5	Berücksichtigung des Kalksteinmehlgehalts ( $k_1$ ).....	137
6.3.6	Berücksichtigung der Mahlfeinheit der Bindemittelbestandteile ( $k_2$ ) .....	139
6.3.7	Vereinfachter Ansatz.....	143
6.3.8	Modellunsicherheit.....	146
6.3.9	Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl auf den Zementgehalt .....	147
6.4	Zusammenfassung.....	148
<b>7</b>	<b>Vorschlag für die Einführung eines Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl</b>	
	<b>.....</b>	<b>149</b>
7.1	Allgemeines .....	149
7.2	Anforderungen an das Kalksteinmehl und Grenzwerte für dessen Anrechenbarkeit... 149	
7.3	Berücksichtigung von Kalksteinmehl beim Mischungsentwurf von Beton.....	151
7.3.1	Anrechnung auf den Wasser-Zement-Wert.....	151
7.3.2	Anrechnung auf den Zementgehalt .....	152
7.4	Vorschlag zur Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2/153	
7.5	Vorschlag zur Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl in Kombination mit anderen Betonzusatzstoffen.....	154
7.6	Robustheit gegenüber Umgebungseinflüssen .....	155
7.7	Robustheit gegenüber Schwankungen der Betonzusammensetzung.....	156

7.8	Auswirkung auf die Umweltwirkungen und die Kosten von Beton.....	157
7.9	Zusammenfassung.....	161
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>163</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>169</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>201</b>

**FORMELZEICHEN UND VARIABLEN**

## Große lateinische Buchstaben

<i>A</i>	Empirischer Parameter
<i>B</i>	Empirischer Parameter
<i>C</i>	Teilchenzahldichte [ $\text{m}^{-3}$ ]
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_{K,\text{medium}}$	Diffusionskoeffizient eines bestimmten Mediums [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_{K,\text{pore}}$	Knudsenkoeffizient
<i>E</i>	Elastizitätsmodul [ $\text{kN}/\text{mm}^2$ ]; Index: H: Hydratationsprodukte; hcp: Bindemittelstein
$J_x$	Diffusionsstromdichte in x-Richtung [ $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
<i>K</i>	Basiszementgehalt in der Bindemittelzusammensetzung [M.-%]
$K_g$	Parameter zur Berücksichtigung der Gesteinskörnung [-]
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante [ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ]
<i>S</i>	Sättigungsgrad [%/-]
<i>T</i>	Temperatur [K]
<i>V</i>	Volumen
$V_a$	Volumen der Luft im Beton [ $\text{l}/\text{m}^3$ ]
$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen des erhärteten Bindemittels [ $\text{m}^3$ ]
$V_{\text{hcp}}$	Volumenanteil des erhärteten Zementleims [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]
$V_H$	Feststoffvolumen des erhärteten Bindemittels [ $\text{m}^3$ ]
$V_{\text{KSM}}$	Volumenanteil des Kalksteinmehls [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]
$V_m$	Masse des an den Porenwänden adsorbierten Wassers zwischen 11 und 30 % RH [g]
$V_w$	Volumenbezogener Wassergehalt [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]
$V_z$	Volumenbezogener Zementgehalt [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]
<i>Z</i>	Zement

## Kleine lateinische Buchstaben

<i>a</i>	Zusatzstoffgehalt [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$d_{90}$	Partikeldurchmesserperzentil: 90 M.-% der Partikel sind kleiner als dieser Wert
<i>f</i>	Flugaschegehalt im Beton [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$f_c$	Betondruckfestigkeit [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]
$f_{c,\text{calc.}}$	berechnete Betondruckfestigkeit [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]
$f_{c,\text{exp.}}$	experimentell ermittelte Betondruckfestigkeit [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]
$f_{ct}$	Betonzugfestigkeit [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]
$f_{ct,\text{sp}}$	Betonspaltzugfestigkeit [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]
$f_{ct,\text{fl}}$	Betonbiegezugfestigkeit [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]
$f_{\text{CEM I}}$	Normdruckfestigkeit des Betons mit dem Basiszement mit $w/z = 0,50$ [ $\text{N}/\text{mm}^2$ ]

$h$	Hüttensandmehlgehalt im Beton [kg/m <sup>3</sup> ]
$k$	Anrechenbarkeitsfaktor [-]
$k_1$	Faktor zur Berücksichtigung des Kalksteinmehlgehalts [-]
$k_2$	Faktor zur Berücksichtigung der Mahlfeinheit von Zement und Kalksteinmehl [-]
$k_A$	Faktor zur Berücksichtigung der Mahlfeinheit des Kalksteinmehls [-]
$k_Z$	Faktor zur Berücksichtigung der Mahlfeinheit des Zements [-]
$k_D$	Anrechenbarkeitsfaktor für Silikastaub D als Betonzusatzstoff [-]
$k_S$	Anrechenbarkeitsfaktor für Hüttensand S als Betonzusatzstoff [-]
$k_{KSM}$	Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl KSM als Betonzusatzstoff [-]
$k_v$	Anrechenbarkeitsfaktor für Flugasche V als Betonzusatzstoff [-]
$l$	Kalksteinmehlgehalt im Beton bei Anrechnung [kg/m <sup>3</sup> ]
$l$	Länge [m]
$l_{\text{eff}}$	effektive Porenlänge [m]
$n$	Anzahl
$r$	Porenradius [m]
$s$	Silikastaubgehalt im Beton [kg/m <sup>3</sup> ]
$s$	Modellungenauigkeit [-]
$t$	Zeit
$w$	Massebezogener Wassergehalt [kg/m <sup>3</sup> ]
$w_a$	Wassergehalt bei Verwendung von Betonzusatzstoffen [kg/m <sup>3</sup> ]
$w_0$	Wassergehalt des Referenzbetons [kg/m <sup>3</sup> ]
$w/b$	Wasser-Bindemittel-Wert [-]
$w/PZK$	Wasser-Portlandzementklinker-Wert [-]
$w/z$	Wasser-Zement-Wert [-]
$(w/z)_{\text{eq.}}$	äquivalenter Wasser-Zement-Wert [-]
$x$	Strecke [m]
$x_c$	Karbonatisierungstiefe [mm]
$z$	Massebezogener Zementgehalt [kg/m <sup>3</sup> ]
$z_a$	Massebezogener Zementgehalt bei Verwendung von Betonzusatzstoffen [kg/m <sup>3</sup> ]
$z_{\text{eq.}}$	Äquivalenter Zementgehalt [kg/m <sup>3</sup> ]

#### Griechische Buchstaben

$\mu_c$	Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl [-]
$\mu$	Effizienzfunktion [-]
$\varphi$	Porosität [%]
$\sigma$	Spannung / Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]
$\omega_a$	w/z-Wert des Betons mit Betonzusatzstoff [-]

$\omega_0$  w/z-Wert des Referenzbetons [-]

## Symbole

$\varnothing$  Durchmesser [mm]

## Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials
AKR	Alkali-Silika-Reaktion
BET	Adsorptionstheorie nach Brunauer, Emmett und Teller
BS	British Standard
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
CEM I	Portlandzement
CEN	Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)
CoV	Variationskoeffizient (engl. Coefficient of Variance)
CSA	Canadian Standards Association
CSH	Calcium-Silikat-Hydrat
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DIN	Deutsche Industrie Norm
EN	Europäische Norm
eq.	Äquivalent
FTW	Frost-Tau-Wechsel
Gl.	Gleichung
GWP	Treibhauspotential (engl. Global warming potential) [ $\text{CO}_{2,\text{eq.}}$ ]
hcp	Hardened cement paste (Bindemittelstein)
HÜS	Hüttensand
i.d.R.	in der Regel
ITZ	Interfacial Transition Zone
KSM	Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff / Füller
<i>KSM</i>	Kalksteinmehlgehalt in der Stoffraumrechnung [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
L/LL	Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil
LP	Luftporen
m	Mittelwert
M.-%	Masseprozent
MB	Methylenblau
PCE	Polycarboxylatether
PKZ	Portlandkalksteinzement

PZ	Portlandzement
PZK	Portlandzementklinker
RH	Relative Luftfeuchtigkeit [%]
SA <sub>i</sub>	Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm <sup>2</sup> /g]; Index: B: Bindemittel KSM: Kalksteinmehl; Q: Quarzmehl; Z: Zement;
SIA	Schweizerische Ingenieur- und Architektenverein
SN	Schweizer Norm
SSA <sub>i</sub>	Spezifische Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]; Index: KSM: Kalksteinmehl; Z: Zement
SVB	Selbstverdichtender Beton
TOC	Anteil organischer Bestandteile (Total Organic Carbon) [M.-%]
TR	Technisches Regelwerk
Vol.	Volumen
Vol.-%	Volumenprozent
Z	Basiszement
z. B.	zum Beispiel

#### Stöchiometrie

A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	CaO
$\bar{C}$	CO <sub>2</sub>
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	H <sub>2</sub> O
S	SiO <sub>2</sub>
$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>

#### Chemische Bezeichnungen

AFt	Mono-X-Aluminat (X für Carbo (C <sub>4</sub> A $\bar{C}$ H <sub>11</sub> ) oder Sulfo (C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub> ))
AFm	Hemi-X-Aluminat (X für Carbo (C <sub>4</sub> A $\bar{C}$ <sub>0,5</sub> H <sub>12</sub> ))
C <sub>2</sub> S	Dicalciumsilikat (Alit) (2CaO-SiO <sub>2</sub> )
C <sub>3</sub> S	Tricalciumsilikat (Belit) (3CaO-SiO <sub>2</sub> )
C <sub>3</sub> A	Tricalciumaluminat (3CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C <sub>4</sub> AF	Tetracalciumaluminatferit (4CaO-2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Ca	Calcium
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
CH	Calciumhydroxid (Portlandit) (Ca(OH) <sub>2</sub> )
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CO <sub>2,eq.</sub>	äquivalente Kohlendioxidemissionen

CSH	Calcium-Silikat-Hydrat ( $x\text{CaO-SiO}_2-y\text{H}_2\text{O}$ ) mit veränderlichem Ca/Si-Verhältnis; x, y variabel
$\text{C}\bar{\text{S}}\text{-nH}_2\text{O}$	Calciumsulfathydrat (n=2: Gips; n=0,5: Halbhydrat; n=0: Anhydrit)
$\text{C}\bar{\text{S}}$	Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ )
Ett	Ettringit ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ )
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
He	Helium
K	Kalium
Mg	Magnesium
$\text{N}_2$	Stickstoff
Na	Natrium
O	Sauerstoff
Si	Silizium
Thau	Thaumasit





## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Motivation

Beton ist der Massenbaustoff unserer Zeit. Mit einer jährlichen Produktion von über 4 Mrd. Tonnen Zement und einem damit hergestellten Betonvolumen von 12 Mrd. Kubikmetern verwendet die Menschheit keinen anderen Baustoff in dieser Menge – Tendenz steigend. Lediglich die weltweite Verwendung von Wasser übersteigt das Volumen des Betons. Die mit Zement hergestellte Masse an Beton ist größer als die zusammengerechnete Jahresproduktion von Stahl, Glas, Holz und Plastik und liegt dabei in derselben Größenordnung wie die Nahrungsmittelproduktion. Um die Welt nachhaltig zu verändern, um Treibhausgasemissionen zu reduzieren und um vom reinen Konsumdenken weg zu kommen, ist es erforderlich, die Betonzusammensetzung zu verändern und dabei insbesondere den Ausstoß von Emissionen zu begrenzen. Denn die weltweite Zementproduktion verursacht etwa 8 % der menschengemachten, sog. anthropogenen Treibhausgasemissionen.

Um die Klimaziele aus den bereits beschlossenen Klimaabkommen zu erreichen [1], ist es notwendig, klimaschädliche Emissionen in Form von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) sowie alle anderen, den Treibhauseffekt fördernden Gase, zu reduzieren. Bei dem zur Herstellung von Portlandzementklinker bei hohen Temperaturen stattfindenden Brennvorgang entstehen sowohl durch die Verbrennung von Brennstoffen als auch durch die chemische Entsäuerung des Kalksteins erhebliche Kohlendioxidemissionen. Insbesondere letztere sind nicht vermeidbar. Die Energieeffizienz von Zementwerken in Deutschland kann kaum noch gesteigert werden, da sie bereits auf einem sehr hohen Stand ist. Zwar werden inzwischen weniger Primärbrennstoffe wie Öl und Kohle verwendet und immer mehr Sekundärbrennstoffe eingesetzt, jedoch ist damit keine nennenswerte Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Emissionen verbunden. Die Entwicklung der herstellungsbedingten Emissionen bei der Zementherstellung ist in Abbildung 1-1 grafisch dargestellt.

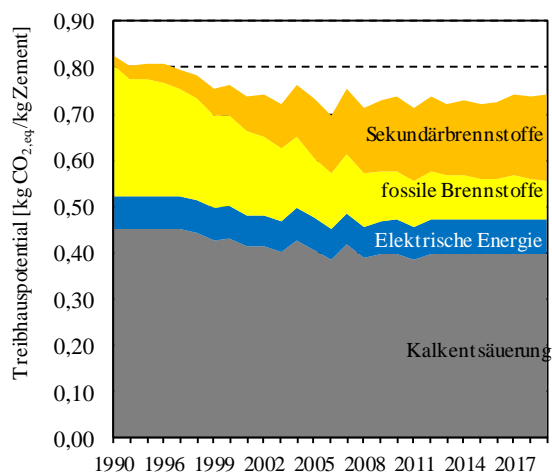


Abbildung 1-1 Anteile der Treibhausgasemissionen bei der Zementherstellung nach Emissionsursprung [2]

Das Rohmaterial für die Herstellung von Portlandzementklinker, dem Hauptbestandteil von Portlandzement, CEM I, besteht zu 75–80 M.-% aus Kalksteinmehl [3]. Für die Herstellung von einer

Tonne Portlandzement werden etwa 1,6 t Rohmaterial benötigt [3; 4]. Zur Herstellung von Zementklinker werden daher große Mengen Kalkstein gebraucht. Die Temperatur von etwa 1450 °C, bei der das Rohmehl gebrannt wird, kann nicht weiter gesenkt werden. Das heißt, mit einer deutlichen Reduktion sowohl der prozessbedingten als auch der brennstoffbedingten Emissionen ist demnach nicht zu rechnen [1]. Die herstellungsbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen liegen zurzeit bei etwa 820–930 kg CO<sub>2</sub>/t Portlandzementklinker. Genauere Daten einer hybriden Lebens-Zyklus-Analyse (LCA) der Zementproduktion führen sogar zu Emissionen von 1300 kg CO<sub>2</sub>/t Portlandzementklinker [5].

Um die CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Zementherstellung zu senken, müssen verschiedene andere Maßnahmen getroffen werden. Durch die Vorentsäuerung des Kalksteins im sogenannten Calcinator im Zementwerk entsteht Abluft mit einem sehr hohen Gehalt an CO<sub>2</sub>. Die Abscheidung und Lagerung des CO<sub>2</sub> aus dieser CO<sub>2</sub>-reichen Abluft durch das CCS/CCU (Carbon-Capture-and-Storage/ -Usage)-Verfahren macht diesen Vorgang einfacher und effizienter. Dabei wird in einem energieintensiven und aufwändigen Verfahren CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom abgefangen, extrahiert, konzentriert und langfristig im Boden (z. B. in leeren Erdgasfeldern oder ausgedienten Bergwerken) eingelagert oder für die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen verwendet [1]. Emissionen werden dabei aber nicht vermieden, sondern nur verlagert. 2007 wurde von der Europäischen Union und in den darauffolgenden Jahren auch von anderen Ländern eine CO<sub>2</sub>-Steuer auf emittierte CO<sub>2</sub>-Emissionen eingeführt. Ob eine solche Abgabe zur Erreichung der Klimaziele oder zu einer Absenkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Zementherstellung beiträgt, wird aktuell stark kontrovers diskutiert, ebenso wie eine kostenfreie Zuteilung von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten an Zementwerke [6].

Planerische Ansätze zur Reduktion von zementbedingten Emissionen sind die Reduktion des verbrauchten Betonvolumens durch genauere und effizientere Planung, Vermeidung von Restbeton, konstruktive Maßnahmen, Reduktion von „temporären“ Betonbauten und die Wiederverwendung von Betonbauteilen. Dadurch ließe sich ein erhebliches Betonvolumen einsparen, was erst gar nicht produziert werden muss. Daneben kann der Zementgehalt im Beton auf ein Minimum reduziert werden, wobei, den Mindestzementgehalt nach DIN EN 206-1/ DIN 1045 einhaltend, die Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit des Betons nicht negativ beeinflusst werden darf. Der Zementgehalt im Durchschnittsbeton liegt gegenwärtig deutlich über diesem Mindestwert und könnte daher reduziert werden [7]. Es wurde bereits festgestellt, dass eine Senkung des Zementgehalts teilweise sogar zu einer höheren Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit des Betons führt. Allerdings kann sie mit Einbußen in der Verarbeitbarkeit verbunden sein. Ebenso wurde bereits gezeigt, dass der Zementgehalt auf deutlich unterhalb des normativen Mindestzementgehalts liegende Werte gesenkt werden kann. Dadurch können erhebliche Zementmengen eingespart werden. Dies hätte, neben den ökologischen Vorteilen, auch ökonomische Vorteile, da Zement um ein Vielfaches teurer ist als Gesteinskörnung oder andere Betonbestandteile. Der Zementgehalt kann jedoch nicht unbegrenzt abgesenkt werden, da ein gewisser Anteil Zement als Bindemittel für die Druckfestigkeit und für

das Füllen der Zwischenräume in der Gesteinskörnungspackung benötigt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird ein weiterführender Ansatz verfolgt, bei dem der Zement bzw. Portlandzementklinker durch Verwendung von alternativen Stoffen teilweise substituiert und damit reduziert wird. Diese Zementersatzstoffe (engl.: supplementary cementitious materials (SCM)) oder auch Betonzusatzstoffe können sowohl bereits genormte, reaktive Hauptzementbestandteile wie Hüttensand oder Steinkohlenflugasche als auch inerte Füllstoffe wie Kalksteinmehl oder andere mineralische Füller sein. Diese Stoffe finden in der Zementindustrie aktuell ihren Einsatz, sind jedoch meist hinsichtlich ihrer Produktionsmengen begrenzt. Da Hüttensand, Flugasche und Silikastaub Abfallstoffe aus der Industrie sind, ist die Verfügbarkeit dieser Stoffe stark an den jeweiligen Industriezweig gekoppelt. Hüttensand entsteht als Abfallstoff in der Stahlindustrie. Wenn diese auf andere, umweltfreundlichere Produktionstechnologien (z. B. Wasserstoffreduktion) umgestellt wird, sinkt die Produktion von Hüttensand drastisch. Infolge der Umstellung auf erneuerbare Energien und durch das Abschalten der Kohlekraftwerke wird zudem Flugasche als Filterstaub aus thermischen Kohlekraftwerken in Deutschland in Zukunft auch nur noch in geringen Mengen zur Verfügung stehen. Ebenso ist Silikastaub bereits heute nur in geringen Mengen verfügbar und deshalb für den Einsatz im Massenbaustoff Beton ungeeignet. Hauptsächlich in Betonen mit besonders hohen Druckfestigkeiten sowie in der Produktion von Fertigteilen findet der teure Silikastaub derzeit Verwendung.

Die weltweiten Produktionsmengen von bereits verfügbaren und zukünftig vorhandenen Zementklinkerersatzstoffen sind dem Abbildung 1-2 zu entnehmen. Als Betonzusatzstoff der Zukunft wird calcinierter Ton angesehen, der durch eine thermische Aufbereitung von Tongestein hergestellt wird. Dieser ist vergleichbar mit anderen Puzzolanen, ist chemisch reaktiv und greift in die Hydrationsreaktionen ein. Der Forschungsbedarf bzgl. der Herstellung und Verwendbarkeit von calcinierten Tonen als Betonzusatzstoff oder Zementhauptbestandteil ist sehr groß, und diesbezügliche Fragestellungen werden aktuell weltweit verfolgt [8–11]. Da die verfügbare Menge der reaktiven Betonzusatzstoffe begrenzt bzw. deren Produktion mit vergleichsweise hohen Kosten verbunden ist, ist demzufolge auch ein effizienter Einsatz dieser Betonzusatzstoffe anzustreben.

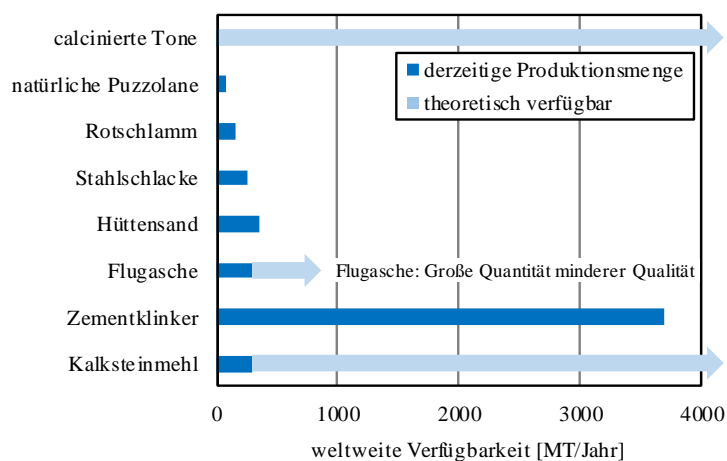


Abbildung 1-2 Weltweite jährliche Produktion und Verfügbarkeit von Zementklinker und Zementklinkerersatzstoffen [8; 9; 12]

Bild 1-2 macht deutlich, dass Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff theoretisch in ausreichender Quantität zur Verfügung steht. Aufgrund seiner inerten Eigenschaften ist die Anwendung in der derzeitigen Zementproduktion jedoch verschiedensten Restriktionen unterworfen. Nach DIN EN 197-1 [13] ist der Kalksteinmehlanteil am Zement auf bis zu maximal 35 M.-% zugelassen, die aktuelle Substitutionsrate liegt jedoch bei 7 M.-% [14]. Für einen effizienteren und ökologischeren Einsatz zementgebundener mineralischer Bindemittel muss dieser Anteil stark gesteigert werden. Um den Gehalt an Kalksteinmehl im Bindemittel deutlich erhöhen zu können, muss der darauf bezogene Wassergehalt, ausgedrückt durch den Wasser-Bindemittel-Wert ( $w/b$ -Wert), gesenkt werden [15; 16]. Durch eine Absenkung des Wassergehalts können dann vergleichbare Gebrauchseigenschaften wie bei den Referenzbetonen erreicht werden. In der Prüfung von hydraulischen Bindemitteln, zu denen Zement mit seinen verschiedenen Bestandteilen zählt, ist der bezogene Wassergehalt durch einen normativ vorgeschriebenen Wasser-Zement-Wert ( $w/z$ -Wert) festgelegt. Bei hohen Gehalten an Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil und entsprechend hohen Wasser-Klinker-Werten ist allerdings eine Einhaltung der Grenzwerte aufgrund zu geringer Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit nicht möglich. Eine notwendige Absenkung des Wassergehalts bzw. des  $w/z$ -Wertes ist für die Eignungsprüfung von Zementen und zementhaltigen Bindemitteln derzeit aber nicht vorgesehen, weshalb mittelfristig keine signifikant größeren Kalksteinanteile im Zement realisiert werden können [17].

Äquivalent zu Hüttensand oder Flugasche kann Kalksteinmehl ebenfalls als Betonzusatzstoff der Betonmischung direkt zugegeben werden. Nach der aktuell gültigen Norm wird Kalksteinmehl im Gegensatz zu Hüttensand und Steinkohlenflugasche aber noch nicht als auf den Zementgehalt und  $w/z$ -Wert anrechenbarer Betonzusatzstoff aufgeführt. Für die Anwendung von Betonzusatzstoffen werden in der Regel für die jeweiligen Betonzusatzstoffe entwickelte Anrechenbarkeitsfaktoren verwendet, die deren Gehalt im Beton sowie deren Reaktivität berücksichtigen. Für Kalksteinmehl besteht bislang kein solcher Anrechenbarkeitsfaktor bzw. er wird zu Null gesetzt. Diesbezüglich ist die Betontechnologie an kalksteinmehltreiche Betone anzupassen, da für die geforderten Bindemiteleigenschaften unter anderem eine Absenkung des Wassergehalts notwendig ist. Ein Anrechenbarkeitsfaktor ( $k$ -Wert) für Kalksteinmehl könnte die positive Mitwirkung des Kalksteinmehls auf die Betoneigenschaften im Rahmen des Mischungsentwurfs berücksichtigen und somit die erforderliche Anpassung der Betontechnologie unterstützen bzw. eine weitere Absenkung des Portlandzementklinkergehalts im Beton ermöglichen. Betone mit Betonzusatzstoffen müssen den Dauerhaftigkeitsanforderungen genügen, einen ausreichenden Widerstand gegen Umgebungsbedingungen und eine gleichwertige Druckfestigkeit im Vergleich zu einem Referenzbeton mit dem Basiszement aufweisen.

## 1.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine kritische Beurteilung des Einsatzes von Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil, Füller bzw. Betonzusatzstoff, mit dem Ziel, die Herstellung ökologischer Betone zu ermöglichen. Hierbei sind auch die Randbedingungen von üblichen Bindemittelprüfungen zu hinterfragen, da die Eigenschaften von Kalksteinmehl in diesen Prüfungsbestimmungen für Zemente z.T. keine Berücksichtigung finden und damit das Potential zur Substitution von Portlandzementklinker ggf. nicht genutzt werden kann.

Aus der Fachliteratur soll der aktuelle Stand der Forschung bezüglich der Eigenschaften von Betonen mit hohen Anteilen an Kalksteinmehl sowohl als Zementhauptbestandteil, als Füller und insbesondere als Betonzusatzstoff erarbeitet und durch eigene Versuche bestätigt und ergänzt werden. Ziel dabei ist, die Eignung von Kalksteinmehl als Bindemittelbestandteil für gleichwertige Betone bewerten zu können. Bezüglich der Dauerhaftigkeitsanforderungen besteht in der Wissenschaft eine Uneinigkeit hinsichtlich der Aussagekraft des  $w/z$ -Werts bzw. der Betondruckfestigkeit. Diese Uneinigkeit soll hinsichtlich der Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl geklärt werden.

Basierend auf einer weitläufigen Diskussion soll eine Möglichkeit gefunden werden, um im Rahmen des Mischungsentwurfs für Beton, mit möglichst geringem technischen und bürokratischen Aufwand, Kalksteinmehl in großen Mengen dem Beton zufügen zu können, um diesen ökologischeren Beton dann mit gleichwertigen Festbetoneigenschaften im Vergleich zu konventionellen Betonen herstellen zu können. Auf der Grundlage des aktuellen Stands der Normung soll eine mögliche Umsetzbarkeit des Prinzips der vergleichbaren Leistungsfähigkeit bei Betonen mit und ohne Kalksteinmehl aufgezeigt werden. Hierbei liegt ebenfalls ein Augenmerk auf dem effizienteren Einsatz bereits begrenzt verfügbarer, reaktiver Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe durch deren partielle Substitution durch Kalksteinmehl. Für eine praxisnahe Anwendung soll Kalksteinmehl für die Erstellung des Mischungsentwurfs als anrechenbarer Betonzusatzstoff eingeführt und ein Anrechenbarkeitsfaktor vorgeschlagen werden.

## 1.3 Prinzipielle Vorgehensweise

Zunächst werden kurz die Unterschiede zwischen den Begriffen Zementhauptbestandteil, Füller und Betonzusatzstoff aus Sicht der Betontechnologie und die diesbezüglichen Auswirkungen auf die Ermittlung des Wasser-Zement-Wertes und auf den Zementgehalt erläutert. Letztere unterliegen normativen Grenzwerten nach der DIN 1045-2. Obwohl Kalkstein nahezu inert ist, schließen sich Aussagen über die physikalischen und chemischen Effekte von Kalksteinmehl im Beton an. Dabei wird auch auf die Mineralogie sowie auf die Eigenschaften des Kalksteinmehls eingegangen.

Für die Ermittlung eines Anrechenbarkeitsfaktors soll das  $k$ -Wert-Prinzip nach der DIN EN 206-1 erklärt und deren Möglichkeiten der Anrechenbarkeit von Betonzusatzstoffen vorgestellt werden. Aus der Fachliteratur bereits bekannte Anrechenbarkeitsfaktoren für andere Betonzusatzstoffe sowie deren Ermittlungsprinzipien werden näher dargestellt.

Ein umfangreiches Versuchsprogramm sowohl zu mechanischen als auch zu physikalischen Eigenschaften von Bindemittelsteinen, Mörteln und Betonen wurde durchgeführt, um für einen direkten Vergleich von Dauerhaftigkeitsparametern eine große Bandbreite an Versuchsergebnissen zu generieren. Dabei wurden vor allem Betone mit kalksteinmehlhaltigen Bindemitteln hinsichtlich der Druckfestigkeit und der Porosität untersucht und deren Ergebnisse mit denen aus Referenzversuchen ohne Kalksteinmehl verglichen.

Eine umfassende Recherche über die Forschungen an Mörteln und Betonen mit Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil, Füller oder Sandersatz, die schon seit vielen Jahrzehnten durchgeführt werden, soll Aufschluss über deren Eigenschaften und Leistungsfähigkeit geben und damit Vergleiche mit Betonen mit Referenzementen ohne Kalksteinmehl ermöglichen. Dabei soll sowohl auf Frischbetoneigenschaften als auch auf die mechanischen Eigenschaften sowie auf die Dauerhaftigkeit von Festbeton eingegangen werden.

In einem empirischen Modell soll auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse und theoretischer Überlegungen die Druckfestigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl abgebildet werden. Dabei sollen Änderungen der Druckfestigkeit im Vergleich zum Referenzbeton ohne Kalksteinmehl in Abhängigkeit von den wichtigsten Einflussparametern, d.h. von der Mahlfeinheit sowie dem Gehalt des Kalksteinmehls berücksichtigt werden. Aus diesem Modell sollen Anrechenbarkeitsfaktoren für Kalksteinmehl zur Bestimmung des  $w/z$ -Wertes abgeleitet werden, die eine gleichwertige Druckfestigkeit bzw. Leistungsfähigkeit im Vergleich zum Referenzbeton sicherstellen. Die im Vergleich der Leistungsfähigkeit ermittelten Grenzwerte für die Eigenschaften des Kalksteinmehls sowie dessen Gehalt sollen dabei berücksichtigt werden.

Abschließend soll ein praxisgerechter Anrechenbarkeitsfaktor ( $k$ -Wert) für Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff vorgeschlagen werden, bei dem auch die derzeitigen, durch die Norm vorgeschriebenen Anwendungsgrenzen von Kalksteinmehl überschritten werden und der dennoch die erforderliche Leistungsfähigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl sicherstellt. Dabei sollen auch Grenzen der Anrechenbarkeit in Bezug auf den  $w/z$ -Wert sowie auf den Mindestzementgehalt angegeben werden.

## **2 GRUNDLAGEN ZUR VERWENDUNG VON KALKSTEINMEHL ALS BESTANDTEIL VON BETON**

### **2.1 Einführung**

Bereits seit langem werden mineralische Füller in hohen Gehalten dem Beton zugesetzt, um Zementklinker aus ökonomischen und betontechnologischen Gründen zu ersetzen. Inzwischen sollte die Substitution auch aus ökologischer Sicht als sinnvoll erachtet werden. Als einer dieser Füller zeichnet sich Kalksteinmehl durch seine ausgezeichnete globale Verfügbarkeit aus. Das einfach zu mahlende Gestein hat eine ausreichende Druckfestigkeit und Beständigkeit um als Betonzusatzstoff gute Eigenschaften zu erzielen. Zudem sind Kalksteinlagerstätten in Zementwerknähe zu finden, was die Nutzung von Kalkstein vereinfacht.

Die Verwendung von Kalksteinmehl bei der Herstellung von zementhaltigen Baustoffen ist nicht neu. Es wird angenommen, dass bereits die Pyramiden in Ägypten mit einer Art Kalk-Gips-Gemenge vermörtelt wurden, was bislang als der älteste Beweis der Verwendung von Kalkstein in Bindemittelsystemen gilt [18]. Auch die Römer verwendeten in ihren Bindemitteln eine Mischung aus natürlichen Puzzolanen, eine Gesteinskörnung als Zuschlag und fein aufgemahlene Gesteinsmehle als Füllstoff. Der Begriff des Romanzements kam erst im 18. Jahrhundert durch die Herstellung eines farblich den Bindemitteln der Römer ähnelnden Zements auf [18]. Coignet [19] beschrieb 1861 in den Erinnerungen an die Kunst des Bauens bereits einen Mörtel mit 1/3 Kalksteinmehl im Bindemittel.

Beim Bau verschiedener Staudämme in den USA wurden schon 1912 aus ökonomischen Gründen bis zu 48 M.-% Zementklinker durch gemahlene Sandstein oder, bei gemeinsamer Mahlung, durch Granit als kostengünstigen Füller ersetzt [20–22]. Dadurch wurde der kostspielige und sonst unhydratisiert verbleibende Zement durch lokal vorkommende Materialien substituiert. Außerdem wurden bereits Zemente durch bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl sowie 45 M.-% Granitmehl substituiert und auf die Dauerhaftigkeit hin untersucht [21]. Durch eine gemeinsame Mahlung von Zement und Kalkstein wurden die verwendeten Zementklinker feiner aufgemahlen als die Referenzzemente und erreichten dadurch vergleichbare Gebrauchseigenschaften trotz der hohen Substitutionsraten.

### **2.2 Begriffsklärung**

Kalksteinmehl kann, wie nachfolgend näher erläutert, sowohl im Zement enthalten sein, als auch zum Zement hinzugegeben werden. Wird Kalksteinmehl bereits im Zementwerk bei der Zementherstellung beigelegt, so wird Kalksteinmehl zum Zementhauptbestandteil und ist somit, neben der Hauptkomponente Portlandzementklinker und ggf. anderen Zementbestandteilen Teil des Zements. Derartige Zemente werden als Portlandkalksteinzemente bezeichnet. Die flüssige Mischung aus Zement und Wasser wird Zementleim genannt, der nach der Erhärtung zu Zementstein wird. Das

Masseverhältnis von Wasser  $w$  zu Zement  $z$  wird mit Gl. 2-1 beschrieben und als  $w/z$ -Wert bezeichnet. Neben Portlandzementklinker und Zementhauptbestandteilen enthält Zement in der Regel noch Calciumsulfat (Gips, Anhydrit) als Erstarrungsregler.

$$w/z = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Zement}} = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Portlandzementklinker} + \sum \text{Masse weiterer Zementbestandteile}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Obwohl hier das Kalksteinmehl bereits im Zement enthalten ist und demnach vollständig auf den  $w/z$ -Wert und den Zementgehalt gerechnet wird, lässt sich daraus kein Anrechenbarkeitsfaktor von 1,0 ermitteln, da bei der Herstellung von Portlandkalksteinzementen der Portlandzementklinker modifiziert wird und deshalb nicht einem gewöhnlichen Portlandzement entspricht. Demnach kann die Zusammensetzung eines Portlandkalksteinzements nicht als gleichwertig zu der des Basiszements mit demselben Portlandzementklinker angesehen werden. Soll der Wassergehalt auf den Portlandzementklinkeranteil  $PZK$  im Zement betrachtet werden, wird dieses Verhältnis mit  $w/PZK$  nach Gl. 2-2 dargestellt.

$$w/PZK = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Portlandzementklinker}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Wird das Kalksteinmehl jedoch bei der Betonherstellung als Füller hinzugeben, wird es als ein Teil der Gesteinskörnung angesehen, der im Mehlkornbereich liegt, und wird nicht im Zement oder als Bindemittelbestandteil berücksichtigt.

Wird hingegen Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff hinzugegeben, ist es kein Bestandteil des Zementes, sondern wird nach Gl. 2-3 in Kombination mit dem Zement als Bindemittel  $b$  bezeichnet. Andere Betonzusatzstoffe sind ebenfalls Bestandteil des Bindemittels. Hierbei spiegelt der  $w/b$ -Wert (engl.  $w/cm$ -ratio) das Verhältnis von Wasser zu Zement und Kalksteinmehl wider, während die Beziehung zwischen Wasser und Basiszement als Wasser-Zement-Wert oder auch  $w/z$ -Wert (engl.  $w/c$ ) bezeichnet wird [23].

$$w/b = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Zement} + \text{Masse Kalksteinmehl}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

Hier wird die flüssige Kombination aus Wasser und Bindemittel Bindemittelleim genannt. Die Mischung aus sämtlichen pulverartigen Stoffen und Wasser wird allgemein als Leim bezeichnet. Erhärtet dieser Bindemittelleim wird er zu Bindemittelstein.

Soll nun ein geeigneter und zugelassener Betonzusatzstoff auf den  $w/z$ -Wert für die Einhaltung von Druckfestigkeits- und Dauerhaftigkeitskriterien angerechnet werden, so kann nach DIN EN 206-1 mit dem Produkt aus dem Anrechenbarkeitsfaktor  $k$  und dem Betonzusatzstoffgehalt ein Zementäquivalent gebildet werden, das zum Zementgehalt addiert wird. Nach Gl. 2-4 ergibt sich mit dem absoluten Wassergehalt, dem Zementgehalt und dem Zementäquivalent ein äquivalenter Wasser-



Zement-Wert,  $(w/z)_{eq.}$ . Der Anrechenbarkeitsfaktor  $k_a$  beschreibt dabei den Grad der Zementäquivalenz, den der Betonzusatzstoff  $a$  erreicht, um eine vergleichbare Druckfestigkeit daraus hergestellter Betone zu erreichen [24].

$$(w/z)_{eq.} = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Zement} + \sum k_a \cdot \text{Masse Betonzusatzstoff } a} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Negative  $k$ -Werte bedeuten, dass sie die Druckfestigkeit negativ beeinflussen, während Werte zwischen 0 und 1 eine geringe Mitwirkung zeigen, die jedoch geringer ist, als die von Portlandzement selbst. Werte über 1 bedeuten, dass der Betonzusatzstoff eine höhere Mitwirkung aufweist als Portlandzement [24]. Für das Prinzip der vergleichbaren Leistungsfähigkeit oder der vergleichbaren Druckfestigkeit nach DIN EN 206-1, das in dieser Arbeit angewendet wird, wird die Leistungsfähigkeit von Betonen mit Portlandzement und Kalksteinmehl immer im Vergleich zu einem Referenzbeton dargestellt, der nur den selben Portlandzement als Bindemittel enthält. Dieser Zement wird hier auch als Basiszement bezeichnet.

### 2.3 Allgemeines zur Verwendung von Kalksteinmehl bei der Betonherstellung

Kalksteinmehl als Hauptbestandteil von Zement wird schon seit vielen Jahren in der deutschen und weltweiten Normung aufgeführt. Während viele europäische Normen Kalksteinmehl bereits in den 1960er Jahren aufgenommen haben – in der Regel jedoch nur für besondere Anwendungen – wurde seine Verwendung erst 1979 aufgrund des Brennstoffmangel während der Ölkrise in Frankreich normativ geregelt und 1983 in die kanadische CSA A5 bzw. 2004 in die amerikanische Norm ASTM C150/C595 übernommen [25]. In den USA führte eine Verteuerung der Brennstoffe während der Ölkrise ebenfalls zu einem Umdenken in der Zementherstellung und zur Einführung von kalksteinhaltigen Zementen als ökonomische Alternative zu reinem Portlandzement [26]. Der heutige Portlandkalksteinzement wurde erst 1990 serienmäßig verwendet. Die Einführung der EN 197-1 im Jahre 2000 hat dann den Portlandkalksteinzement fest in der Bauindustrie verankert. Generell ist Portlandkalksteinzement als eine ökologische sowie technisch und wirtschaftlich sinnvolle Alternative zu Portlandzement anzusehen [27]. Zwar sind in der DIN EN 197-1 nur Kalksteinmehle als Zementhauptbestandteile zugelassen, jedoch wurde bereits gezeigt, dass sich auch andere Gesteinsmehle als mineralische Füll- und Klinkersubstitutionsstoffe eignen [14; 20; 21; 28]. Ein Forschungsvorhaben des Normenausschusses Bauwesen zeigte im Vergleich zu anderen mineralischen Alternativen zum Zement, dass kalksteinmehlhaltige Betone im Vergleich zu konventionellen Betonen eine gleichwertige Leistungsfähigkeit aufweisen und eine Kombination aus guter Verfügbarkeit, geringeren Emissionen und geringerem Energiebedarf darstellen. Zudem ist ihre Verwendung zeitnah möglich und kostenneutral realisierbar, wodurch dieser Beton vielen Vergleichsbaustoffen überlegen ist [29].

Seit jeher besteht ein großes Diskussionspotential bezüglich der Frage, ob Kalksteinmehl in Beton positive oder negative Auswirkungen hat [26]. Dabei kann eine Substitution des Zements durch Kalksteinmehl gleichwertige Ergebnisse bringen [30; 31].

## 2.4 Einsatzmöglichkeiten von Kalksteinmehl in der Betontechnologie

### 2.4.1 Verwendung von Kalksteinmehl

Die Verwendung von Kalksteinmehl in Mörtel und Beton ist vielfältig, da es je nach Definition als Zementhauptbestandteil, inerter Betonzusatzstoff oder Füller eingesetzt werden kann. Die Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff ist nach der aktuell gültigen Norm derzeit nicht möglich, soll aber in dieser Arbeit diskutiert werden. Die beiden Hauptgründe, warum Kalksteinmehl bei der Herstellung von Beton verwendet werden sollte sind ökologischer und ökonomischer Natur. Kalksteinmehl besitzt gegenüber Zement eine deutlich günstigere Ökobilanz bezogen auf den  $\text{CO}_{2\text{eq}}$ -Wert und ist zudem zu deutlich kostengünstigeren Konditionen verfügbar als Zement bzw. Portlandzementklinker. Insbesondere in Betonen, in denen ein hoher Bindemittelgehalt erforderlich ist, kann Zement als Füllstoff durch Kalksteinmehl ersetzt werden. Dadurch können sowohl Kosten und Emissionen als auch unerwünschte Nebeneffekte, die Betone mit hohen Zementgehalten haben, reduziert werden. Auch liegen Betonzusatzstoffe teilweise noch in unreaktiertem Zustand im Beton vor, sodass diese aus Gründen der Materialeffizienz durch inertes Kalksteinmehl ersetzt werden sollten [32]. Dass Kalksteinmehl als Substitutionsstoff sehr vielseitig verwendbar ist, zeigt auch seine Verwendung bei der Herstellung von Kunststoffen, Farben, Gummi und Papier [33]. Hierbei kommt vorrangig hochreines bzw. ultrafeines Kalksteinmehl zur Anwendung, das für den Einsatz im Beton jedoch unwirtschaftlich sein kann. Zudem beeinflusst es aufgrund der hohen Mahlfeinheit und der unterschiedlichen Kristallinität verschiedene Eigenschaften des Betons mitunter ungünstig [34].

Kalksteinmehl und andere mineralische Füller können aufgrund ihrer Mahlfeinheit sowohl ein Teil des Bindemittels als auch als partielle Substitution der Gesteinskörnung eingesetzt werden [35]. Beide Möglichkeiten sind jedoch auf ihre Anwendbarkeit und Praxisrelevanz hin zu untersuchen. Das Bindemittel ist definiert als die Menge an Zement, Füllern, Betonzusatzstoffen, Feinstoffen aus der Gesteinskörnung und Pigmenten und ist für die Verarbeitbarkeit und die Dauerhaftigkeit des Betons von großer Bedeutung.

In Abbildung 2-1 ist die Verwendung von Kalksteinmehl in Beton unter Angabe der Volumenanteile im Frischbeton grafisch dargestellt. Gegenüber dem Referenzbeton mit 300 kg Zement pro Kubikmeter Beton wurde in diesem Beispiel auf drei verschiedene Arten Kalksteinmehl dem Beton beigemischt. Das Masseverhältnis von Kalksteinmehl zu Zement im Bindemittel beträgt immer 1:1, jedoch wurde das Kalksteinmehl jeweils einmal als Zementhauptbestandteil (Bindemittelgehalt konstant), Sandersatz (Zementgehalt konstant) oder Zementleimersatz (Bindemittelleimgehalt konstant) eingesetzt. Daraus ergeben sich die unterschiedlichen Volumenanteile, die in Bild 2-1 dargestellt sind. Bei einer Substitution der Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl ändert sich der Gehalt der verwendeten Gesteinskörnungsfractionen, während der Zementgehalt, pro Kubikmeter Beton, konstant bleibt. Außerdem kann Zementleim durch Kalksteinmehl substituiert werden, wobei das

Volumen der Gesteinskörnung konstant bleibt. Dieses Vorgehen wird auch in Kapitel 5 und 6 näher betrachtet.

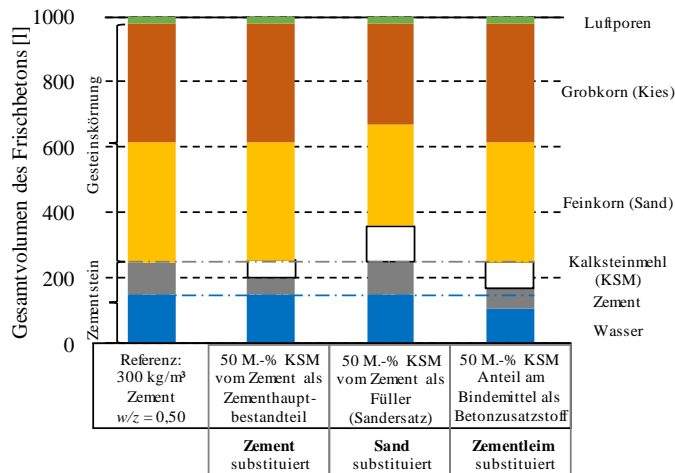


Abbildung 2-1 Einsatzmöglichkeiten von Kalksteinmehl bei der Herstellung von Beton

### 2.4.2 Zementhauptbestandteil

Wird bei der Zementherstellung dem Zement ein weiterer Hauptbestandteil mit mindestens 5 M.-% hinzugefügt, so wird dieser als Zementhauptbestandteil bezeichnet. Seit 1965 werden in Deutschland Zemente mit bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl hergestellt. Diese wurden 1987 in den Entwurf für die neue Europäische Zementnorm EN 197 als Portlandkalksteinzemente (PKZ) aufgenommen [36; 37]. Seit der Einführung der europäischen Zementnorm und der deutschen Version dieser DIN EN 197-1 sind Zemente mit Kalksteinmehl als Hauptbestandteil mit bis zu 20 M.-% in CEM II/A-L/LL-Zementen bzw. mit bis zu 35 M.-% in CEM II/B-L/LL-Zementen möglich [13]. Durch die Einführung der DIN EN 197-5:2021 sind auch Multikompositzemente mit bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl und einem weiteren Zementhauptbestandteil erlaubt [38]. Zemente mit bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl sind in Deutschland und weiten Teilen der Europäischen Union für alle Expositionsklassen außer den Expositionsklassen mit hohem Sulfatangriff (XA2 + XA3) zugelassen. CEM II/B-L/LL-Zemente mit bis zu 35 M.-% L/LL sind jedoch nur noch in solchen Expositionsklassen anzuwenden, bei denen die Karbonatisierung nicht maßgebend wird, demnach nur in X0 und XC1/XC2. Daher ist eine Anwendung von Zementen mit Kalksteinmehlgehalten höher als 20 M.-% stark begrenzt [39; 40], wobei der eigentliche Gehalt an Kalksteinmehl zur werksseitigen Einhaltung der Obergrenze etwas geringer ist [41].

Ein Nachteil der gemeinsamen Mahlung bzw. der Verwendung von vorgemischten binären sowie ternären portlandzementklinkerbasierten Bindemitteln ist der unklare Gehalt an Kalksteinmehl oder anderen Zementhauptbestandteilen. Ein CEM II/A-LL darf zwischen 6 und 20 M.-% LL enthalten, wobei der Einfluss einer Variationsbreite von 14 M.-% deutliche Auswirkungen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des Betons besitzt [25; 42–45]. Forschungen aus [46–49] konnten jedoch kaum Unterschiede auf die Leistungsfähigkeit daraus hergestellter Betone feststellen. Die Leistungsfähigkeiten von Betonen, die mit Portlandkalksteinzementen hergestellt wurden, können allerdings

mitunter stark schwanken. Die spezielle Ursache dafür liegt im Herstellungsprozess des Portlandkalksteinzements und kann demnach gezielt beeinflusst werden. Da Portlandkalksteinzemente in der Regel gemeinsam vermahlen werden, ist eine genaue Ermittlung des Kalksteinmehlgehaltes in den Werkszementen nur schwer möglich. Dadurch ist ein effizienter Einsatz von Portlandkalksteinzementen und dem darin enthaltenen Portlandzementklinker schwierig.

In etwa einem Drittel der in Europa hergestellten Zemente ist Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil enthalten [50]. Dabei wird dieses häufig gemeinsam mit dem Portlandzementklinker vermahlen [51; 52] (intergrind) und seltener nach getrennter Mahlung zugegeben (blended) [23; 53]. Bei gleicher Mahlfeinheit ist die Leistungsfähigkeit von Portlandkalksteinzementen unabhängig von der Art der Mahlung [54].

Aufgrund der einfacheren Mahlbarkeit des im Verhältnis zum Portlandzementklinker weicheren Kalksteins wird dieser jedoch bei einer gemeinsamen Mahlung deutlich feiner aufgemahlen als der Portlandzementklinker [41; 47; 51; 55–57]. So kann das Kalksteinmehl bei im Zementwerk hergestellten Werkszementen eine Mahlfeinheit nach Blaine von 8000–11000  $\text{cm}^2/\text{g}$  erreichen, während der Portlandzement lediglich eine Mahlfeinheit von 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  aufweist [50]. Eine Verdopplung der Mahlfeinheit von Kalkstein im Vergleich zum Zement wurde auch von Tosun et al. [55] beobachtet. Thomas et al. [47] gibt an, dass der Portlandkalksteinzement mit 15 M.-% Kalksteinmehl etwa um 1000  $\text{cm}^2/\text{g}$  feiner aufgemahlen sein sollte als ein vergleichbarer Portlandzementklinker [43; 47; 56; 58]. Barcelo et al. [59] nennt als Größenordnung der Mahlfeinheit etwa 80–100  $\text{cm}^2/\text{g}$  pro Prozent Kalksteinmehl. Hooton et al. [60] zeigte, dass bei Portlandkalksteinzementen mit 20 M.-% Kalksteinmehl dieser um etwa 1300  $\text{cm}^2/\text{g}$  feiner aufgemahlen wurde als der korrespondierende CEM I. Hierbei gilt, dass je feiner ein Portlandzementklinker gemahlen ist, desto mehr Wasser kann dieser chemisch binden und die Festigkeit steigt [61]. Durch die gemeinsame Mahlung wird die Partikelgrößenverteilung des Zements so verändert, dass der Wasserbedarf nicht signifikant steigt [62] oder sogar sinken kann [63]. Dadurch kann das Kalksteinmehl, bedingt durch den Füllereffekt, deutlich effektiver eingesetzt werden als durch eine getrennte Mahlung und spätere Zugabe. Eine gemeinsame Mahlung ist jedoch nur bis 15–25 M.-% Kalksteinmehlgehalt möglich [48; 56]. Dabei steigt die Zeit für die notwendige Mahlung bei Portlandkalksteinzementen, im Vergleich zu einem Portlandzement, bei gleicher Normdruckfestigkeit proportional zum Kalksteinmehlgehalt an [64]. Kalksteinmehl steigert somit die Zementeffizienz durch Erhöhung des Hydrationsgrades der reaktiven Bestandteile des Zements [51].

Eine getrennte Mahlung hat den Vorteil, dass Portlandzementklinker und Kalksteinmehl separat voneinander auf eine gezielte Mahlfeinheit eingestellt werden können, um besonders grobe oder feine Kalksteinmehle bei gleicher Portlandzementklinkerfeinheit zu erzeugen. Vor allem bei einer Verwendung von Kalksteinmehl als Füller wird eine getrennte Mahlung durchgeführt.

Je feiner dabei der Portlandzementklinker im Zement aufgemahlen ist, desto höhere Normfestigkeiten können erreicht werden. Bei gemeinsamer Mahlung wird im Vergleich zur getrennten Mahlung, aufgrund der besser zwischen Zement und Kalkstein abgestimmten Partikelgrößenverteilung und der höheren Mahlfeinheit des Kalksteinmehls, eine geringfügig höhere Druckfestigkeit (+2 MPa) bei gleicher Dauerhaftigkeit erreicht [49].

Um einen Portlandkalksteinzement der Festigkeitsklasse 32,5 und mit einem Kalksteinmehlgehalt von 15 M.-% zu erhalten, muss die Klinkerkomponente mindestens der Festigkeitsklasse 42,5 entsprechen und demnach, bei gleichem Klinker, feiner aufgemahlen sein [27; 65]. Die Einhaltung einer vergleichbaren Dauerhaftigkeit, bei gleicher Druckfestigkeit, wird dann durch eine Anpassung des  $w/z$ -Wertes erreicht. Dabei stehen CEM II-LL-Zemente den CEM I-Zementen bei gleicher Normfestigkeit in nichts nach [41; 49], können jedoch ein geringfügig höheres Elastizitätsmodul erreichen und sind auch für hohe Frostansprüche und Karbonatisierungswiderstände geeignet [41]. CEM II-LL-Zemente sind häufig im Hochbau sowie im Straßenbau anzutreffen [60].

Kalksteinmehle, die als Zementhauptbestandteil verwendet werden sollen, müssen nach DIN EN 197-1 aus mindestens 75 M.-% Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) bestehen. Auch der Tongehalt des Kalksteins sowie der organische Kohlenstoffanteil (TOC) sind begrenzt. Während ein Kalksteinmehl Typ L maximal 0,5 M.-% TOC enthält, liegt der Gehalt von organischem Kohlenstoff in einem Kalksteinmehl Typ LL unter 0,2 M.-%. Der äquivalente Tongehalt ist auf einen Methylenblau-Wert von 1,2 g/100 g festgelegt [13]. Diese Grenze wurde ebenfalls in Versuchen gegen Frost-Tau-Wechsel bestätigt [27]. Daneben sind die Grenzwerte nach DIN EN 12620 bezüglich des Schwefel- und Chloridgehalts sowie bezüglich der Dauerhaftigkeit des Kalksteins selbst einzuhalten. Wird Kalksteinmehl jedoch nur zu maximal 5 M.-% dem Zement beigelegt, müssen keine Anforderungen eingehalten werden, da es sich dann um einen Nebenbestandteil des Zements handelt [27].

### 2.4.3 Füller

Füller werden als ein Teil der Gesteinskörnung betrachtet, obwohl sie deutlich feiner sind als Sand und Kies und ähnlich fein wie Zement verarbeitet werden. Eine Gesteinskörnung gilt als Füller, wenn der Großteil der Gesteinskörnung durch das 0,063 mm Sieb fällt [66]. Neben dem Einsatz als Zementhauptbestandteil wird Kalksteinmehl auch als Füller verwendet. Hierfür werden das Kalksteinmehl und der Portlandzementklinker getrennt gemahlen. Dadurch kann genau eingestellt werden, wie fein der Kalkstein gemahlen wird. In selbstverdichtenden Betonen wurde zum ersten Mal gezeigt, dass auch Füller, die gröber gemahlen waren als der verwendete Zement, einen positiven Effekt auf die Betonrezeptur besaßen und dies nicht nur auf feinere Zusatzstoffe wie Silikastaub oder Steinkohlenflugasche zutraf [28]. Inzwischen sind Kalksteinmehle als mineralische Füller in selbstverdichtenden Betonen (SVB) nicht mehr wegzudenken [67–70]. Neben Kalksteinmehl können auch noch andere mineralische Füller eingesetzt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass

quarzitische Stube lungengängig sind und somit karzinogene Krankheiten wie Silikosis hervorrufen können [28]. In Abhängigkeit von der Dichte sind Quarzmehl, Basaltmehl und Kalksteinmehl gleichwertig [70; 71]. Sowohl Basalt [72] als auch Quarzmehl können aber eine geringe puzzolansche Mitwirkung besitzen [73]. Dabei spielt die Mahlfineinheit der Füllstoffe eine entscheidende Rolle.

Die keramische Industrie arbeitet im Vergleich zur Betonindustrie schon deutlich länger mit feinen und ultrafeinen mineralischen Füllern, weshalb hieraus auch viele Packungsdichtemodelle und Erfahrungen generiert wurden [28]. Auch in der Papier- und Kunststoffherstellung werden mineralische Füller als kostengünstiger Füllstoff eingesetzt, der auch die Eigenschaften des Endprodukts verbessert [33].

Bei un stetigen Sieblinien der Gesteinskörnungen von Beton kann es vorkommen, dass eine oder mehrere Kornfraktionen fehlen, was die Packungsdichte massiv verschlechtert und somit zu einer schlechteren Verarbeitbarkeit führen sowie auch das erforderliche Bindemittelvolumen erhöhen kann. Dies führt zu hohen notwendigen Wasser- und Zementgehalten. Deshalb werden Füller im Bindemittel eingesetzt, um nachteilige Eigenschaften eines zu hohen Wasser- bzw. Zementgehalts, sowohl in Form von verringerter Dauerhaftigkeit als auch verminderter Gebrauchseigenschaften zu vermeiden. Zu hohe Zementgehalte führen außerdem zu einer Zunahme der Hydratationswärme und können die Rissbildung, sowohl im frühen als auch im fortgeschrittenen Alter, begünstigen. Im Besonderen bei selbstverdichtenden Betonen, bei denen ein hoher Bindemittel- bzw. Mortelgehalt im Beton gewünscht ist, werden mineralische Füller eingesetzt [74; 75]. Hierbei bewirkt Kalksteinmehl, aufgrund des geringeren Wasser-Bindemittel-Wertes, eine Sedimentationsstabilität bei gleichen Verarbeitungseigenschaften. Eine un stetige Sieblinie, bei Fehlen der Kornfraktion 1/4 mm, ist im Vergleich zu einer idealen Sieblinie nach Fuller in Abbildung 2-2 dargestellt. Aufgrund des Fehlens dieser Kornfraktion ist die Packungsdichte der Gesteinskörnung vermindert, woraus sich ein höherer Leimbedarf ergibt. Hier könnte ein Teil der Gesteinskörnung, sowohl grob als auch vorrangig fein, durch inertes Kalksteinmehl ersetzt werden, um den Zementbedarf zu senken und eine ausreichende Verarbeitbarkeit und Dauerhaftigkeit zu gewährleisten [76].

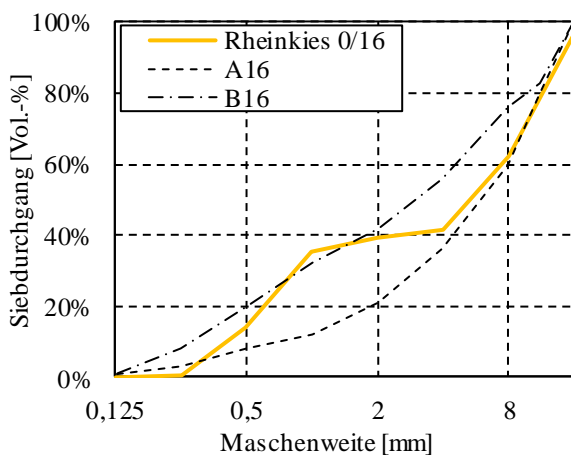


Abbildung 2-2 Abweichung zwischen einer vorhandenen Sieblinie aus Rheinsand und Rheinkies und den Idealsieblinien A16 und B16 nach [39]

Dabei wird das Kalksteinmehl nicht auf den Zementgehalt angerechnet. Die gültigen Maximalgehalte des Mehlkorns sind hierbei jedoch einzuhalten. Darüber hinaus wird in sandarmen Regionen, Kalksteinmehl als Sandersatz eingesetzt.

Wenn Füller als Ersatz für Sand oder die allgemeine Gesteinskörnung verwendet werden, verbessern diese in der Regel die Druckfestigkeit von zementgebundenen Betonen mitunter deutlich [72; 77; 78].

Das zeigt ein Vergleich zwischen SVB und konventionellem Beton, mit dem großen Unterschied, dass im SVB ein Teil der Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl ersetzt wurde [69]. Dabei weisen die selbstverdichtenden Betone eine erhöhte Dauerhaftigkeit im Vergleich zu den Referenzbetonen ohne Kalksteinmehl auf.

Auch bei ultrahochfesten Betonen wird Kalksteinmehl, aber auch andere mineralische Füller, als Füllstoff verwendet, da bei den sehr geringen  $w/z$ -Werten der Zement nicht vollständig hydratisieren kann und als sehr kostenintensiver Füller im Beton verbleibt [43; 79].

Besonders zementarme Betone wurden von Vogt [28] durch Optimierung der Packungsdichte bis in den ultrafeinen Mehlkornbereich erreicht. Der Mehlkorngehalt lag dabei bei etwa  $500 \text{ kg/m}^3$ , was für die entwickelten selbstverdichtenden Betone von großem Vorteil war. Der Zementgehalt wurde auf bis zu  $60 \text{ kg/m}^3$  abgesenkt, wobei etwa  $400 \text{ kg/m}^3$  Füller verwendet wurden. Hierbei zeigte sich, dass ein ausreichender Wassergehalt vorhanden sein musste.

### 2.4.4 Betonzusatzstoff

Ein Betonzusatzstoff ist ein organischer oder anorganischer Stoff, der bei der Herstellung von Beton im Betonwerk in größeren Mengen zugegeben wird [80]. Dabei wird nach DIN EN 206-1 zwischen inerten Betonzusatzstoffen Typ I und reaktiven Betonzusatzstoffen Typ II unterschieden [81]. Nach DIN 1045-2:1972, Kapitel 6.3.2, dürfen „dem Beton [...] Betonzusatzstoffe [...] zugegeben werden, wenn die das Erhärten des Zements, die Festigkeit und die Beständigkeit des Betons sowie den Korrosionsschutz der Bewehrung nicht beeinträchtigen“ [82]. Eine Anrechnung eines Betonzusatzstoffs als Zementäquivalent nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2 bzw. DIN CEN/TR 16639 darf nur erfolgen, wenn deren Eignung durch eine Zulassung oder eine einschlägige nationale Norm oder Regel, die am Ort der Verwendung gültig ist, nachgewiesen ist [24; 39; 81].

Das Leimvolumen im Beton muss so groß sein, dass alle Zwickel gefüllt sind, um eine hinreichende Dauerhaftig- und Dichtigkeit des Betons zu gewährleisten. Außerdem muss um die Körner eine Leimschicht vorhanden sein, damit sie im Frischbeton aneinander vorbeigleiten können, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu erreichen [73]. Bei geringen  $w/z$ -Werten kann, aufgrund des geringeren Gehaltes an Überschusswasser, dem Zement mehr Kalksteinmehl zugegeben werden, um eine gleichwertige Druckfestigkeit zu erreichen [43].

Chen et al. [83] und Li et al. [84] hingegen empfehlen, aufgrund der inerten Eigenschaften des Kalksteinmehls, eine Substitution des Zementleims durch Kalksteinmehl anstelle nur des Zements.

Um eine Unterschreitung der Mindestzementgehalte zu vermeiden, müsste hierfür das Kalksteinmehl auf den Zementgehalt anrechenbar sein. Lediglich in Frankreich ist dies durch die Verwendung eines Anrechenbarkeitsfaktors sowohl für Kalksteinmehl als auch für Quarzmehl möglich. Auch bei den Untersuchungen von Palm et al. [23; 85] wurde als wichtiger Parameter der Betonrezeptur der Leimgehalt konstant gehalten.

Im Gegensatz zu den Werkszementen, die in Zementwerken gemischt werden, kann bei der Verwendung von Betonzusatzstoffen deren Gehalt erst im Betonwerk genau eingestellt und dem Zement hinzugefügt werden. Mit den fünf üblichen Zementhauptbestandteilen (ein Basiszement und vier Betonzusatzstoffe), ließen sich rein theoretisch, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, mit geringem Aufwand im Betonwerk 24 Werkszemente mit insgesamt 76 Zementzusammensetzungen realisieren [13; 38]. Somit könnte ein Betonwerk mit einem deutlich geringeren logistischen Aufwand eine weite Bandbreite an Bindemittelkombinationen in Abhängigkeit vom Einsatzbereich des Betons zielgerichtet und effizient herstellen. Dabei könnten die bereits in EN 206-1 eingeführten Anrechenbarkeitsfaktoren für Hüttensand, Silikastaub und Flugasche verwendet werden.

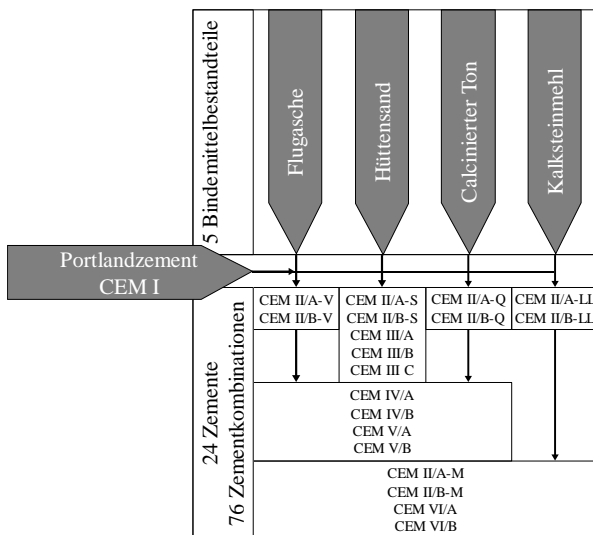


Abbildung 2-3 Ausgangsstoffe für verschiedene Zementzusammensetzungen

Demzufolge ist zu untersuchen, ob Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff mit einer sinnvollen Anrechenbarkeit in der Betontechnologie Verwendung finden kann. Bentz [79] empfiehlt, dass eine Vorhersage des Verhaltens von Zementen und Betonen mit Kalksteinmehl ihre Verwendung vereinfachen könnte. Die getrennte Mahlung von Portlandzementklinker und Kalkstein ist dabei für eine performanceorientierte Herstellung von Betonen zielführender als die bisher übliche gemeinsame Mahlung von Portlandzementklinker und Kalkstein [58].



## 2.5 Eigenschaften des Kalksteinmehls

### 2.5.1 Herkunft des Kalksteins

Kalkstein besteht, wie der Name bereits sagt, vorwiegend aus Kalk, der als Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) beschrieben werden kann. Er tritt meist als verfestigtes Sedimentgestein und, in Abhängigkeit von der Kristallstruktur, am häufigsten in Form von Calcit und seltener in Form von Aragonit oder Vaterit auf. Die chemische Zusammensetzung dieser Stoffe ist gleich, allerdings unterscheiden sie sich in ihrer Dichte und anderen physikalisch-chemischen Parametern sowie in ihrer Kristallstruktur. Kalksteine können in Abhängigkeit von ihrer Herkunft und Entstehungsphase sehr unterschiedlich sein [27] und je nach Entstehung in verschiedenen Arten auftreten. Während Kreide ein junger, mikrokristalliner Kalkstein ist, stellt Marmor einen Kalkstein nach Metamorphose dar, der aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke bei der Entstehung große Kristalle aufweist [75; 86]. Kreide ist dagegen sehr porös [27]. Unabhängig von seiner Mineralogie kann die allgemeine Dichte von Kalkstein sowie dessen Mehl mit  $2,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$  angenommen werden [73; 87]. Im Gegensatz zu langkörnigem Granitmehl besitzen die Kalksteinmehlpartikel eine eher kubische Form [88]. Kalksteinmehle sind rau und kantig und haben demnach ein ähnliches Erscheinungsbild wie Zementklinkerpartikel [73].

Kalkstein enthält neben Calcium- und Magnesiumcarbonat auch Verunreinigungen aufgrund des natürlichen Ursprungs des Materials. Diese können ebenfalls kristalline Eigenschaften aufweisen, wie Quarz und Feldspat oder verwittert vorkommen, die dann als Tone bezeichnet werden. Während Kalksteinmehle mit quarzitischen Silikaten als Verunreinigungen nur geringe Einflüsse auf daraus hergestellte Betone besitzen, da sie selten chemische oder physikalische Reaktionen bewirken, können Tonminerale die Eigenschaften des Kalksteinmehls, insbesondere im Bindemittelstein und Beton deutlich beeinflussen. Neben der Zusammensetzung des Kalksteins spielt auch die Kristallinität und die Ausrichtung der Calciumcarbonatkristalle im Kalkstein eine Rolle, inwiefern Kalksteinmehl die Hydratation beschleunigen kann bzw. das Niederschlagen von CSH-Keimen begünstigt [27; 89]. Insbesondere bei ausgefälltem Kalkstein bzw. industriell hergestelltem Calciumcarbonat ist dies aufgrund der lockeren Kristallstruktur und der hohen Porosität zu beobachten [90]. Ein Einfluss der Mineralogie auf die Reaktivität des Kalksteins sowie auf die Beschleunigung der Hydratation ist im Verhältnis zum eigentlichen Vorhandensein von Kalksteinmehl klein [91]. Mineralische Füller können außer aus Kalkstein auch aus anderen Gesteinsarten bestehen, wie z. B. aus Marmor, Sandstein, Basalt, Dolomit, mit teilweise besseren Eigenschaften [70]. Diese werden in dieser Arbeit lediglich zu Vergleichszwecken herangezogen, aber nicht näher behandelt. Dolomit hat ein vergleichbares Verhalten wie Kalkstein, kann jedoch während der Hydratation in Calcit und Brucit ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) zerfallen und geringfügig reaktiv wirken [27].

Heutzutage wird der Großteil des verwendeten Kalksteinmehls durch Sprengen, Mahlen und Trocknen in einem Kalksteinbruch gewonnen. Darüber hinaus fällt Kalksteinmehl als Abfallstoff bei der Steinbearbeitung sowie beim Brechvorgang von Kalkstein zu Gesteinskörnung an [58; 92]. Jedoch

lässt sich auch besonders reines Kalksteinmehl durch Ausfällung von mit Calciumhydroxid gesättigten Lösungen durch CO<sub>2</sub>-haltige Abgase bei der Karbonatisierung oder durch die Entkalkung von Trinkwasser herstellen [33]. Seltener kann Kalksteinmehl aus Eierschalen gewonnen werden [90]. Ausgefälltes Kalksteinmehl sowie das aus Eierschalen ist nur in geringen Mengen (< 5 %) für die Zementsubstitution geeignet, da die erforderliche Kristallinität nicht gegeben ist, was anhand der hohen spezifischen Oberfläche nach BET sichtbar wird [34].

### 2.5.2 Spezifische Oberfläche

Ein Füller ist nach DIN EN 12620 als eine Gesteinskörnung mit einem maximalen Korndurchmesser von 0,063 mm definiert. Eine Klassifizierung von solch feinen Materialien kann über die Partikelgrößenverteilung, den mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  sowie die spezifische Oberfläche nach Blaine bzw. BET vorgenommen werden. Die Oberfläche nach Blaine beschreibt dabei die äußere, der Umgebungsluft zugängliche Oberfläche, die mit dem Luftstrahlverfahren bestimmt wird. Die spezifische Oberfläche nach der BET-Theorie von Brunauer, Emmett und Teller wird über die Adsorption von Adsorptiven an die Oberfläche des Materials ermittelt [93]. Dabei wird neben der äußeren auch die innere Oberfläche berücksichtigt.

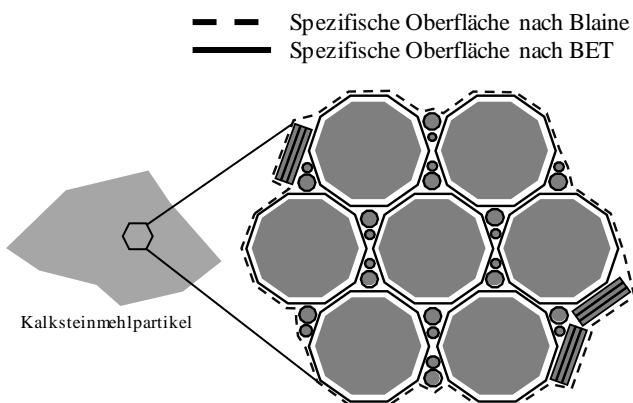


Abbildung 2-4 Vergleich zwischen der spezifischen Oberfläche nach Blaine und BET

Die spezifische Oberfläche nach Blaine, nachfolgend Blaine-Oberfläche oder Blaine-Wert genannt, ist ein Indikator für die Mahlfeinheit, während die BET-Oberfläche maßgeblich die Oberfläche der tonhaltigen Verunreinigungen sowie des inneren Porenraums berücksichtigt. Hierbei spielt die Art des Tones eine entscheidende Rolle.

Der Einfluss der Mahlfeinheit von Kalksteinmehl und anderen mineralischen Füllern auf das Verhalten des daraus hergestellten Betons ist sehr umstritten. Während Xiao et al. [94] beschreibt, dass die Verarbeitbarkeit und die Druckfestigkeit mit steigender Mahlfeinheit des Kalksteinmehls zunimmt, beschreiben Bentz et al. [95], van Leeuwen et al. [96] und Kim et al. [97] keinen Einfluss der Mahlfeinheit auf die Druckfestigkeit. Auch Sprung und Siebel [27] zeigen, dass die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls nur einen geringen Einfluss auf die Druckfestigkeit nach 28 Tagen besitzt, die Druckfestigkeit nach zwei Tagen jedoch steigern kann. Cyr et al. [98], Ghafoori et al. [99] und Soroka und Setter weisen dagegen auf einen maßgeblichen Einfluss der Mahlfeinheit des Füllers

auf die Druckfestigkeitsentwicklung hin. Darüber hinaus beschreiben Ghafoori et al. [99], van Leeuwen et al. [96] und Soroka und Setter [72] ein Abnehmen des Luftporengehalts sowie der Dichte des hergestellten Betons mit steigender Mahlfineinheit des verwendeten Kalksteinmehls. Dies wird mit der Verbesserung der Packungsdichte im Beton sowie mit der geringeren Rohdichte von Kalksteinmehl im Verhältnis zum Zementklinker begründet. Van Leeuwen et al. [96] weist darauf hin, dass im Allgemeinen das Vorhandensein von Kalksteinmehl das Schwindmaß verringert, dies jedoch nicht von der Mahlfineinheit abhängig ist. Xiao et al. [94] beschreibt, dass die Porengrößenverteilung keine signifikanten Unterschiede zwischen Bindemittelsteinen mit grobem und feinem Kalksteinmehl aufweist. Demnach ist der Einfluss der Mahlfineinheit auf das Schwindverhalten, ausgedrückt durch den Blaine-Wert oder die mittlere Partikelgröße  $d_{50}$ , zu vernachlässigen. Dagegen zeigen Rezvani und Proske [100] in ihren Versuchen, dass mit steigender BET-Oberfläche des Kalksteinmehls das Schwindmaß der daraus hergestellten Betone signifikant zunimmt. Die steigende BET-Oberfläche steht hier nicht im Zusammenhang mit der Mahlfineinheit, sondern mit der sehr hohen inneren Oberfläche der tonhaltigen Nebenbestandteile [101]. Diese Oberflächen neigen beim Vorhandensein von Wasser zu einem sehr ausgeprägten Adsorptionsverhalten, was zu einer Verschlechterung der Verarbeitbarkeit führt. Dabei gilt die Faustregel: 1 m<sup>2</sup>/g BET benötigt 0,8 M.-% mehr Wasser pro Füller für die gleiche Verarbeitbarkeit [102]. Die Oberfläche, die durch Mahlung des Gesteins erzeugt wird, ist im Vergleich zu der spezifischen inneren Oberfläche nach BET, im Verhältnis zu der inneren Oberfläche von Bindemittelstein, sehr klein. Geometrisch betrachtet führt eine Verfeinerung des Kalksteinmehls nur bedingt zu einer Erhöhung der Packungsdichte und der spezifischen Oberfläche des Mehlkorns. Einen Einfluss der Partikelgröße auf die Packungsdichte zeigt Abbildung 2-5.

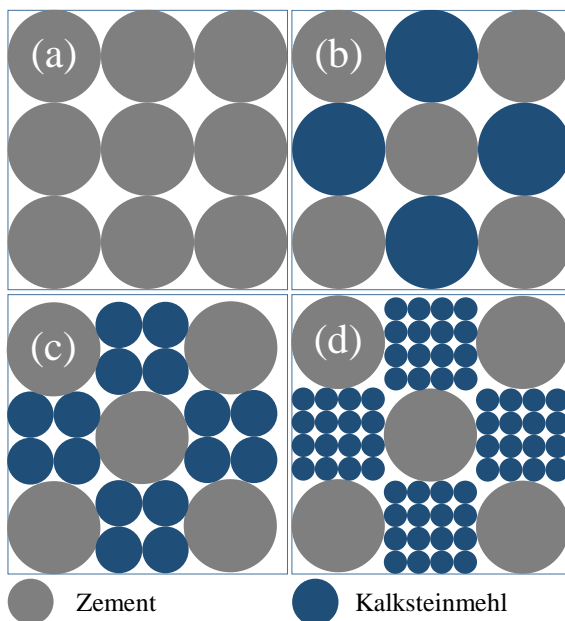


Abbildung 2-5 Einfluss der Substitution von Zement durch inertes Kalksteinmehl verschiedener Mahlfineinheiten: (a) Referenzzement, (b) Partikelgröße gleich, (c) Kalksteinmehl zweimal feiner, (d) Kalksteinmehl viermal feiner

Ultrafeine Kalksteinmehle besitzen jedoch aufgrund physikalischer Effekte der Oberflächen eine geringere Packungsdichte als gröbere Kalksteinmehle [73; 103]. In Folge dessen kann sich der Wasseranspruch erhöhen und die Verarbeitbarkeit sinken. Hochfeine Gesteinsmehle erhöhen die Fließgrenze, jedoch nicht die Viskosität. Dies ist auf eine vermehrte Agglomeratbildung zurückzuführen. Diese Agglomeratbildung führt zu geringeren Druckfestigkeiten [65].

Auch bei Portlandkalksteinzementen spielt die Mahlfeinheit eine entscheidende Rolle für die Verarbeitbarkeit daraus hergestellter Betone und die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzementklinkers. Durch die gemeinsame Mahlung wird das Kalksteinmehl feiner aufgemahlen als der Portlandzementklinker und kann sowohl durch den Füller- als auch durch den Keimbildungseffekt die Druckfestigkeit, sowie durch eine geringfügige Verbesserung der Packungsdichte auch die Dauerhaftigkeit erhöhen [47].

Die Mahlfeinheit bzw. die Mahlfeinheit von Zement und Kalksteinmehl bedingen mehrere physikalische Effekte. Eine höhere Mahlfeinheit bedeutet, dass die gleiche Masse eine größere spezifische Oberfläche besitzt. Durch die Verwendung von mehreren, unterschiedlich feinen Gesteinsmehlen, kann die Packungsdichte deutlich erhöht werden. Darüber hinaus ist durch die größere spezifische Oberfläche, insbesondere bezogen auf die Menge des Zements, die Keimbildung von CSH-Keimen erhöht. Die Verringerung der Partikelabstände und die Erhöhung der Keimbildung haben auch eine Verkürzung der Erstarrungszeit zur Folge, da die zu überbrückende Distanz zwischen den Partikeln kleiner ist und schneller überbrückt wird [92].

Infolge der höheren Packungsdichte durch die Verbesserung der Partikelgrößenverteilung und durch das Auffüllen immer feinerer Poren kann der Luftporengehalt deutlich gesenkt werden [92]. Wenn die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls 3-6 mal feiner als die des Zements ist, dann wirkt das Kalksteinmehl in hochfesten Betonen verflüssigend, da die Zwickel bei niedrigen  $w/z$ -Werten aufgefüllt werden [67].

Bei der Verwendung von Füllern ist neben der Mahlfeinheit des Füllers auch die Mahlfeinheit des Zements relevant. Um eine Füllerwirkung auszuüben, muss der Füller, unabhängig von seiner Zusammensetzung, mindestens die Mahlfeinheit des Zements besitzen, eher feiner sein [32; 96; 101]. Zu grobe Füller können sich sogar negativ auf die Betoneigenschaften auswirken [101; 104]. Eine Steigerung der Mahlfeinheit erhöht auch die benötigte Energie, um diese zu erreichen. Dabei ist jedoch die benötigte Mahlenergie bei der Mahlung von Kalkstein im Vergleich zur Mahlung des Klinkers klein. Das Mahlen von Gesteinsmehlen zu einem mittleren Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  benötigt etwa 100-120 kWh/t elektrische Energie [28].

### 2.5.3 Gehalt an tonigen Bestandteilen

In Kalkstein können aufgrund des natürlichen Vorkommens Nebenminerale wie Feldspat und Quarz sowie tonhaltige Verunreinigungen enthalten sein. Während Feldspat und Quarz inerte Nebenbestandteile sind, führen Tonminerale zu großen hygrischen Verformungen durch Schwinden und Quellen, und sie besitzen eine große Wasseraufnahmekapazität. Auch in den abschwämmbaren

Anteilen der Gesteinskörnung kann Ton enthalten sein [105; 106]. Obwohl übliches Kalksteinmehl aus mindestens 75 M.-% Calcit bestehen muss, können bereits geringe Tongehalte zu großen Verformungen führen. Der Gehalt an Tonmineralien in Kalksteinmehl, aber auch generell in der Gesteinskörnung, wird über die Kationenaustauschkapazität nach dem Methylenblau-Adsorptionsverfahren nach DIN EN 933-9 bestimmt. Dabei wird nicht die genaue Menge der Tonmineralien bestimmt, sondern ein Sorptionsäquivalent des Tongehalts, das durch den Methylenblau-Wert (MB-Wert) ausgedrückt wird. Dieser Wert muss normativ unter 1,2 g Methylenblau/100 g Probe liegen [13].

Tonminerale besitzen ein sehr ausgeprägtes hygrisches Verformungsverhalten und können den Beton dadurch schädigen. Die Zwischenschichten des Tons können ihr Volumen bei Wasseraufnahme mehr als verdoppeln. Das Quellmaß – und demnach auch das Schwindmaß bei Wasserabgabe – ist für jede Tonzusammensetzung unterschiedlich, kann jedoch bis zu 20 Vol.-% betragen [107]. Die Tonminerale geben während der Austrocknung das Wasser vorwiegend in hohen Luftfeuchtigkeiten ab und führen zwischen 65-100 % RH zu den größten Verformungen. Den Wasseranspruch von Tonen untersuchten unter anderem Norvell et al. [108], Pinson et al. [109] und Topcu und Demir [105]. Dabei stellten sie fest, dass die Wasserdampfsorptionshysterese von Tonen, Bindemittelstein und Vycor-Glas vergleichbar ist [109]. Es zeigte sich, dass Tone eine sehr große spezifische Oberfläche nach der BET-Theorie besitzen (z. B. Na-Montmorillonit 750-800 m<sup>2</sup>/g), die um ein Vielfaches größer ist als die Oberfläche von Kalksteinmehl oder Bindemittelstein [110; 111]. Bei einer vergleichbaren Oberfläche nach Blaine kann die BET-Oberfläche deutliche Unterschiede aufweisen [27; 50]. Der Wasseranspruch eines Kalksteinmehls ist direkt von der BET-Oberfläche abhängig [27; 92]. Insbesondere Montmorillonit besitzt große Auswirkungen auf das Schwindmaß aufgrund der Kationenaustauschkapazität und der Sorptivität der großen Oberfläche des Schichtminerals [106; 112].

Sowohl durch die große BET-Oberfläche als auch durch den Dipoleffekt des Wassers in Kombination mit der hohen Kationenaustauschkapazität der Tonminerale steigt der Wasserbedarf von Tonmineralien. Um eine vergleichbare Verarbeitbarkeit zu ermöglichen, ist der Wasserbedarf daraus hergestellter Bindemittel mit der Kationenaustauschkapazität verbunden und bei höheren Methylenblau-Werten größer [85; 95]. Esping [102] zeigte, dass die Verarbeitbarkeit durch die vom Tongehalt hervorgerufene, hohe innere spezifische Oberfläche (BET) abnimmt, die Druckfestigkeit jedoch sehr gering zunimmt.

Die spezifische Oberfläche und ihr Einfluss können auch über die Wasseraufnahme der Tonmineralien bestimmt werden. Während reines CaCO<sub>3</sub> nur über eine geringe Wasseraufnahme verfügt, besitzen Tonminerale unterschiedlich starke Neigungen zur Wasseradsorption aufgrund der inneren Oberfläche. Tonminerale nehmen in der Regel proportional zu ihrer inneren Oberfläche an Masse zu. Während Kaolinit etwa 4-5 M.-% Wasser aufnehmen kann, nimmt Illit, aufgrund der höheren inneren Oberfläche, etwa 7 M.-% Wasser auf. Montmorillonit mit seiner ausgeprägten

Schichtstruktur besitzt mit etwa 28 M.-% die größte Wasseraufnahmekapazität [105; 108; 109; 113]. Die Quellfähigkeit der Tone nimmt dabei proportional zur spezifischen Oberfläche zu [92]. Tonhaltige Kalksteinmehle können bei größerer Mahlfeinheit die Dauerhaftigkeit verschlechtern, indem schwammartige Partikel freigesetzt werden können [65]. Der schädigende Einfluss kann jedoch durch eine sehr aufwändige Methylenblau-Vorbehandlung (Kationenaustausch) neutralisiert werden [108]. Darüber hinaus können Tongehalte bei sehr feiner Verteilung und beim Vorhandensein hoher pH-Werte (>11) schwach puzzolanisch aktiv sein [114].

### 2.5.4 Alkaligehalt

Die Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber Alkalien ist insbesondere aufgrund der schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion von Bedeutung, bei der voluminöse Alkalisilikate das Betongefüge schädigen können. Bezogen auf den Widerstand gegen Alkalien aus der Umgebung ist der Gesamtalkaligehalt im Zement und in den Zusatzstoffen geregelt. In der Regel werden bei Bedarf Zemente mit niedrigem Alkaligehalt (NA-Zemente) verwendet. Werden diese Grenzwerte eingehalten, indem z. B. der Alkaligehalt des Kalksteinmehls den des Zements nicht überschreitet, ist der Grenzwert des Gesamtalkaligehalts im Beton eingehalten. Betone mit hohen Anteilen an Kalksteinmehl als Substitution des Sandes weisen einen höheren Widerstand gegen Alkalien auf [115].

Alkalien im Kalksteinmehl können jedoch, aufgrund der Veränderung der Oberflächenspannung des Wassers, auch Auswirkungen auf das hygrische Kriech- und Schwindverhalten haben [116–119]. Durch die künstliche Zugabe von Alkalien konnten Ye und Radlínska [120] eine Verringerung der Druckfestigkeit des Betons nachweisen. Nach Lodeiro et al. [121] kam es durch das Vorhandensein von Alkalien und die damit verbundene Veränderung der Porenlösung auch zu einer Veränderung der CSH-Phasen sowie der damit verbundenen Porosität.

### 2.5.5 Gehalt an organischem Kohlenstoff

Organische Bestandteile im Kalkstein sind abhängig vom Vorkommen und in der Regel natürlichen Ursprungs. Deshalb beschreibt der Gehalt an organischem Kohlenstoff, engl. Total Organic Content (TOC), indirekt den durch die Lagerstätten beeinflussten Gefügebau des Kalksteins [27]. Organische Verunreinigungen können die Dauerhaftigkeit und die Druckfestigkeit von Betonen signifikant beeinflussen, da organische Zusammensetzungen aufgrund von Feuchteänderungen ihr Volumen stark verändern können. Die Menge des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts wird als TOC-Wert beschrieben und darf 0,20 M.-% bzw. bei gesonderter Prüfung bzw. Praxiserfahrung 0,50 M.-% nicht übersteigen [25]. Dadurch ist bei der Verwendung solcher Kalksteinmehle eine ausreichende Sicherstellung der Dauerhaftigkeit gewährleistet.

## 2.6 Physikalische und chemische Effekte von Kalksteinmehl im Beton

### 2.6.1 Unterscheidung der Effekte von Kalksteinmehl im Beton

Während der Hydratation, d.h. während der chemischen Reaktion, reagiert der wasserfreie Portlandzementklinker mit Wasser und bildet aufgrund von Lösungs-, Keimbildungs-, Grenzflächen- und Diffusionsprozessen komplexe Hydratationsprodukte [73]. Nach Wasserzugabe werden die Zementklinkerpartikel in der Suspension angelöst, reagieren mit Wasser und bilden Keime, die nach dem Anhaften an einer Oberfläche wachsen und CSH-Nadeln bilden. Eine weitere Verdichtung dieser nadelförmigen Reaktionsprodukte führt zu der Erhärtung des Zementleims und ist festigkeitsbildend. Dabei steift die wässrige Suspension, der Bindemittelleim, zunächst an, bevor er zu Bindemittelstein erhärtet. Bei Vorhandensein von Kalksteinmehl im Bindemittel kann dieses sogar in die CSH-Phasen mit eingebaut werden und diese modifizieren [60; 122].

Die Addition von Kalksteinmehl zum Zement sowie die Substitution von Zement durch Kalksteinmehl beeinflusst das Verhalten des Bindemittelleims bis zur Erhärtung im Festbeton. Durch die physikalischen Effekte der Modifikation der Packungsdichte und eine homogenere Hydratation durch eine größere freie Oberfläche für die Keimbildung kann die Leistungsfähigkeit des Bindemittelsteins erhöht werden. Der Verdünnungseffekt, der durch hohe Gehalte an Kalksteinmehl verursacht wird, wirkt den anderen positiven Effekten jedoch entgegen und senkt die Leistungsfähigkeit dieser Bindemittelsysteme.

Kalksteinmehl ist aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung ein effektiverer Füller als z. B. Quarzmehl oder Basaltmehl. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften und in der Mitwirkung des Karbonatgesteins bei der Ionen-Austausch-Reaktion während der Hydratation [123]. Kalksteinmehl im Besonderen kann durch eine geringe Lösungsfähigkeit die Bildung von Hydratationsphasen vereinfachen, jedoch nicht beschleunigen [124; 125]. Deshalb bezeichnen Oey et al. [123] Kalksteinmehl als einen mineralischen Betonzusatzstoff und nicht als Füller. Neben dem Verdünnungseffekt sind dem Kalksteinmehl aufgrund der Substitution des Zements auch weitere physikalische und chemische Effekte zuzuschreiben, die in Abbildung 2-6 dargestellt sind. Kalksteinmehle als Bindemittelbestandteil haben keinen nennenswerten strukturbildenden Einfluss und leisten damit, chemisch gesehen, keinen festigkeitssteigernden Beitrag im Mörtel oder Beton [27; 65; 126]. Dennoch besitzen sie eine geringe chemische Reaktivität, wodurch sie nicht vollständig als inert zu bezeichnen sind.

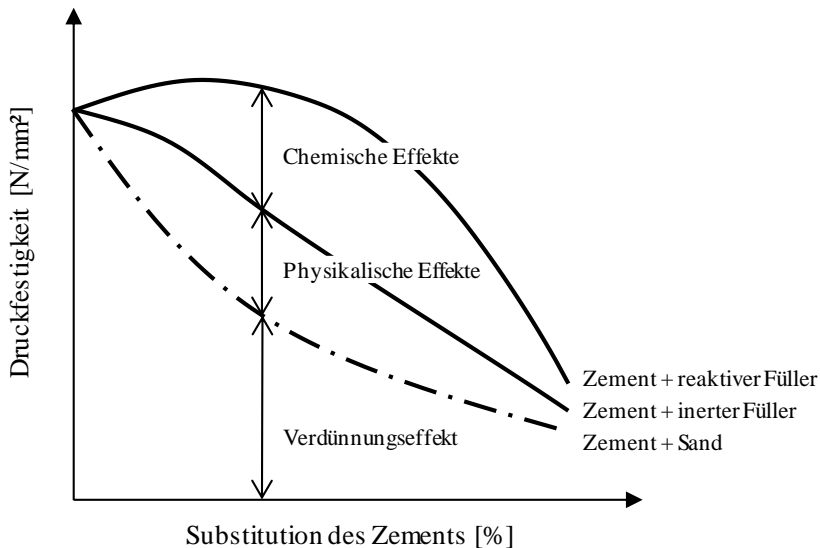


Abbildung 2-6 Einflüsse von Verdünnung sowie physikalischen und chemischen Effekten auf die Druckfestigkeit bei der Zementsubstitution durch Kalksteinmehl bei gleichem w/b-Wert [98]

## 2.6.2 Physikalische Effekte

### 2.6.2.1 Abgrenzung zu den chemischen Effekten

Auch ohne festigkeitssteigernde chemische Reaktion können mineralische Füller allein aufgrund der physischen Präsenz im Bindemittelstein dessen Strukturbildung beeinflussen. Je nach Wirkungsweise dieser physikalischen Effekte wird hierbei zwischen dem Verdünnungseffekt, dem Keimbildungseffekt und dem Füllereffekt unterschieden. Diese Effekte können dabei sowohl auf die Packungsdichte des Kornaufwerks bis in den Mehlkornbereich hinein als auch auf die Porosität des erhärteten Bindemittelsteins Einfluss nehmen.

Die physikalischen Effekte grenzen sich von den chemischen Effekten durch eine ausschließlich geometrisch induzierte Beeinflussung der Zementhydratation und des Gefügebau des Bindemittelsteins ab. Die chemischen Effekte greifen dagegen direkt über eine Umstrukturierung und Neubildung der Hydratationsprodukte in die Zementhydratation ein. Das heißt, die Auswirkungen einer Substitution von Zement oder Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl sind durch die Menge (Verdünnungseffekt), die Mahlfeinheit (Keimbildungseffekt und Füllereffekt) und die Art des Kalksteinmehls und des Zements (chemische Effekte) stark beeinflusst [127].

### 2.6.2.2 Füllereffekt

Das Kornaufwerk des Zements beinhaltet Hohlräume, die in der Regel mit Wasser gefüllt werden müssen, um daraus verarbeitbaren Zementleim zu erhalten. Der Wasseranspruch eines Bindemittels gibt an, wie groß dieser zu füllende Hohlraum ist und wie viel Wasser ein Bindemittel benötigt, um eine definierte Verarbeitbarkeit zu erreichen. Dabei werden sowohl die Hohlräume des Mehlkorns mit Wasser gefüllt, als auch Wasser physikalisch an die Oberfläche der Partikel adsorbiert. Die dichteste Packung von spherisch geformten Partikeln beträgt maximal 0,64 [128; 129]. Aufgrund



von abstoßenden Oberflächenkräften der Zementpartikel bei Wasseradsorption wird diese Packungsdichte jedoch nie erreicht.

Bei einer derartigen Packung muss das nächst kleinere Partikel 6,5-mal kleiner sein, um genau in den Zwischenraum zu passen [28]. Kalksteinmehle, insbesondere ultrafeine Kalksteinmehle, können aufgrund ihrer Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Oberflächenbeschaffenheit diese Lücken füllen, die Packungsdichte des Haufwerks erhöhen und den Wasseranspruch für eine gleichbleibende Verarbeitbarkeit verringern [56; 72; 130; 131]. Aufgrund der Fähigkeit, diese Lücken füllen zu können und dadurch den Wasseranspruch senken zu können, wird dieses Prinzip Füllereffekt oder auch granularer Effekt genannt [58]. Da sich die Oberflächenladung von Kalksteinmehl von der von Zementpartikeln unterscheidet, wird dabei auch die interpartikuläre Reibung reduziert [46; 132]. Die verbesserte Packungsdichte kann auch, aufgrund geringerer Partikelabstände, die durch CSH-Phasen überbrückt werden müssen, die Druckfestigkeit des Leims erhöhen. Neben dem Füllereffekt führt das Ausfüllen der Hohlräume mit Kalksteinmehl auch zu einer Verringerung der Porosität und Verbesserung der Kontaktzone zwischen Bindemittelstein und Gesteinskorn aufgrund der Reduktion des Wandeffekts (engl. Wall-Effect) [46]. Dies ist auch schematisch in Abbildung 2-7 zu sehen. Der Füllereffekt kann dabei eine erhöhte Frühfestigkeit bewirken und den Verdünnungseffekt kompensieren [133].

Goldman und Bentur [133] erreichten eine Verbesserung der Druckfestigkeit durch die Zugabe von bis zu 18 M.-% Ruß mit unterschiedlichen Mahlfineheiten bei konstantem  $w/z$ -Wert. Bei einer Substitution des Zements durch 18 M.-% Ruß sank dagegen die Druckfestigkeit bei gleichem  $w/b$ -Wert. Sie verwiesen darauf, dass der Füllereffekt erst bei sehr hohen Mahlfineheiten auftritt. Bei feineren Zementen verringert sich aufgrund der feineren Zementpartikel der Kalksteinmehlgehalt, bei dem der Füllereffekt noch funktioniert. Der maximale Gehalt an Kalksteinmehl, bis zu dem der Füllereffekt aktiv ist, schwankt zwischen 5 M.-% [25] und 10 M.-% [46; 134] und ist abhängig von den Mahlfineheiten des Zements und Kalksteinmehls.

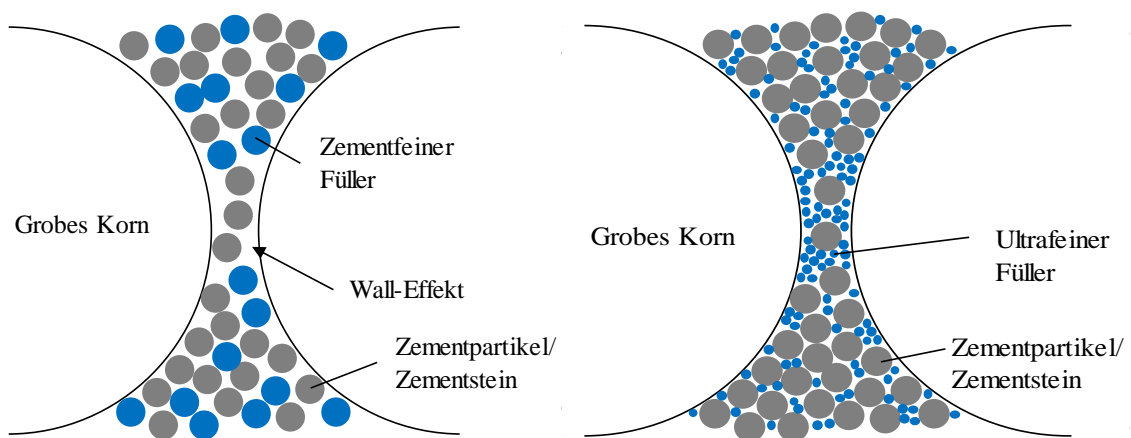


Abbildung 2-7 Vergleich der Packungsdichten der Kombination aus Zement und zementfeinem Füller (links) sowie ultrafeinem Füller (rechts), basierend auf Moosberg-Bustnes [129]

Der Füllereffekt setzt überhaupt erst bei zementfeinen oder feineren Füllern ein. Müller et al. [135] geben für einen effizienten Einsatz von Kalksteinmehl eine Partikelgröße von  $d_{90} < 10 \mu\text{m}$  an. Darüber hinaus kann eine Änderung in der Partikelgrößenverteilung durch Verwendung unterschiedlich feiner Kalksteinmehle zu einer höheren Packungsdichte führen, indem die Zwischenräume des Kornhaufwerks des Zements bzw. Mörtels und Betons mit immer kleineren Partikeln aufgefüllt werden. Dieser Füllereffekt kann besonders durch sehr feine und geringe Mengen an Füllern hervorgerufen werden. Durch eine gemeinsame Mahlung von Zementklinker und Kalkstein entsteht ein grober Klinker und ein feines Kalksteinmehl, was diesen Effekt verstärkt. Darüber hinaus ergänzt bei gemeinsamer Mahlung die Partikelgrößenverteilung des Kalksteinmehls die des Zementklinkers sehr gut und erzielt damit eine höhere Packungsdichte. Durch die Verwendung von mineralischen Füllern, insbesondere von feinen Partikeln, wird die Wasserfilmdicke bei gleichem Wassergehalt aufgrund der größeren Oberfläche der feinen Partikel (Zement + Füller) verringert, was wiederum zu einer Reduktion der Partikelabstände führt [136].

Forschungen von Berodier und Scrivener [124] zeigen, dass vor allem interpartikuläre Abstände den größten Einfluss auf die Hydratationskinetik von sehr jungem Zementleim und -stein besitzen. Dieses in Abbildung 2-8 dargestellte Prinzip kann damit erklärt werden, dass bei größeren Partikelabständen die Scherung geringer ist und die CSH-Nadeln einfacher wachsen können. Bei geringeren Abständen steigt die Scherrate, sodass CSH-Nadeln zwar entstehen, jedoch immer wieder abbrechen und neue CSH-Keime bilden, die sich dann auf den Oberflächen niederlassen können. Bei Mörtel und Beton wird die Scherrate z. B. durch das Hinzufügen von großen Sandkörnern erhöht. Die zur Verfügung stehende Oberfläche für die Hydratation wird dabei jedoch nur geringfügig vergrößert. Eine höhere Mischgeschwindigkeit kann durch die Erhöhung der Scherung einen vergleichbaren Effekt erzeugen. Einen solchen Effekt können verstärkt auch mineralische Füller bewirken [124]. Kommt der Beton dann zur Ruhe, bewirkt eine größere Anzahl der CSH-Keime eine höhere Hydratationsgeschwindigkeit und eine beschleunigte Festigkeitsentwicklung.

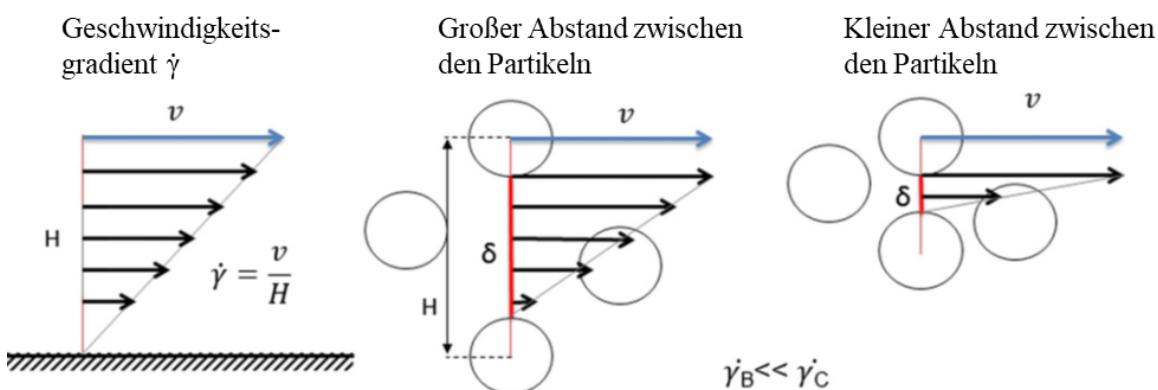


Abbildung 2-8 Darstellung der Scherrate bei konstanter Mischgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Partikelabständen [124]

Besonders ausgeprägt ist der Füllereffekt sowohl bei sehr feinen Kalksteinmehlen als auch bei solch geringen Wassergehalten, dass der Hohlraum zwischen den Zementpartikeln noch nicht mit Wasser ausgefüllt ist. Bei diesen geringen Wassergehalten kann der Füllereffekt auch noch bis in hohe

Kalksteinmehlgehalte relevant werden und durch mehrere, aufeinander abgestimmte Füller maximiert werden [137].

Lawrence et al. [138] geben an, dass bei ultrafeinen inerten Kalkstein- und Quarzmehlen die Erhöhung der Druckfestigkeit mit der Mahlfeinheit und nicht mit dem Füllereffekt begründet werden kann, da sich weder Dichte noch Luftgehalt verändern. Deshalb führen sie die höhere Druckfestigkeit auf eine schnellere und homogenere Hydratation und dementsprechende Druckfestigkeitsentwicklung zurück. Feine Kalksteinmehle besitzen neben kleinen Partikelgrößen auch große spezifische Oberflächen, die die Keimbildung begünstigen.

### 2.6.2.3 Keimbildungseffekt

Sofort bei Wasserzugabe beginnen die unterschiedlichen Phasen der Hydratation, bei der zunächst die Zementkörner langsam aufgelöst werden und die Calcium-Silikate zu CSH-Keimen reagieren. Diese nutzen die vorhandenen Oberflächen für die Keimbildung, um nadelförmige CSH-Phasen zu entwickeln, die sich langsam ineinander verzweigen, verketteten und verdichten. Die Niederschlagsgeschwindigkeit bzw. der Keimbildungseffekt ist maßgeblich von der Menge und der Art der vorhandenen Oberfläche abhängig. Dabei bilden die CSH-Phasen auf Klinkerpartikeln eine permeable CSH-Membran, während auf  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln dichte Phasen entstehen [139]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der CSH-Keime bleibt jedoch gleich [140].

Während Sand und Kies als Hauptbestandteil des Betons aufgrund ihrer Korngröße im Millimeterbereich nur geringe Oberflächen für die CSH-Keimbildung zur Verfügung stellen, stehen durch die noch nicht aufgelösten Zementpartikel und andere zementfeine Stoffe sehr große Oberflächen in Bezug auf ihr Volumen bzw. ihre Masse zur Verfügung [141]. Kumar zeigte in seinen Versuchen, dass die Anzahl der entstandenen CSH-Keime stark von der Oberfläche des Füllers abhängig ist und mit zunehmender Mahlfeinheit steigt [142].

Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenladung von Kalksteinpartikeln im Vergleich zu silikatischen Partikeln, wie Quarz oder CSH-Phasen, ist die Keimbildung auf Kalksteinpartikeln stark erhöht und führt somit zu einer schnelleren und homogenen Hydratation [140]. Eine Interaktion der Calciumcarbonatoberfläche mit den gelösten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen des Zements führt zu einer stärkeren Bindung zwischen CSH-Phasen und der Kalksteinoberfläche. Im Vergleich dazu zeigte sich, in sehr jungem Alter des Betons, die Oberfläche von Quarzmehl nahezu frei von CSH-Keimen bzw. -Nadeln [32]. Bereits nach fünf Minuten waren CSH-Keime zu erkennen, die sich auf den Oberflächen von den Kalksteinmehlparkeln niederließen [124]. In Abbildung 2-9 wird der Keimbildungseffekt nach nur 4 Stunden Hydratation deutlich. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch Ouyang et al. [140] an Oberflächen von Kalksteinmehl und Sandkörnern. Daraus resultiert zwar eine Steigerung der Hydratation in jungem Alter, jedoch ist aufgrund der geringeren Wasserfilmdicke die Ausbreitung der Hydratationsphasen behindert und führt zu einer Abschwächung der langzeitlichen Hydratation [143].

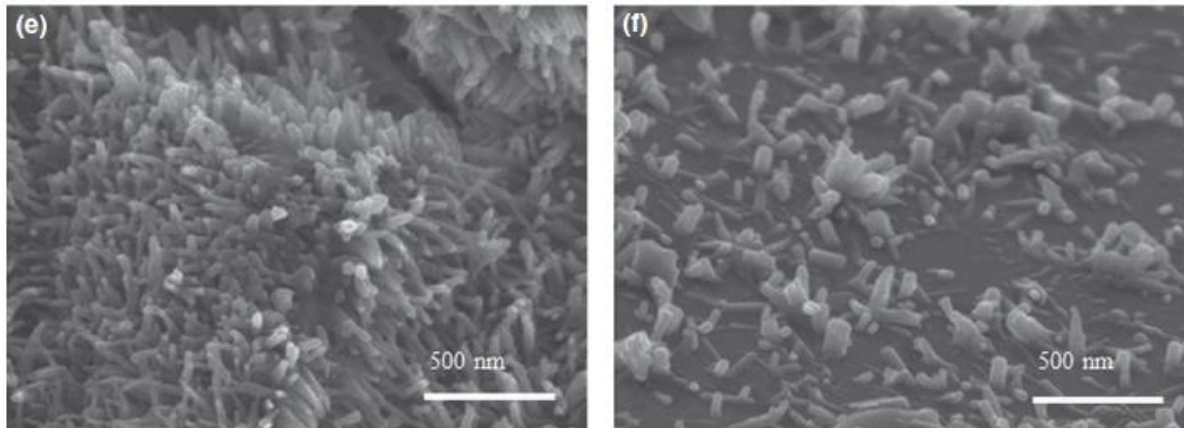


Abbildung 2-9 CSH-Keimbildung nach 4 h Hydrationszeit auf Kalksteinmehl (links) und Zementpartikeln (rechts) nach [124]

Aufgrund des Keimbildungseffekts wird durch Kalksteinmehl die Frühfestigkeit und der Hydrationsgrad im jungen Alter des Betons stark erhöht, die lange Nacherhärtung wie bei CEM I-Zementen bleibt jedoch aus [51; 144]. Zudem konnte von Malhotra et al. [44] eine Reduktion der Porosität  $< 0,1 \mu\text{m}$  bei der Verwendung von Füllern nachgewiesen werden.

Die Zugabe von Calciumcarbonat führt nach Ramachandran dazu, dass, bezogen auf den Ausgangsstoff  $\text{C}_3\text{S}$ , bei der Hydratation früher, schneller und mehr  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebildet wird [139]. Daneben kann eine Interaktion zwischen  $\text{C}_3\text{S}$  und Kalksteinmehl durch die Beschleunigung der Hydratation von  $\text{C}_3\text{S}$  eine Modifikation des  $\text{Ca}/\text{Si}$ -Verhältnisses in den CSH Phasen bewirken [145]. Die durch die Substitution von Zement durch Kalksteinmehl bedingte größere vorhandene spezifische Oberfläche, bezogen auf den Zement, begünstigt eine heterogenere Hydratation und eine ungeordnetere Bildung der CH-Kristalle [146; 147]. Der Keimbildungseffekt und daraus folgend das Maß der Reaktivität ist demnach von der Oberfläche des zusätzlich hinzugefügten Stoffes abhängig [98; 139]. Auch die Mischenergie beeinflusst die Keimbildung, da es bei einer höheren Mischgeschwindigkeit aufgrund höherer Scherraten zu einer Turbulenz kommt, in der sich eine Doppelschicht um die sich auflösenden Zementkörner bildet und somit die Auflösung der Zementkörner beschleunigt wird [124]. Im Allgemeinen war eine Erhöhung der Keimbildung zu beobachten, jedoch keine Erhöhung der Wachstumsrate der CSH-Keime [43; 79; 141; 148; 149].

### 2.6.2.4 Verdünnungseffekt

Wenn Zement direkt durch Kalksteinmehl ersetzt wird und der Wassergehalt konstant bleibt, tritt der Verdünnungseffekt ein. Die Verdünnung des Bindemittels mit nahezu inertem Kalksteinmehl führt durch den Verdünnungseffekt zu einer Abnahme der reaktiven Komponenten und zu einer Erhöhung des  $w/z$ -Wertes im Zementleim bei gleichem absoluten Wassergehalt [150]. Zwar steigt dadurch der Grad der Hydratation der Zementhauptbestandteile, und auch die Keimbildung wird durch die zusätzliche Oberfläche des Kalksteinmehls erhöht, jedoch wird bei Kalksteinmehlgehal-

ten von mehr als 10 M.-% der Verdünnungseffekt im Zementleim gegenüber den anderen physikalischen Effekten dominant und maßgebend. Auch Berodier und Scrivener [124] weisen darauf hin, dass der Effekt der Keimbildung im Vergleich zum Verdünnungseffekt verhältnismäßig gering ist. Die Substitution von Zement durch mineralische Füller führt zu einem größeren Partikelabstand der einzelnen Zementkörner zueinander. Dies wurde bei Mörteln sowohl bei der Verwendung von mineralischen Füllern (Gesteinsmehl) als auch bei der Erhöhung des Sandgehaltes festgestellt [138]. Dadurch steht den einzelnen Zementkörnern mehr Platz für die Hydratationsprodukte zur Verfügung, denn die Hydratationsrate ist generell abhängig von dem den Hydratationsprodukten zur Verfügung stehenden Platz und nicht vom Zementgehalt [151]. Dieser zur Verfügung stehende Platz ist bei der direkten Substitution von Zement durch Kalksteinmehl aufgrund des höheren Kapillarporenanteils größer.

Bei geringeren Kalksteinmehlgehalten tritt der Verdünnungseffekt, aufgrund der dominierenden Keimbildungseffekte im jungen Alter, erst nach mehreren Tagen auf. Bei steigenden Kalksteinmehlgehalten wird, aufgrund der hohen  $w/z$ -Werte und des geringen Zementgehalts, der Verdünnungseffekt direkt maßgebend [51]. Der Verdünnungseffekt bedingt eine Reduktion der Druckfestigkeit sowie eine Verringerung der Dauerhaftigkeit aufgrund der starken Erhöhung der Kapillarporen, wie in Abbildung 2-10 deutlich wird.

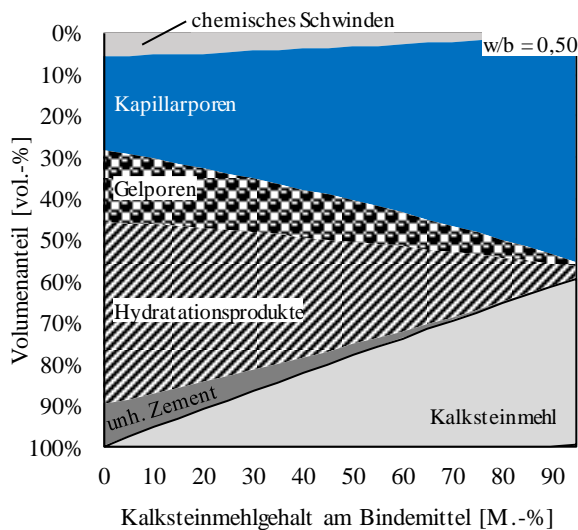


Abbildung 2-10 Darstellung des Verdünnungseffekts bei gleichem  $w/b$ -Wert ( $w/b = 0,50$ ) nach [150]

Darüber hinaus resultiert der Verdünnungseffekt aus einer Verringerung der Bildung von Hydratationsprodukten aufgrund des geringeren Zementgehalts [152]. Für eine gleichbleibende Druckfestigkeit muss bei weiterer Erhöhung des Kalksteinmehlgehalts der Wassergehalt angepasst, d.h. gesenkt werden [153]. Auch andere Betonzusatzstoffe führen in sehr jungen Zementleimen ( $< 24$  h) zu diesem Verdünnungseffekt, da die chemischen Reaktionen noch nicht eingesetzt haben.

### 2.6.2.5 Packungsdichte

Die Packungsdichte beschreibt das Verhältnis von der Raumdichte zu der Rohdichte eines Stoffes und bildet den Hohlraumgehalt dieses Stoffes ab. Durch eine geeignete Sieblinie der Gesteinskörnung kann der Hohlraumgehalt des Kornaufwerks auf ein Minimum gesenkt werden, während die Packungsdichte maximal wird [28]. Dadurch lässt sich der erforderliche Leimgehalt reduzieren. Füller können in Abhängigkeit von ihrer Partikelgröße die Packungsdichte von Betonen bis in den Mehlkornbereich verbessern. Die Packungsdichte kann sowohl empirisch ermittelt als auch theoretisch bestimmt werden [154–156]. Betone mit Füllern besitzen eine höhere Packungsdichte und dadurch eine dichtere Porenstruktur sowie eine homogenere Matrixstruktur als Betone ohne Füller [129]. Sehr feine Kalksteinmehle können die Zwickel zwischen den Zementpartikeln ausfüllen, das dortige Wasser verdrängen und wirken somit als interner Verflüssiger. Dabei nimmt die Verbesserung der Packungsdichte mit steigender Zementfeinheit und sinkender Kalksteinmehlfeinheit ab [157]. Zu große Kalksteinmehlgehalte führen jedoch aufgrund der Bildung von Partikelagglomeraten zu einer Reduktion der Packungsdichte, was in Abbildung 2-11 von links nach rechts mit steigendem Kalksteinmehlgehalt dargestellt ist.

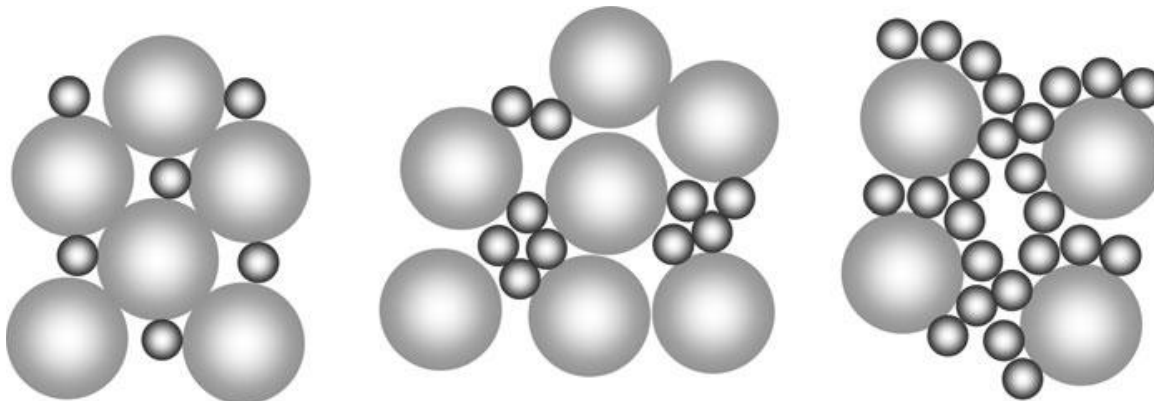


Abbildung 2-11 Schematische Darstellung der Änderung der Packungsdichte durch feine Zusatzstoffe [156]

Versuche von Huang et al. [158] an ultrahochfesten Betonen zeigten, dass die Packungsdichte der Partikel in Bindemittelleimen mit hohen Gehalten an Kalksteinmehl zwar reduziert wurde, dies jedoch keine Auswirkungen auf die Druckfestigkeit besaß.

Bei geringen  $w/z$ -Werten wird die Hydratation maßgeblich vom zur Verfügung stehenden Porenraum beeinflusst. Ist dieser mit Hydratationsprodukten gefüllt, können keine weiteren Hydratationsprodukte entstehen und der restliche Zement verbleibt unhydratisiert. Im Allgemeinen führt jedoch eine höhere Packungsdichte zu einer Erhöhung der Bindefähigkeit zwischen Zementleim und Gesteinskörnung, bedingt durch eine Homogenisierung der Kontaktzone [84] sowie durch eine Reduktion des Wandeffekts aufgrund einer Erhöhung der Packungsdichte der Kontaktzone [129].

Es kann festgehalten werden, dass sich durch eine geeignete Packungsdichte und gut abgestimmte Partikelverteilungen zwischen Basiszement und mineralischem Füller, die möglichen Gehalte an mineralischen Füllern im Bindemittel erhöhen lassen. Dabei wird eine breite Partikelgrößenverteilung des Kalksteinmehls zur Optimierung der Partikelgrößenverteilung des vorhandenen Zements

empfohlen [159]. Außerdem kann die Verarbeitbarkeit, auch bei hohen Kalksteinmehlgehalten und geringen  $w/z$ -Werten, durch die Optimierung der Packungsdichte verbessert werden [159].

#### 2.6.2.6 Porosität

Der Bindemittelstein im Beton ist von Natur aus ein hochporöses Medium. Bei der Hydratation des Portlandzements entstehen durch die Bildung der Hydratationsphasen im Bindemittelstein Einschlüsse, Zwischenräume und Kanäle, die als Porenraum bezeichnet werden. Auch ein exzessiver Anteil von Wasser sowie eine unzureichende Verdichtung führen zu einem zusätzlichen Porenraum. Dieser aus unterschiedlich großen Poren bestehende Porenraum hat einen signifikanten Einfluss sowohl auf die mechanischen als auch auf die Dauerhaftigkeitseigenschaften von Bindemittelstein und Beton. Vor allem die Art, Größe, Verteilung sowie die Konnektivität der jeweiligen Poren sind von großer Bedeutung. Diese Porenraumstruktur beeinflusst signifikant die Diffusion von Gasen und Ionen in den Beton, die wiederum starke Auswirkungen auf die Dauerhaftigkeit des Betons besitzt. Das Volumenverhältnis zwischen Porenraum und Gesamtvolumen des Betons wird dabei als Porosität bezeichnet.

In Abhängigkeit von ihrer Form, Größe und Lage werden Luft- und Verdichtungsporen, Kapillarporen und Gelporen unterschieden. Für den Feuchtetransport im Bindemittelstein sind maßgeblich die Kapillar- und Gelporen verantwortlich. Sie bilden auch den größten Volumenanteil der Poren im Bindemittelstein. Die genauen Abgrenzungen der Porentypen nach ihrer Größe wurden von Setzer treffend beschrieben und sind in Abbildung 2-12 dargestellt.

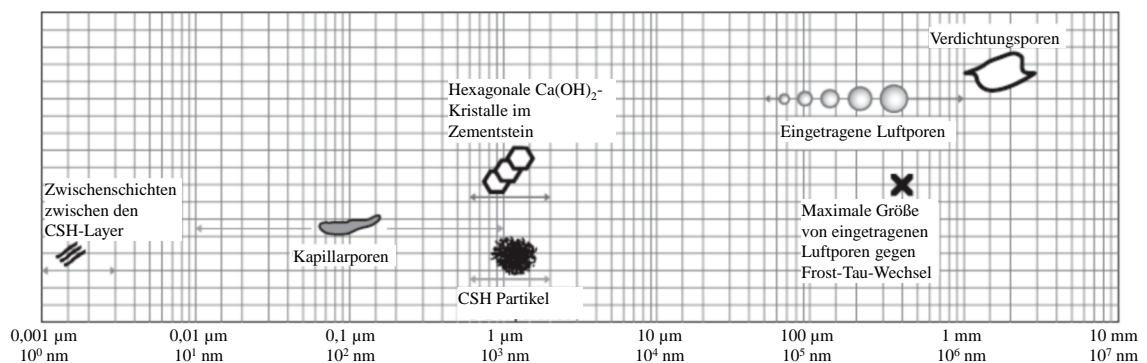


Abbildung 2-12 Größen der unterschiedlichen Arten von Poren und Hohlräumen im Beton nach [160]

Große Luftporen und Verdichtungsporen können bis auf einen kleinen, unvermeidbaren Anteil von 1–2 % durch eine ausreichende Verdichtung aus dem Beton ausgeschlossen werden. Verdichtungs- und Luftporen sind in der Regel mit Luft gefüllt und tragen zum Widerstand gegen Frost bei. Auf feuchteinduzierte Verformungen besitzen sie keinen Einfluss. Kapillarporen entstehen durch exzessives Vorhandensein von Wasser nach der Hydratation, während Gelporen innerhalb der CSH-Struktur durch die Hydratation entstehen [161]. Wird von Verdichtungsporen und großen Luftporen abgesehen, so bestimmt das Volumen der Kapillarporen die Druckfestigkeit des Betons [162]. Das sogenannte Gelwasser ist in den Gelporen physikalisch an die Oberflächen gebunden und steht der weiteren Hydratation nicht zur Verfügung. Die Gelporosität ist dabei stark vom Zementgehalt und

dem Hydratationsgrad abhängig. Kapillarporen enthalten neben an den Porenwänden adsorbiertem Wasser auch kondensiertes Kapillarwasser [163], können aber, je nach Größe, auch noch bis in hohe Luftfeuchtebereiche mit Luft gefüllt verbleiben [164]. Dabei bewirken schon kleine Schwankungen in der relativen Umgebungsluftfeuchtigkeit große Änderungen der Sättigungsgrade der Kapillarporen.

Nach Powers und Brownard [163] kann Portlandzementklinker maximal 42 % seiner Masse an Wasser physikalisch und chemisch binden, woraus sich bei vollständiger Hydratation ein  $w/z$ -Wert von 0,42 ergibt. Übersteigt der  $w/z$ -Wert des Zementleims 0,42, verbleibt freies Wasser im Zementleim und bildet Einschlüsse und Kanäle, die als Kapillarporen bezeichnet werden und abgeschlossen oder miteinander verbunden sein können. Die Konnektivität der Poren ist sowohl vom  $w/z$ -Wert als auch vom Hydratationsgrad des Zements abhängig.

Bei einer Porosität von weniger als 18 Vol.-% werden Poren zu abgeschlossenen Systemen (disconnected) [165]. Nach dem Porenmodell von Powers und Brownard [61] entspricht dies einem  $w/z$ -Wert von 0,51 [150]. Dieser  $w/z$ -Wert hängt jedoch nicht vom Vorhandensein von Füllern oder anderen reaktiven Zusatzstoffen ab [165]. Höhere  $w/z$ -Werte führen zu einem größeren Grad der Verbundenheit des Porenraums, was die Permeabilität wiederum erhöht [166]. Mit dem Porenmodell nach Powers und Brownard [61] kann auch das Verhältnis von Bindemittelsteinmatrix und Poren berechnet werden, das in der Fachliteratur als Gel/Space-Verhältnis bekannt ist.

Nur bei sehr geringen Kalksteinmehlgehalten (< 10 M.-%) kann durch den Füllereffekt und eine verbesserte Packungsdichte auch eine geringere Porosität als bei korrespondierenden Bindemittelsteinen ohne Kalksteinmehl erreicht werden [167]. Obwohl die Porosität bei hohen Kalksteinmehlgehalten bei gleichbleibendem Wassergehalt steigt, sinkt der „Threshold-Diameter“ der Poren deutlich (von 1000 auf 100 nm), was zwar die Gaspermeabilität begünstigt, die Wasserpermeabilität jedoch aufgrund der feineren Verteilung der Poren verringert [48; 152; 168]. Diffusionsprozesse sind maßgeblich von der Porosität und deren Konnektivität abhängig, die durch die Verwendung von Kalksteinmehl verbessert werden können [157; 169]. Die Porosität nimmt mit steigender Mahlfineinheit des Kalksteinmehls ab [166].

Kalksteinmehl in Beton kann demnach die Porosität verkleinern oder vergrößern, je nachdem, ob es zum Zement addiert wird oder den Zement ersetzt [167]. Dabei ist die Entwicklung der Porosität maßgeblich vom  $C_3S/C_2S$ -Gehalt im Zement abhängig und nicht von der Art des Kalksteinmehls [170]. Palm et al. [23] zeigten, dass die Porosität direkt mit der Menge des Überschusswassers, also des nicht für die Hydratation gebrauchten Wassers, zusammenhängt, was die Behauptungen im Porenmodell nach Powers bestätigen.

Die Porosität ist ein Schlüsselparameter zur Beschreibung der Druckfestigkeit und der Dauerhaftigkeit von Beton, insbesondere der mechanischen und elastischen Eigenschaften. Sie kann jedoch nicht alle Informationen, insbesondere keine zur Permeabilität liefern [23; 171]. Die Druckfestigkeit von Beton hängt jedoch sehr eng mit der Porosität zusammen [23; 167], genauer gesagt mit der



Porosität des Bindemittelsteins [172]. Füller können die Porosität bzw. den Luftgehalt im Beton verringern und dadurch eine höhere Druckfestigkeit hervorrufen [72]. Im Umkehrschluss kann gesagt werden, dass bei gleicher Druckfestigkeit kalksteinmehlhaltige Betone eine geringere Porosität erreichen [173].

Die Kapillarporosität wird durch verschiedene physikalische Effekte des Kalksteinmehls beeinflusst, während die Gelporosität maßgeblich vom Zementleimgehalt abhängig ist [43; 44; 98]. Durch die Beschleunigung und die homogenere Hydratation kann durch Kalksteinmehle die Porosität von Bindemittelstein reduziert und die Konnektivität durch Ausfüllen der Zwischenräume verringert werden.

Obwohl die mineralische Zusammensetzung der Kalksteinmehle auf die Porosität von Zementstein keine Auswirkung hat, können dolomitreiche Kalksteinmehle zu etwas dichteren Porengefügen führen, während quarzreiche Kalksteinmehle vergleichsweise lockere Bindemittelsteingefüge erzeugen [114]. Dies liegt an den vergleichsweise groben Quarzkörnern.

### 2.6.3 Chemische Mitwirkung

Neben den physikalischen Effekten wird Kalkstein eine gewisse Reaktivität in Verbindung mit Portlandzementen zugesprochen. Bei Verwendung von Kalkstein in Form von gebrochener Gesteinskörnung kann es zu einer Anätzung der Oberfläche durch die Reaktion zwischen Carbonatgestein (Kalk und Dolomit) und Zementstein kommen. Eine Anlösung der Oberfläche sowie eine Kristallbildung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$  ist nur auf Oberflächen von Kalkpartikeln gefunden worden [174]. Grundsätzlich lässt sich die chemische Mitwirkung von Kalkstein(-mehl) in zwei Arten unterscheiden: zum einen in die Reaktion mit Aluminaten aus dem Zement und zum anderen in die Reaktion mit Portlandit als Hydratationsprodukt der wasserinduzierten Zementreaktion. Die besonders große Oberfläche von fein gemahlenem Kalkstein begünstigt die beiden verschiedenen Reaktionen.

#### **Aluminatreaktion**

Auch wenn Kalksteinmehl als nahezu inert gilt, wird ihm eine Reaktion mit den Aluminiumbestandteilen im Zement ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und mit reaktiven Zusatzstoffen, wie Hüttensand und calciniertem Ton, nachgesagt [149]. Dabei reagiert das Calciumcarbonat mit den Aluminatphasen im Zement vergleichbar zu Calciumsulfoaluminaten zu hoch- und niedrigcarbonatigen Calciumkarboaluminaten [26]. Dadurch können, neben den Monosulfoaluminathydraten, sekundäre Hydratationsprodukte, wie Mono- und Hemikarboaluminathydrate (Mono- und Hemicarbonate AFm) entstehen [149; 175–177]. Die Bildung von Ettringit wird jedoch dadurch verzögert und die Bildung von Monocarboaluminat gegenüber Monosulfoaluminat bevorzugt [149]. Bei welchem molaren Verhältnis von  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  welche Hydratationsprodukte entstehen, zeigt Abbildung 2-13. Hierbei stellen I-IV calcituntersättigte Bereiche dar, während die beiden Bereiche V-VI calcitgesättigt sind. Die Bereiche stellen die in Abhängigkeit der molaren Verhältnisse von Sulfat zu

Aluminat bzw. von Carbonat zu Aluminat dar und zeigen, welche Phasenzusammensetzungen aufgrund der Reaktion zwischen Calciumsulfat, Calciumaluminat und Calciumcarbonat entstehen [178]. Während bei geringen Calcitgehalten im System vorwiegend Monosulfoaluminat und Hemicarboaluminat entstehen, bilden sich bei zunehmendem Calcitgehalt Mono- und Hemicarboaluminat bis eine Calcitsättigung erreicht ist. Üblicherweise werden die chemischen Reaktionen von Kalksteinmehl in  $C_3A$ -haltigen bzw. -reichen Zementen nachgewiesen. Die dabei entstehenden Phasen ähneln den Calciumsulfoaluminaten, allerdings sind hier die Calciumsulfat- und Calciumcarbonationen ausgetauscht. Dabei ähneln die hochcarbonatischen Phasen chemisch der Zusammensetzung von Ettringit [26]. Monocarboaluminat ist das finale Hydratationsprodukt von  $C_3A$  in kalksteinmehlhaltigen Zementen, welches in Chlorid- oder Sulfatumgebung instabil sein kann [177].

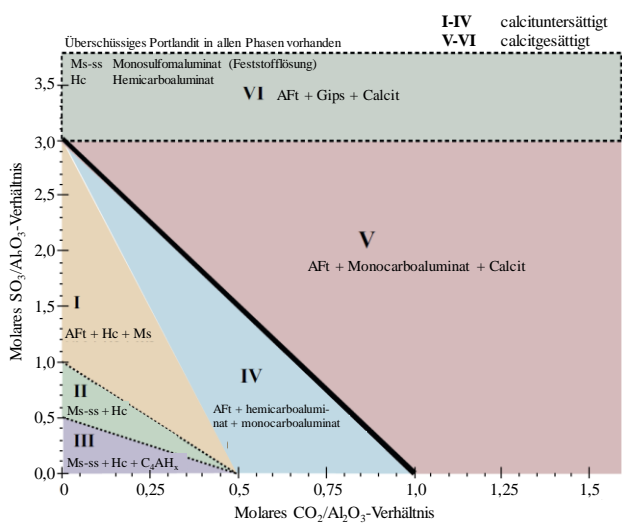


Abbildung 2-13 Kalkulierte Phasenzusammensetzung der Hydratationsprodukte von  $C_3A$ , Portlandit, Sulfat und Carbonat bei 25 °C [178]

Durch die Reaktion von Calciumsulfat und  $C_3A$  sowie  $C_4AF$  werden Calciumsulfoaluminat und Calciumsulfoaluminoferrite gebildet, die die Hydratation steuern und sowohl die Entwicklung der Druckfestigkeit als auch das Trocknungsschwindverhalten beeinflussen [179]. Bei dieser Reaktion kann ein Teil des Gipses durch Kalksteinmehl ersetzt werden.

Das in Lösung gehen von Carbonationen und die Reaktion von  $CaCO_3$  zu Carboaluminaten hemmt die Bildung von Ettringit, wodurch die Packungsdichte der Hydratationsprodukte erhöht wird [176]. Ob und wie dabei die Druckfestigkeit steigt, wird kontrovers diskutiert. Einige Wissenschaftler weisen darauf hin, dass die Reaktion von Calcit mit Aluminat die Druckfestigkeit steigern kann [175; 176; 180; 181]. Bei Versuchen von Soroka und Setter [72] zeigte die Reaktion jedoch keine Auswirkung auf die Druckfestigkeit des makroskopischen Bindemittelsteins, was in weiteren Untersuchungen bestätigt werden konnte [44; 141]. Die Aluminatreaktion findet in jungem Alter des Betons statt, trägt jedoch nicht zur Erhöhung der Frühfestigkeit bei [26; 141; 179].

Untersuchungen von Lothenbach et al. [176] zeigten, dass durch die chemische Reaktion von Kalksteinmehl und die Bildung von Carboaluminaten das chemische Schwinden, bezogen auf den Zementklinker, erhöht wird. Ähnliche Ergebnisse erzielten Versuche von Nadelman et al. [127]. Aufgrund des geringeren Volumenanteils von hydratisierbaren Bestandteilen nimmt das absolute chemische Schwinden der Bindemittelsteine mit steigendem Gehalt an Kalksteinmehl ab [182]. Eine Nachbehandlung bei geringeren Temperaturen führt zu einer reduzierten Hydratation, wodurch auch die Reaktivität zwischen Aluminat und Calciumcarbonat behindert wird [180].

Im Allgemeinen ist die Menge des gelösten und reagierenden Kalksteinmehls sehr gering und seine Reaktion von der Zusammensetzung des verwendeten Zementklinkers abhängig [180]. Dies zeigten auch thermogravimetrische Analysen von Ramachandran [139]. Die Menge an Kalksteinmehl, die chemisch mit Zement reagieren kann, beträgt etwa 3-4 g/100 g Zement [10; 87]. Matschei et al. [183] geben etwa 5 M.-% als Grenze an, bis zu der Kalksteinmehl noch chemisch reaktionsfähig ist. Dabei sind feine Kalksteinmehle effektiver als gröbere Kalksteinmehle, bezogen auf die Zementfeinheit [87; 184]. Tsivilis et al. [56] zeigten, dass die Reaktivität und die Festigkeitsbildung stark vom  $C_3A$ -Gehalt des verwendeten Zements abhängen. Hierbei erreichten Zemente mit höherem  $C_3A$ -Gehalt höhere Druckfestigkeiten als Zemente mit geringem  $C_3A$ -Gehalt unter Verwendung von Kalksteinmehl, was im Allgemeinen in der Art des Zementklinkers begründet liegt. Soroka und Stern [141] zeigten dagegen auf, dass  $C_3A$  die Druckfestigkeiten wenig bis gar nicht beeinflusst. Daneben wurde auch eine verbesserte Bindung von Zementstein und calcitischer Gesteinskörnung [185] im Gegensatz zu quarzitären Oberflächen, beobachtet.

### **Hydroxidreaktion**

Auch in Alit-Zement (aluminatfrei) wurde in der Kontaktzone zwischen Bindemittelstein und Gesteinskörnung eine Reaktion der Gesteinskörnung aus Kalkstein mit den Hydratationsprodukten des Zements beobachtet. Dies wird auf eine Reaktion von Wasser, Calcit und Calciumhydroxid zurückgeführt, bei der die hydratisierten Calciumcarbonat-Calciumhydroxid-Phasen gebildet werden. Darüber hinaus wird bei der Reaktion von Calciumsilikaten ( $C_2S$ ,  $C_3S$ ) das Calcium aus dem Kalkstein angelöst. Dadurch verändert sich das molare Verhältnis von Calcium zu Silizium bei der Hydratation der Calciumsilikate, und das Ca/Si-Verhältnis in den daraus entstehenden CSH-Phasen verändert sich [145]. Der Einbau von Calciumcarbonat in Hydratphasen bildet kleinere Kristalle als Calciumhydroxid und steigert dadurch die Druckfestigkeit des Bindemittelsteins. Zwar ist die Bildung von Calcium-Carbo-Silikat bei der Reaktion von reinen  $C_3S$ - $CaCO_3$ -Bindemitteln durch das Vorhandensein des Kalksteinmehls erhöht [145], jedoch ist diese Reaktivität und Druckfestigkeitssteigerung in gewöhnlichen Bindemittelsteinen als verschwindend gering anzusehen und kann vernachlässigt werden [186]. Die Calciumcarbonathydrate entstehen während der allgemeinen Hydratationsreaktionen [131].

### 2.7 Zusammenfassung

Kalksteinmehl ist bereits seit vielen Jahren als Zementhauptbestandteil sowie als Füller in der Bonttechnologie bekannt. Dabei beeinflusst neben der Menge auch die Qualität sowie die Variante der Substitution durch Kalksteinmehls die Eigenschaften des damit hergestellten Betons. Der Grad der Reinheit ist dabei genauso relevant wie der Grad der Unreinheit, weswegen ein Mindestgehalt von Calciumcarbonat – als Indikator für die Reinheit – , die Methylenblau-Adsorption sowie der Gehalt des organischen Kohlenstoffs in der europäischen Norm festgeschrieben wurden [25].

Das Kalksteinmehl nimmt im Beton sowohl physikalisch als auch chemisch Einfluss auf die Hydratation sowie auf die Packungsdichte, wobei die physikalischen Effekte maßgebend sind. Diese chemischen und physikalischen Effekte sind jedoch auf geringe Kalksteinmehlgehalte (< 5–10 M.-% vom Bindemittel) begrenzt. In Forscherkreisen ist man sich einig, dass eine Substitution des Zements durch Kalksteinmehl die Dauerhaftigkeit des Betons aufgrund des Verdünnungseffektes verschlechtert, während eine Substitution eines Teils der Gesteinskörnung bzw. des Sandes die Verarbeitbarkeit und Druckfestigkeit sowie auch die Dauerhaftigkeit, aufgrund des Füllereffekts der Betone, geringfügig verbessert. Große Mengen Kalksteinmehl finden derzeit bereits als Teil der Gesteinskörnung Anwendung in selbstverdichtenden Betonen, die einen großen Mehlkornanteil für die besonders hohe Fließfähigkeit benötigen. Da Kalksteinmehl nur einen geringen Beitrag zur Druckfestigkeitsentwicklung der Betone leistet, ist der Einfluss des Wassergehalts im Zementleim nur auf den Zementgehalt zu beziehen. Kalksteinmehl ist somit gut geeignet, um sowohl einen Teil der Gesteinskörnung als auch einen Teil des Zementleims zu ersetzen.

### 3 ANRECHENBARKEIT VON BETONZUSATZSTOFFEN BEIM BETONMISCHUNGSENTWURF

#### 3.1 Allgemeines

Beton wird in Deutschland vorwiegend nach den geforderten Eigenschaften, wie z.B. der Verarbeitbarkeit des Frischbetons, der Druckfestigkeit oder der notwendigen Dauerhaftigkeit des Festbetons gemäß den Expositionsklassen, hergestellt. In Abhängigkeit von der Sieblinie wird ein erforderlicher Wassergehalt ermittelt, der in Kombination mit dem, nach den vorliegenden Expositionsklassen geforderten, maximalen  $w/z$ -Wert den Zementgehalt ergibt. Die für die statische Tragfähigkeit erforderliche Druckfestigkeit kann den maximal zulässigen  $w/z$ -Wert begrenzen. Dabei ist ein Mindestzementgehalt einzuhalten, zu dem Betonzusatzstoffe bei Bedarf hinzugegeben und angerechnet werden können. Betonzusatzstoffe, wie Flugasche, Hüttensand oder Silikastaub können dabei aufgrund ihrer latent hydraulischen oder puzzolanischen Eigenschaften als Zementäquivalent auf den  $w/z$ -Wert und den Zementgehalt nach EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 angerechnet werden.

In verschiedenen Untersuchungen wird der Zement direkt durch Kalksteinmehl und andere mineralische Füller ersetzt. Dabei wird meist der  $w/b$ -Wert konstant gehalten oder bei hohen Kalksteinmehlgehalten auch abgesenkt [23].

Eine weitere Möglichkeit des Betonmischungsentwurfs stellt die Herstellung von Beton nach Zusammensetzung dar [81]. Dabei wird ein Referenzbeton, der in der Herstellung und den Eigenschaften für eine Druckfestigkeits- und Expositionsklasse zugelassen ist, gewählt. Der neu zu entwickelnde Beton ist zunächst unbeeinflusst von dessen Zusammensetzung, muss jedoch gleichwertige oder bessere Festbetoneigenschaften aufweisen als der Referenzbeton. Dieses Vorgehen wird auch beim Prinzip der gleichwertigen Eigenschaften (engl. „Equivalent Concrete Performance Concept“) verwendet und ist in der DIN CEN/TR 16639:2014-06 beschrieben. Das Prinzip der vergleichbaren Betonleistungsfähigkeit ist in der DIN EN 206-1:2001-07 in Anhang E und das leistungsgezogene Entwurfsverfahren in Anhang J zu finden.

#### 3.2 Anrechnung von Betonzusatzstoffen

##### 3.2.1 $k$ -Wert-Ansatz nach DIN EN 206-1 und CEN TR 16639

Der Anrechenbarkeitsfaktor  $k$ -Wert berechtigt den Anwender, einen Betonzusatzstoff auf den  $w/z$ -Wert anzurechnen. Das Vorgehen zur Bestimmung von  $k$ -Werten nach DIN CEN/TR 16639 basiert auf dem Zusammenhang zwischen Wasser und Zement nach dem Modell von Smith [187], der das  $k$ -Wert Prinzip für die Anrechnung von Flugasche als Betonzusatzstoff einführte. Nach dem Prinzip der vergleichbaren Leistungsfähigkeit, sowohl im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften als auch auf die Dauerhaftigkeit, können spezielle Mischungsentwürfe konzipiert werden oder allgemeingültige Anrechenbarkeitsfaktoren für Betonzusatzstoffe zur Berücksichtigung beim Entwurf einer Betonrezeptur eingeführt werden. Solche Anrechenbarkeitsfaktoren, auch  $k$ -Werte genannt,

existieren in Deutschland seit mehr als vier Jahrzehnten und auch bei den europäischen Nachbarn sind sie bereits etabliert [24].

In Gl. 3-1 ist ein Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl  $k_{\text{KSM}}$  als Betonzusatzstoff nach Gl. 2-4 für die Bestimmung eines äquivalenten  $w/z$ -Wertes berücksichtigt.

$$(w/z)_{\text{eq.}} = \frac{\text{Masse Wasser}}{\text{Masse Zement} + k_{\text{KSM}} \cdot \text{Masse Kalksteinmehl}} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Daneben existieren maximale anrechenbare Betonzusatzstoffgehalte, die auf den Zementgehalt angerechnet werden können, um den Mindestzementgehalt einzuhalten. Dabei müssen, außer den üblichen Qualitätskontrollen, keine zusätzlichen Beweise der Gleichwertigkeit durchgeführt werden. Dies soll die Verwendung von Betonzusatzstoffen zur Zementeinsparung oder die Optimierung von Bindemittelzusammensetzungen vereinfachen [24].

#### 3.2.2 Grundsätze der Anrechenbarkeit von Betonzusatzstoffen

Aktuell ist die Anrechenbarkeit eines Betonzusatzstoffes mit Hilfe eines  $k$ -Wertes in der Regel nur für Zemente der Klassen CEM I sowie CEM II/A nach DIN EN 197-1 vorgesehen. Die Betonzusatzstoffe müssen für die Anrechnung den gültigen Normen der Zementhauptbestandteile entsprechen. Für die Betonrezeptur bestehen Anwendungsgrenzen der Anrechenbarkeitsfaktoren. So sind maximale Betonzusatzstoffgehalte, zulässige  $w/z$ -Werte und Mindestzementgehalte bei der Anrechnung vorgegeben. Bei den verschiedenen Anwendungsbereichen der Betone liegen, in Abhängigkeit von der Expositionsklasse, bei einem Betonzusatzstoff unterschiedliche  $k$ -Werte vor. Dabei sollte der Anrechenbarkeitsfaktor immer auf der sicheren Seite liegen.

Die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff mit einem geeigneten Anrechenbarkeitsfaktor soll nach dem Prinzip der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit nach DIN EN 206-1 Abschnitt 5.2.5.3 bewiesen werden. Ein Beton mit einer neuen Zusammensetzung gilt dann als gleichwertig, wenn dieser Beton vergleichbare Eigenschaften eines Referenzbetons, bezogen auf die Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit, zeigt. Es soll erreicht werden, dass die Zusammensetzung von Betonen mit Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff die derzeit gültigen Grenzen des Kalksteinmehlgehaltes im Bindemittel nach DIN EN 197-1 mitunter deutlich überschreiten kann. Eine Leitlinie zur Anwendung des Prinzips der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit liefern die Anhänge E in DIN EN 206-1:2001 sowie DIN 1045-2:2008.

#### 3.2.3 Möglichkeiten der Anrechenbarkeit

Eine Anrechnung von Betonzusatzstoffen über die Masse, bzw. den Masseanteil, ist die einfachste umzusetzende Möglichkeit [58]. Eine volumetrische Zusammensetzung des Betons, die auch die Eigenschaften der Betonbestandteile, wie Packungsdichte oder spezifische Dichte mitberücksichtigt, wäre hierbei allerdings präziser. Da eine Betonrezeptur in der Regel in Massenanteilen berech-

net wird bzw. die maßgebenden Parameter wie Zementgehalt und  $w/z$ -Wert in Massen bzw. Massenprozent angegeben werden, soll auch hier die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl auf die Masse bezogen ermittelt werden.

Bei der Anrechenbarkeit von Betonzusatzstoffen muss klar ersichtlich sein, ob sich der jeweilige Anrechenbarkeitsfaktor nur auf die Druckfestigkeit oder auch auf die Dauerhaftigkeit des damit hergestellten Betons bezieht.

Das Prinzip zur Ermittlung eines  $k$ -Wertes für Betonzusatzstoffe wird nach DIN CEN/TR 16639 nur auf Basis vergleichbarer Druckfestigkeiten bestimmt, da die Eigenschaften eines Betons von vielen Faktoren abhängig sind (z. B. Art und Gehalt der Addition,  $w/z$ -Wert, Zementtyp). Die Art und Eigenschaften der Gesteinskörnung werden hierbei konstant gehalten. Dieses Verfahren basiert auf den ersten Vergleichsversuchen mit Betonen, die Flugasche enthielten, um eine Gleichwertigkeit mit dem Referenzbeton zu erreichen [187]. Dabei ist die Genauigkeit der Bestimmung des  $k$ -Wertes von der Anzahl der vorhandenen Datenpunkte abhängig. Deshalb sollte von der Bestimmung von  $k$ -Werten, abgeleitet von nur einigen wenigen Versuchen, abgesehen werden.

Der  $k$ -Wert ergibt sich aus den verschiedenen Wassergehalten  $w$  bezogen auf das Bindemittel  $b$  bei Erreichen einer bestimmten Druckfestigkeit der Betone mit und ohne Betonzusatzstoff. Diese Ermittlung ist grafisch in Abbildung 3-1 dargestellt. Dabei stellen die Kurven 1 und 2 jeweils den Zusammenhang zwischen  $w/b$ -Wert und Druckfestigkeit von Betonen mit nur dem Basiszement  $z$  und einer Kombination aus dem Basiszement bei Verwendung eines Betonzusatzstoffs  $z_a$  und einem Betonzusatzstoff  $a$  grafisch dar.

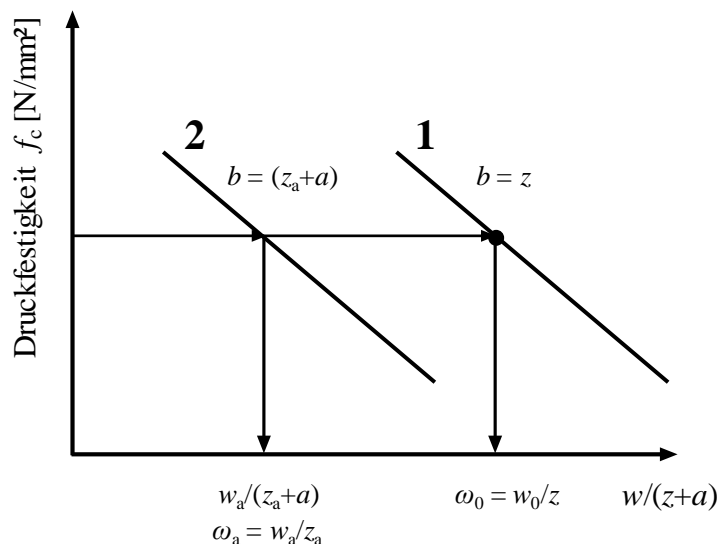


Abbildung 3-1 Ermittlung der Eingangsgrößen von Gl. 3-2 nach DIN CEN/TR 16639 [24]

Bei Betonen gleichwertiger Druckfestigkeit kann der Anrechenbarkeitsfaktor  $k$ -Wert für einen beliebigen Betonzusatzstoff mit dem Gehalt  $a$  im Allgemeinen mithilfe Gl. 3-2 und den Beziehungen aus Abbildung 3-1 berechnet werden.

$$k = \frac{z_a \left( \frac{\omega_a}{\omega_0} - 1 \right)}{a} \quad [-] \quad \text{Gl. 3-2}$$

In der Berechnungsgleichung für  $k$  beschreiben  $\omega_0$  und  $\omega_a$  das Masseverhältnis von Wasser  $w$  zu Zement  $z$  bzw. Wasser zu Bindemittel, bestehend aus Zement  $z_a$  und Betonzusatzstoff  $a$ . Der Zementgehalt bei Anrechnung eines Betonzusatzstoffs wird hierbei mit  $z_a$  beschrieben. Dabei sollten  $k$ -Werte niemals extrapoliert werden, sondern nur innerhalb der messbaren Grenzen der Referenzbetone bestimmt werden. Für die Bestimmung eines  $k$ -Wertes sollten alle Randbedingungen, die nicht durch die Verwendung von Betonzusatzstoffen beeinflusst werden, konstant gehalten werden. Darunter fallen die allgemeine Betonzusammensetzung (Art und Gehalt des Zuschlags), die Nachbehandlung, die Prüfung der Betone sowie der Basiszement. Bei einer geforderten gleichwertigen Verarbeitbarkeit ist die Verwendung eines Betonverflüssigers erlaubt [24].

### 3.2.4 Vergleich der Dauerhaftigkeit mit der Betondruckfestigkeit

Dass die Beton-, Mörtel- oder Bindemittelsteindruckfestigkeit vom Wasserzementwert abhängig ist, darüber ist sich die Forschungsgemeinde einig. Bereits 1896 fand Feret [188] diesbezüglich einen Zusammenhang zwischen Wasser- und Zementgehalt. 1919 definierte Abrams [189] den Zusammenhang von Wasser- und Zementgehalt, bezogen auf die Betondruckfestigkeit, als Volumenverhältnis von Wasser zu Zement  $V_w/V_z$ . Der Zusammenhang zwischen Wassergehalt, ausgedrückt durch den  $w/z$ -Wert, und der mittleren Betondruckfestigkeit, in Abhängigkeit von der Zementfestigkeitsklasse, ist in Abbildung 3-2 nach Walz [190] mit den so genannten Walzkurven dargestellt. Vom  $w/z$ -Wert ist auch, bei gleichem Zement, das Porenvolumen abhängig, woraus sich auch Korrelationen zwischen der Porosität und der Druckfestigkeit ergeben [191; 192].

Powers und Brownyard [192] beschrieben die Druckfestigkeit nicht direkt in Abhängigkeit vom  $w/z$ -Wert, sondern führte das Verhältnis der Volumina von hydratisiertem Zement zum Gesamtvolumen abzüglich des hydratisierten Zements ein. Die berechneten Volumina sind jedoch abhängig vom volumetrischen Wasser- und Zementgehalt und vom Hydratationsgrad des Zements, der wiederum vom massebezogenen  $w/z$ -Wert abhängt. Chemisch-mineralogisch betrachtet besitzt der  $w/z$ -Wert auch einen Einfluss auf das Ca/Si der CSH-Phasen, das einen Einfluss auf die Druckfestigkeit des Bindemittelsteins hat. Dabei sinkt das Ca/Si-Verhältnis bei steigendem  $w/z$ -Wert [158].

Neben Walz [190] haben auch Bolomey [193] und Smith [187] experimentelle Korrelationen zwischen dem  $w/z$ -Wert und der Druckfestigkeit ermittelt. Die Walzkurven lassen sich nach in Abhängigkeit von der Normdruckfestigkeit des Zements nach 28 Tagen bei  $w/z = 0,50$  in Anlehnung an die DIN EN 196-1 sowie mit dem  $w/z$ -Wert berechnen. Die Walzkurve wird hierbei in Annäherung an Wang [194] durch eine Exponentialfunktion abgebildet:

$$f_c = 3,08 \cdot f_{\text{CEM I}} \cdot e^{-2,25 \cdot w/z} \quad \text{Gl. 3-3}$$



Bei Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff wird der  $w/z$ -Wert in Gl. 3-3 zur Einhaltung der maximalen  $w/z$ -Werte hinsichtlich der Dauerhaftigkeitsanforderungen der Expositionsklassen und zur Bestimmung der Druckfestigkeit durch den äquivalenten  $w/z$ -Wert nach Gl. 3-1 ersetzt.

Die experimentell bestimmten Walzkurven sind in Abbildung 3-3 links dargestellt, die anderen Modelle sind in Anhang I aufgelistet. Bezogen auf die Druckfestigkeit bei  $w/z = 0,50$  sind auch die bezogenen Druckfestigkeiten nach Gl. 3-3 in Abbildung 3-3 rechts dargestellt.

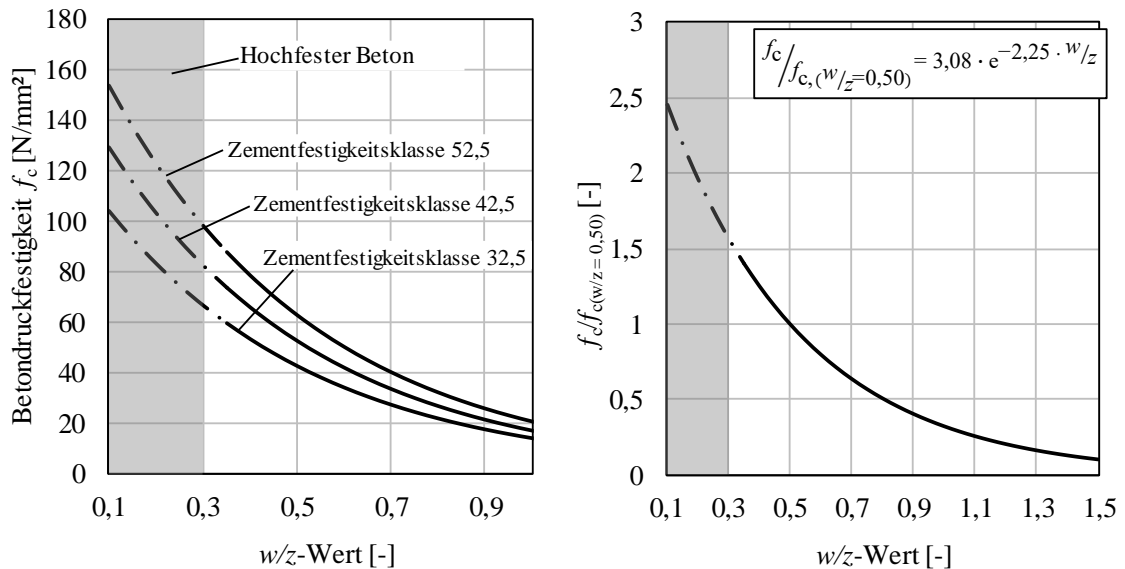


Abbildung 3-2 Zusammenhang zwischen  $w/z$ -Wert und Betondruckfestigkeit nach [190] aus [195] in Abhängigkeit der Zementfestigkeitsklasse (links), normierte Darstellung (rechts)

Das bedeutet, dass bei gleichem Basiszement und gleichem  $(w/z)_{eq}$ -Wert die gleiche Druckfestigkeit erreicht wird. Andere Forschungen basieren auf Erweiterungen dieses Zusammenhangs [67]. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur für normalfeste, mit normaler Gesteinskörnung hergestellte und vollständig verdichtete Betone, wie in Abbildung 3-3 zu sehen ist.

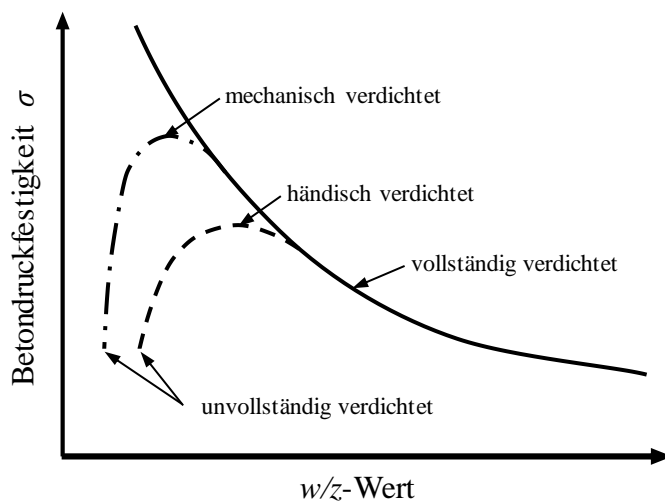


Abbildung 3-3 Zusammenhang zwischen  $w/z$ -Wert und der Druckfestigkeit von Beton [196] nach [189]

Über die Beziehungen von  $w/z$ -Wert und Druckfestigkeit [187; 189; 190; 196] und über den Zusammenhang von Porosität und Druckfestigkeit [191; 192; 197] sowie über die Korrelation von Porosität und  $w/z$ -Wert [192; 198] bei kalksteinmehlhaltigen Betonen kann, bei gleichem Basiszement, eine Korrelation zwischen  $w/z$ -Wert, Druckfestigkeit und Porosität gebildet werden. Somit können Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen in Abhängigkeit von der Druckfestigkeit oder gleichwertig vom  $w/z$ -Wert bei der Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff dargestellt werden:

Damit wird deutlich, dass bei gleicher Druckfestigkeit auch gleiche Dauerhaftigkeitseigenschaften bei derart hergestellten Betonen erzielt werden können. Dadurch sind, bei gleichem Zement, Vergleiche der Leistungsfähigkeit von Betonen sowohl in Abhängigkeit vom  $w/z$ -Wert als auch in Abhängigkeit von der Betondruckfestigkeit möglich.

Die Eignung der Druckfestigkeit als Vergleichsparameter zur Bestimmung der Dauerhaftigkeit wird insbesondere bei Betonzusatzstoffen kontrovers diskutiert [199]. In einer umfassenden Studie mit europäisch genormten Zementen wurde durch Barker und Matthews [200] herausgefunden, dass die Dauerhaftigkeitsanforderungen mehr mit der Druckfestigkeit als mit dem  $w/z$ -Wert korrelieren. In Deutschland werden die Grenzwerte zum Erreichen der Dauerhaftigkeit für die Karbonatisierung normativ ebenfalls über die Druckfestigkeit verglichen [201]. Zudem beruft sich die deutsche Norm in der Bewertung der Leistungsfähigkeit bzw. Widerstandsfähigkeit von Betonen in der Regel auf die Betondruckfestigkeit und seltener auf den  $w/z$ -Wert. Jedoch sind maßgebliche Eigenschaften des Betons, wie Porosität, Permeabilität und Druckfestigkeit vom  $w/z$ -Wert abhängig. Somit können, bei gleichen Zementeigenschaften (Normdruckfestigkeit, Zusammensetzung, chemisch-mineralogische Eigenschaften), die Eigenschaften des Betons auch an die Betondruckfestigkeit gekoppelt werden.

Sowohl in den Niederlanden (NEN EN 1992-1-1 bzw. NEN EN 206-1:2012) als auch in anderen Ländern mit nationalen Ergänzungen und Änderungen der europäischen Normen gibt der jeweilige nationale Anhang des Eurocodes 2 (EC2) die Druckfestigkeit als den maßgebenden Bezugswert für die Vergleichbarkeit von unterschiedlichen, neuartigen Betonzusammensetzungen in Bezug auf die Dauerhaftigkeit an. Ebenso gibt die portugiesische Norm die Druckfestigkeit als maßgebliche Anforderung zur Einhaltung der Expositionsklassen an [201]. Auch der Eurocode 2010 bezieht sich bei der Darstellung der Dauerhaftigkeit und Dichtigkeit von Betonen auf die Betondruckfestigkeit [202].

Insbesondere bei Portlandkalksteinzementen zeigt sich, dass ein Vergleich der Leistungsfähigkeit über den  $w/z$ -Wert die falsche Herangehensweise ist [167; 203; 204]. Hier ist ein performancebasierter Vergleich, in Anlehnung an EN 206-1, bezogen auf die Druckfestigkeit nach 28 Tagen, sinnvoll. Dieser Vergleich über die Druckfestigkeit nach 28 Tagen soll auch bei der Überprüfung der Leistungsfähigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff zum Einsatz kommen.

Viele Forschungen, bezogen auf die Dauerhaftigkeit von Betonen, werden in Abhängigkeit von der Druckfestigkeit, meist nach 28 Tagen, dargestellt [182]. Aussagen über die Betondruckfestigkeit liefern zuverlässige Daten über die Qualität und damit auch über die meisten anderen Eigenschaften des Festbetons [205].

Die Druckfestigkeit ist jedoch stark abhängig von der Art der Gesteinskörnung [206]. Bei einem Vergleich der Bindemittelzusammensetzung sollte daher die Gesteinskörnung konstant gehalten werden.

Hooton et al. [60] vergleichen in ihrem Forschungsbericht über kalksteinmehlhaltige Zemente auch die Dauerhaftigkeit mit der Druckfestigkeit und behaupten, dass diese deutlich aussagekräftiger ist als der  $w/z$ -Wert. Auch Livesey [25] beschreibt, dass die Dauerhaftigkeit von Betonen mit Portlandkalksteinzement gegenüber Portlandzement, bei gleicher Druckfestigkeit, gleichwertig ist. Ebenso fanden Sprung und Siebel [27] bei Betonen mit Portlandkalksteinzementen eine Gleichwertigkeit der Leistungsfähigkeit gegenüber Referenzbetonen mit Portlandzement, sofern die gleiche Normfestigkeit der Zemente und die gleiche Betondruckfestigkeit erreicht wurde. Lollini et al. [207] hingegen ermittelten ihre Werte über den  $w/b$ -Wert. Damit sind sie leider schwer vergleichbar.

Mit dem  $w/z$ -Wert als Massenverhältnis zwischen Wasser und Zement können die Betondruckfestigkeit sowie andere Eigenschaften demnach gut abgeschätzt werden. Dabei gibt der  $w/z$ -Wert vorwiegend die Qualität des Bindemittelsteins an. Durch den  $w/z$ -Wert werden aber auch viele Eigenschaften des Betons, wie z. B. die Druckfestigkeit und die Porosität beeinflusst. So steigt mit höheren  $w/z$ -Werten die Porosität und das Schwind- und Kriechmaß, die Dauerhaftigkeit und die Druckfestigkeit werden jedoch herabgesetzt. Bei niedrigeren  $w/z$ -Werten tritt das Entgegengesetzte ein. Diese Eigenschaften werden häufig nur in Abhängigkeit vom  $w/z$ -Wert dargestellt, obwohl sie maßgeblich von den absoluten Gehalten von Zement und Wasser beeinflusst werden.

Ebenfalls stark beeinflusst vom Zement- und Wassergehalt sowie vom  $w/z$ -Wert ist die Verarbeitbarkeit, da Wasser und Zement das Zementleimvolumen darstellen, das die Frischbetoneigenschaften bestimmt. Hierbei kann jedoch, mithilfe von Betonzusatzmitteln, die Verarbeitbarkeit gezielt eingestellt werden. Der Einsatz von Betonzusatzstoffen kann das Leimvolumen erhöhen und somit zu einer besseren Verarbeitbarkeit beitragen. Das Verformungsverhalten ist sowohl vom Zementleimvolumen als auch vom  $w/z$ -Wert abhängig und steigt mit höheren Werten der jeweiligen Parameter.

Dies bedeutet in der Praxis, dass anhand von nachträglich prüfbareren Betoneigenschaften, wie z. B. der Betondruckfestigkeit, die zu erwartende Leistungsfähigkeit des Betons bestimmt werden kann. Eine nachträgliche, exakte Bestimmung des  $w/z$ -Wertes bzw. des absoluten Wassergehaltes sowie der Porosität im Beton ist mitunter schwierig und in der Regel nicht zerstörungsfrei. Somit wird nachfolgend die Leistungsfähigkeit des Betons maßgeblich in Abhängigkeit von der Betondruckfestigkeit beschrieben.

### 3.3 Bestehende Anrechenbarkeitsfaktoren für Betonzusatzstoffe

#### 3.3.1 Deutschland

Bisherige Anrechenbarkeitsfaktoren ( $k$ -Werte) beschränken sich meist nur auf reaktive Betonzusatzstoffe und wurden bislang vorrangig über den Zusammenhang von Druckfestigkeit und  $w/z$ -Wert ermittelt. Dabei wurde in der Regel die Druckfestigkeit nach 28 Tagen herangezogen [24]. In Deutschland ist zurzeit ausschließlich eine Anrechenbarkeit von Flugasche und Silikastaub auf den  $w/z$ -Wert und den Mindestzementgehalt nach DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 zulässig. Hierbei sind jedoch sowohl Anwendungsgrenzen hinsichtlich des Mindestzementgehalts bei Anrechnung als auch maximale Anrechnungsmengen vorgegeben. Aufgrund der puzzolanischen Reaktion von Flugasche und Silikastaub mit dem Portlandit aus der Zementhydratation, das auch maßgeblich für den Korrosionsschutz verantwortlich ist, sind die Zugabemengen, vor allem von Silikastaub, stark eingeschränkt. Dagegen können von Flugasche weitere Mengen ohne eine Anrechnung hinzugegeben werden, was jedoch aus Sicht der Ressourceneffizienz nicht zu empfehlen ist.

Eine Anrechnung von Hüttensand auf den Zementgehalt und den  $w/z$ -Wert ist zwar nach Anhang E in der DIN EN 206-1 vorgesehen und wird auch aus ökologischen Gesichtspunkten empfohlen, jedoch ist diese Anrechnung in der in Deutschland gültigen DIN 1045-2 nicht geregelt.

In der europäisch eingeführten DIN EN 206-1 kann in Portlandkalksteinzementen Kalksteinmehl in Quantitäten bis zu 20 M.-% (A) und 35 M.-% (B) enthalten sein, was einem  $k$ -Wert für Kalksteinmehl von 1,0 entspricht. Hierbei kann jedoch nicht von einer Gleichwertigkeit mit den jeweiligen Basiszementen gesprochen werden, da hier der  $k$ -Wert nicht auf die Druckfestigkeit bzw. auf die Dauerhaftigkeit bezogen ist, sondern nur auf den  $w/z$ -Wert und den Zementgehalt zur Einhaltung der Mindestanforderungen an den Zement. Ein kalksteinmehlhaltiger Zement, z. B. CEM II/A-LL, kann, bei gleichem Basiszement und somit gleicher Mahlfeinheit des Portlandzementklinkers, nur bei einem geringeren  $w/z$ -Wert eine vergleichbare Dauerhaftigkeit erreichen wie der Basiszement.

Ist in Betonen ein höherer Mehlkorngelalt erforderlich, wie z. B. in selbstverdichtenden Betonen oder bei Verwendung unstetiger Sieblinien zur Verbesserung der Packungsdichte, darf Kalksteinmehl als Füller hinzugefügt werden, solange es die Leistungsfähigkeit des Betons nicht negativ beeinflusst.

Eine weitere Möglichkeit, Kalksteinmehl im Betonwerk auf den Zement- und Wassergehalt anrechnen zu können, ist der Nachweis der vergleichbaren Leistungsfähigkeit einer Kombination aus Kalksteinmehl und Portlandzement zu einem CEM II/A-L/LL Zement nach DIN CEN/TR 16563:2013. Weist ein Betonwerk nach, dass eine hauseigene Mischung aus mind. 82 M.-% CEM I und max. 18 M.-% Kalksteinmehl besteht und mindestens der Festigkeitsklasse 42,5 N entspricht, so kann das Betonwerk diese Bindemittelmischung äquivalent zu einem CEM II/A-LL einsetzen (ausgenommen XF2/XF4). Dabei gelten die Mindestzementgehalte nach

DIN 1045 Tab. F.2.1 Zeile 3, bezogen auf die Summe von CEM I und Kalksteinmehl. Vom Betonwerk sind jedoch Güteüberwachungen der Ausgangsstoffe sowie des Bindemittels nach DIN CEN/TR 16563 Tab. B.5 durchzuführen. Dieses Verfahren wird auch „Prinzip der vergleichbaren Dauerhaftigkeit“ nach DIN EN 206-1 Abschn. 5.2.5.3 genannt. In Deutschland müssen dafür allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen für geeignete Kalksteinmehle erteilt werden [208].

### 3.3.2 International

Weltweit bestehen jedoch verschiedene Ansätze zur Berücksichtigung von inerten Betonzusatzstoffen oder Gesteinsmehlen. In Europa sind in der EN 206-1 neben der Anrechenbarkeit von Flugasche und Silikastaub als puzzolanische Betonzusatzstoffe auch Hüttensand als latent hydraulischer Stoff erlaubt. Eine Übersicht der möglichen Anrechenbarkeitsfaktoren von Betonzusatzstoffen im europäischen Ausland gibt die DIN CEN TR 15868. In Tabelle 3-1 sind die Anrechenbarkeiten der französischen Norm NF P 18-305 in Abhängigkeit von der jeweiligen Expositionsklasse des Betons dargestellt, die auf europäischer Ebene die einzige Vorschrift ist, die es erlaubt, mineralische Betonzusatzstoffe ohne reaktive Eigenschaften anzurechnen. Neben kalkhaltigen Betonzusatzstoffen sind hier auch quarzitisches Betonzusatzstoffe möglich. Bei höheren Gehalten, als in Tabelle 3-1 angegeben, ist keine Anrechenbarkeit zulässig ( $k_{KSM} = 0$ ).

Tabelle 3-1 Maximale Anrechnung von Zusatzstoffen Typ I nach der aktuellen Norm in Frankreich NF P 18-305 aus [40]

Expositionsklasse	Maximale Zugabemenge für $KSM/(KSM+z)$					Reaktivität
	X0, XC1, XC2, XC3, XC4, XF1, XF2, XF3, XD1	XS1, XS2, XS3, XD2, XD3,	XF4	XA1, XA2	XA3	
Kalksteinmehlzugabe	0,25	0,05	0,05	0	0	$t_{28} \geq 0,71$
Quarzmehlzugabe	0,20	0,15	0,05	0	0	$t_{28} \geq 0,71$

Kalksteinmehl kann als Zementhauptbestandteil nach EN 206-1 bis zu 35 M.-% mit einem scheinbaren Anrechenbarkeitsfaktor von  $k = 1,0$  angerechnet werden. Dabei ist jedoch in der Regel eine gemeinsame Mahlung der Ausgangsstoffe und eine höhere Feinheit des Portlandzementklinkers erforderlich, was zu einer Absenkung der Zementdruckfestigkeit im Vergleich zu einem CEM I, bestehend aus dem gleichen Portlandzementklinker mit gleicher Mahlfeinheit führt [13]. Soll die Leistungsfähigkeit mit der eines CEM I vergleichbar sein, ist eine Anrechenbarkeit mit  $k = 1,0$  nicht möglich.

In den Niederlanden ist ein Kalksteinmehlanteil im Bindemittel von bis zu 35 M.-% erlaubt, so lange die Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit des Referenzbetons eingehalten wird [24]. Dafür ist in der Regel nach NEN 8005 eine Absenkung des Wassergehalts erforderlich. Dies ist zwar kein expliziter  $k$ -Wert, jedoch ließen sich daraus verwendbare  $k$ -Werte ableiten.

In der Schweiz wurde durch das 2018 eingeführte SIA-Merkblatt 2049 zur aktuellen SN EN 206 der Anteil des möglichen Kalksteinmehlgehalts in genormten Zementen auf bis zu 50 M.-% angehoben. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass Betone, die mit solchen neuartigen

CEM Z-Zementen hergestellt werden, die Dauerhaftigkeit von Referenzbetonen einhalten. Hierfür könnten  $k$ -Werte eine Bestimmung der Mischungsrezeptur vereinfachen.

Auch in außereuropäischen Ländern ist eine Verwendung von Kalksteinmehl bisher nur als Zementhauptbestandteil oder als Füller, insbesondere für mehlkornreiche, selbstverdichtende Betone möglich. Eine Verwendung als Betonzusatzstoff mit einer Möglichkeit der Anrechnung auf den  $w/z$ -Wert sowie auf den Mindestzementgehalt ist nicht bekannt. In den USA ist in der ASTM C150-04 verankert, dass Kalksteinmehl dem Basiszement bis zu einem maximalen Anteil von 5 M.-% zugegeben werden darf. Auch in anderen Ländern ist eine Verwendung von Kalksteinmehl, allerdings ohne Anrechnung, möglich. Dabei wird Kalksteinmehl in der Regel als Füller verwendet, um unetige Sieblinien auszugleichen, den Zementgehalt gering zu halten oder hohe Mehlkorngehalte bei selbstverdichtenden Betonen oder bei Betonen für Sichtbetonoberflächen zu erreichen.

In Portugal besteht seit 1993 das Equivalent Performance Konzept für die Verwendung von Hütensand, Flugasche, Puzzolanen und Kalksteinmehl in Verbindung mit einem CEM I und seit 2005 auch in Verbindung mit anderen Zementen [24]. Hierfür gelten keine expliziten Anrechenbarkeitsfaktoren, jedoch müssen die Betone gleichwertige Eigenschaften aufweisen. Auch Großbritannien besitzt eine Art der Anrechenbarkeit von bis zu 20 M.-% Kalksteinmehl auf CEM I bzw. CEM II/A-Zemente, die mindestens der Festigkeitsklasse 42,5 entsprechen müssen. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um ein Anrechenbarkeitskonzept, sondern es ist ein Vergleichskonzept mit der Gleichwertigkeit von unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen, analog zu Kapitel 3.3.1. Dieses Vergleichskonzept wurde auch schon 1991 von Sprung und Siebel [27] empfohlen.

#### 3.3.3 Stand der Forschung

Neben Anrechenbarkeitsfaktoren in den jeweiligen gültigen Normen existiert auch eine Bandbreite an Vorschlägen von Anrechenbarkeitsfaktoren, die hier kurz vorgestellt werden sollen. Allen voran soll gesagt werden, dass diese Faktoren entweder nur eine bestimmte Expositionsklasse oder nur den Aspekt der Druckfestigkeit abdecken und in der Regel nur an den jeweiligen Versuchen der Autoren kalibriert wurden. Für die Bestimmung der Referenzdruckfestigkeit des Betons oder Mörtels mit einem Basiszement wurden von den jeweiligen Autoren entweder Referenzproben hergestellt [29; 83; 84; 100; 162; 182] oder die Werte aus den Modellen von Bolomey (Lundgren [86]), Abrams (Lollini et al. [207]) oder Feret (Khanh [67]) verwendet.

Aufgrund der Beschleunigung der Hydratation durch den Keimbildungseffekt ergaben sich bei Untersuchungen von Lollini et al. [209] unterschiedliche  $k$ -Werte in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Druckfestigkeitsprüfung. Ähnliche Werte konnten in Wiederholungsversuchen gezeigt werden [207]. Lundgren [86] untersuchte kalksteinreiche Mörtel bei unterschiedlichen Nachbehandlungstemperaturen und erreichte  $k$ -Werte zwischen 0,2 und 0,5 bei Kalksteingehalten von 12 M.-% und 24 M.-% vom Bindemittel.

Als einer von wenigen Autoren gibt Vandanjon et al. [210] einen Aktivitätsindex von Kalksteinmehlzusätzen an, der bei seinen Versuchen erreicht wurde. Dieser liegt bei einem Kalksteinmehlanteil im Bindemittel von 25 M.-% bei 0,88 und muss in einer separaten Prüfung vorher festgestellt werden. Daraus ergibt sich nach Gl. 3-2 für 25 M.-% Kalksteinmehl ein  $k$ -Wert von 0,40. Auch Reschke [73] gibt Aktivitätsindexe von Kalksteinmehl und Quarzmehl in Anlehnung an die DIN EN 450-1 an. Hierbei erreichen Kalksteinmehle mit 71–77 % geringere Aktivitätsindexe als Quarzmehle (81–93 %), was zum einen an einer geringen puzzolanischen Reaktivität der rauen Quarzmehlpartikeloberflächen und zum anderen an der hohen Mahlfineinheit der Quarzmehle liegt. Auch van Khanh [67] gibt für Kalksteinmehlgehalte bis 25 M.-% vom Bindemittel einen vom Kalksteinmehlgehalt abhängigen Aktivitätsindex von  $0,2 \cdot \text{KSM}/z$  an. Bei maximal 25 M.-% ergibt sich daraus ein  $k$ -Wert von 0,40.

Vogt [28] merkt an, dass bisher  $k$ -Werte immer nur für jeden Anwendungsfall bzw. jede Einwirkung ermittelt wurden. Deshalb bestimmte er Anrechenbarkeitsfaktoren, die für die Bestimmung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit des  $(w/z)_{\text{eq}}$ -Wertes verwendet werden können. Da bis dahin bekannt war, dass geringe Mengen Kalksteinmehl keine signifikanten Auswirkungen zeigen, rechnete er einen Kalksteinmehlanteil bis 20 M.-% vom Bindemittel mit 1,0 an. Höhere Gehalte können mit  $k$ -Werten zwischen 0,3 und 0,4 angerechnet werden [28]. Bei der Verwendung von Kalksteinmehl in selbstverdichtenden Betonen kamen Chiker et al. [211] für Kalksteinmehl auf einen  $k$ -Wert von 0,25 für die Betondruckfestigkeit.

In einem Forschungsvorhaben wurde bereits die Einführung eines  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl für die DIN 1045-2 vorgeschlagen, wurde jedoch nie umgesetzt [29]. Bei seinen unterschiedlichen Versuchen gibt Hainer [162] in seiner Dissertation verschiedene Anrechenbarkeitsfaktoren für die Druckfestigkeit und maßgeblich für die Karbonatisierungstiefe an. Auch setzt er für Kalksteinmehl einen sehr konservativen  $k$ -Wert von 0,15 an.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle bisher entwickelten  $k$ -Werte in ihrer Größe und dem Anwendungsbereich stark schwanken und lediglich an den jeweils eigenen Versuchsergebnissen kalibriert wurden. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Anrechenbarkeitsfaktoren gibt Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2 Übersicht über die verschiedenen Anrechenbarkeitsfaktoren für Kalksteinmehl sowie deren Anwendungsgrenzen [28; 29; 67; 86; 162; 207; 209–212]

Quelle	Anrechenbarkeitsfaktor	Bemerkungen
Chiker et.al. (2016)	0,25	-
Hainer (2015)	0,25	Druckfestigkeit nach 28 Tagen
	0,20	Karbonatisierung im Schnelltest
	0,18	Karbonatisierung nach 210 d Normallagerung
	0,15	Vereinfacht
Lollini et.al. (2014)	0,63	Druckfestigkeit nach einem Tag
	0,12	Druckfestigkeit nach 28 Tagen
Lollini et.al. (2016)	0,60	Druckfestigkeit nach einem Tag
	0,15	Druckfestigkeit nach 28 Tagen
Lundgren (2004)	0,35	12 M.-% KSM <sup>1</sup>
	0,25	24 M.-% KSM <sup>1</sup>
van Khanh (1999)	0,20	-
Vandanjon et.al. (2003)	0,40	≤ 25 M.-% KSM <sup>1</sup>
Vogt (2010)	1,00	≤ 20 M.-% KSM <sup>1</sup>
	0,30 - 0,40	> 20 M.-% KSM <sup>1</sup>
Witte et.al. (2013)	0,25	Analog zu NF P 18-305

<sup>1</sup> Anteile KSM in M.-% vom Mehlkorn

#### 3.4 Zusammenfassung

Weltweit existieren unterschiedliche, kontrovers diskutierte Anrechenbarkeitsfaktoren für Betonzusatzstoffe. Auch für Kalksteinmehl wurden bereits für eng gesteckte Anwendungsbereiche Anrechenbarkeitsfaktoren bestimmt, die jedoch aufgrund begrenzter Ergebnisse nicht über den Forschungsstand hinaus kamen. Unter Berücksichtigung der normativen Prinzipien der gleichwertigen Leistungsfähigkeit sowie der Praxis der bisherigen Ermittlung der Anrechenbarkeitsfaktoren soll in dieser Arbeit ein  $k$ -Wert für Kalksteinmehl in Bezug auf die Betondruckfestigkeit bestimmt werden. Hierfür wird sowohl auf eigene Versuchsdaten zurückgegriffen als auch auf den zahlreichen Versuchsergebnissen, die bisher auf dem Gebiet der kalksteinmehlhaltigen Mörtel und Betone erarbeitet wurden, aufgebaut.



## 4 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

### 4.1 Allgemeines

Dass Kalksteinmehl gewisse physikalische und chemische Effekte auf den Bindemittelleim und Bindemittelstein in der Betonrezeptur haben kann, wurde bereits in Kapitel 2 vorgestellt. Welche Auswirkungen diese Effekte jedoch auf die Druckfestigkeit und die Mikrostruktur des Bindemittelsteins haben, soll zum einen anhand von Ergebnissen des nachfolgend vorgestellten umfangreichen Versuchsprogramms und zum anderen durch das Heranziehen von Ergebnissen aus der Fachliteratur erläutert werden.

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Mikrostruktur des erhärteten Bindemittelleims, bestehend aus dem Basiszement, Kalksteinmehl und Wasser, untersucht. Darauf aufbauend wurden Versuche an Betonen mit und ohne Kalksteinmehl durchgeführt, die die Veränderungen der Mikrostruktur durch das Kalksteinmehl sowie den Einfluss der Gesteinskörnung auf Betone mit kalksteinmehlreichen Bindemitteln abbilden.

Die experimentellen Versuche sollen Aufschluss darüber liefern, welche Einflüsse Kalksteinmehl auf die Zementhydratation besitzt, wie sich die Mikrostruktur des Bindemittelsteins verändert und welchen Einfluss diese Veränderungen auf die mechanischen Eigenschaften und auf die Dauerhaftigkeit der Betone haben, wenn Kalksteinmehl im Beton bzw. im Bindemittelstein vorhanden ist. Diese Einflüsse sind bei der Ermittlung eines  $k$ -Wertes zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Beton in Abhängigkeit vom  $w/z$ -Wert relevant.

### 4.2 Versuchsprogramm

Um den Einfluss von Kalksteinmehl auf die Zementhydratation näher zu beleuchten, wurde ein Versuchsprogramm mit unterschiedlichen Kalksteinmehlen durchgeführt. Dabei wurde vor allem die Zusammensetzung der Bindemittel variiert und verschiedene Kalksteinmehltypen verwendet. Mit drei verschiedenen Kalksteinmehlen und einem CEM I 52,5 N als Basiszement Z wurden unterschiedliche Zusammensetzungen der Bindemittel sowohl auf Bindemittelstein- als auch auf Betonebene untersucht. Die untersuchten Bindemittelkombinationen sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Dabei wurde das Wasser als Wasser-Bindemittel-Verhältnis in die Mischungsberechnung aufgenommen. Der daraus berechnete  $w/z$ -Wert ist ebenfalls angegeben. Bei allen untersuchten Zusammensetzungen wurden die Druckfestigkeiten nach 1, 7, 28 und 56 Tagen bestimmt, bei ausgewählten Zusammensetzungen wurden weitere Untersuchungen zur Porosität und Mikrostruktur durchgeführt. Die Messung der Mikrostruktur wurde in einem Probenalter von 200 Tagen durchgeführt. Eine Karbonatisierung der Proben wurde durch eine geeignete Nachbehandlung und Lagerung ausgeschlossen.

Die Analysen der Mikrostruktur sind in Tabelle 4-1 mit einem x gekennzeichnet. Als Referenz zu den untersuchten Kalksteinmehlen diente das KSM1, da dieses eine besonders hohe Reinheit aufweist, sodass die Einflüsse der Mineralogie und der physikalischen Eigenschaften der Kalksteinmehle besser erkannt werden konnten. Die Mischungsbezeichnung ergibt sich beispielhaft wie folgt:

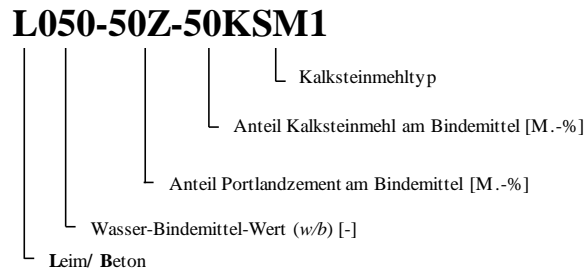


Abbildung 4-1 Darstellung der Bezeichnung für Bindemittelzusammensetzungen

Tabelle 4-1 Zusammensetzung der untersuchten Bindemittelkombinationen auf Leim- und Betonebene

	w/b [-]	w/z [-]	Anteil am Bindemittel [M.-%]		Typ	Untersuchungen		
			Zement	Kalksteinmehl		Druckfestigkeit/ Biegezugfestigkeit	Elastizitätsmodul	Mikrostrukturanalyse nach 200 d
L035-100Z	0,35	0,35	100	0	-	nach 1, 7, 28, 56 d	nach 56 d	x
L050-100Z	0,50	0,50	100	0	-			x
L060-100Z	0,60	0,60	100	0	-			
L070-100Z	0,70	0,70	100	0	-			
L035-70Z-30KSM	0,35	0,50	70	30	KSM1, KSM2, KSM3			x
L035-50Z-50KSM	0,35	0,70	50	50	KSM1, KSM2, KSM3			x
L035-30Z-65KSM	0,35	1,00	35	65	KSM1, KSM2, KSM3			x
L050-70Z-30KSM	0,50	0,71	70	30	KSM1, KSM2, KSM3			x
L050-50Z-50KSM	0,50	1,00	50	50	KSM1, KSM2, KSM3			x
L050-30Z-65KSM	0,50	1,43	35	65	KSM1, KSM2, KSM3			x
B035-100Z	0,35	0,35	100	0	-	nach 1, 28, 56 d	nach 56 d	x
B050-100Z	0,50	0,50	100	0	-			x
B065-100Z	0,65	0,65	100	0	-			
B085-100Z	0,85	0,85	100	0	-			
B035-70Z-30KSM	0,35	0,50	70	30	KSM1, KSM3			x
B035-50Z-50KSM	0,35	0,70	50	50	KSM1, KSM3			x
B035-30Z-65KSM	0,35	1,00	35	65	KSM1, KSM3			x
B050-70Z-30KSM	0,50	0,71	70	30	KSM1, KSM3			x
B050-50Z-50KSM	0,50	1,00	50	50	KSM1, KSM3			x
B050-30Z-65KSM	0,50	1,43	35	65	KSM1, KSM3			x

### 4.3 Ausgangsstoffe

#### 4.3.1 Zement und Kalksteinmehl

Für die Versuche am Bindemittelstein, Mörtel und Beton wurde ein Zement des Typs CEM I 52,5 N verwendet. Des Weiteren kamen drei verschiedene Kalksteinmehle zum Einsatz, die sich in ihrer Mahlfineinheit und im Methylenblau-Wert (MB-Wert) unterschieden. Sowohl die chemischen als auch die mineralogischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe finden sich in Anhang A. Die Zusammensetzung der Kalksteinmehle und des Zements wurde nach der Rietveld-

Methode mit Daten aus der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Daneben gab die Röntgenfluoreszenzanalyse an Schmelztabletten Aufschluss über die chemische Zusammensetzung des Kalksteinmehls und des Zements.

### Methylenblau-Wert

Mithilfe des Methylenblau-Wertes lässt sich auch die spezifische Oberfläche von Tonen und tonhaltigen Kalksteinmehlen qualitativ abschätzen. Da sowohl die Größe eines Methylenblau-Moleküls bekannt ist als auch die adsorbierte Menge Methylenblau (durch den Methylenblau-Wert-Versuch nach DIN EN 933-9), kann die spezifische Oberfläche nach den Untersuchungen von Santamarina hinreichend gut abgeschätzt werden [213]. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten, die mit der BET-Adsorptionsmethode ermittelt werden können [110; 111].

Der Methylenblau-Wert der verwendeten Kalksteinmehle wurde mithilfe des Methylenblau-Wert-Verfahrens nach DIN EN 933-9 bestimmt. Eine 200 g schwere, im Ofen zuvor bei 105 °C getrocknete Probe des Gesteinsmehls wurde in einem Becherglas mit 350 ml destilliertem Wasser gemischt. Anschließend wurde tropfenweise eine 10 %ige Methylenblau-Lösung hinzugegeben. Mit einem Glasstab wurde ein Tropfen der Gesteinsmehl-Wasser-Methylenblau-Lösung entnommen und auf ein Filterpapier gegeben. Sobald sich um diesen Tropfen herum ein blaugefärbter Kranz gebildet hat, war der Sättigungspunkt erreicht und die zugegebene Menge an Methylenblau konnte zurückgerechnet werden. Der Methylenblau-Wert erlaubt eine genaue Aussage über die Kationenaustauschkapazität des Gesteinsmehls (insbesondere bei tonhaltigen Gesteinen) und deren Schwindverhalten. Die ermittelten Methylenblau-Werte der Kalksteinmehle sind in Anhang A dargestellt. Der MB-Wert der Kalksteinmehle variierte zwischen 0,06 g/100 g (KSM1) und 0,70 g/100 g (KSM3) und lag damit innerhalb der Grenzen von DIN EN 197-1 für Kalksteinmehle als Zementhauptbestandteil (< 1,2 g/100 g).

### Partikelgrößenverteilung

An einem Malvern Mastersizer 2000 wurden die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Ausgangsstoffe ermittelt und in Abbildung 4-2 aufgezeichnet.

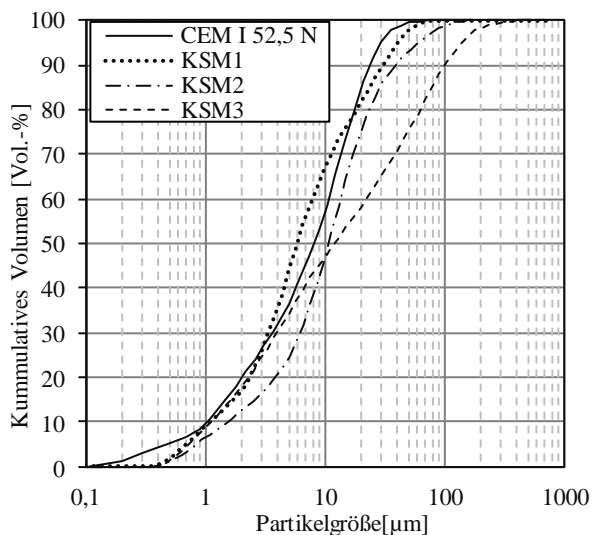


Abbildung 4-2 Partikelgrößenverteilung des Zements und der verwendeten Kalksteinmehle

Die Kalksteinmehle KSM1 und KSM2 weisen eine ähnliche Partikelgrößenverteilung wie der verwendete Zement auf, während KSM3 eine breitere Verteilung, besonders im gröberen Bereich, zeigt. Die Eigenschaften der aus Basalt bestehenden Gesteinskörnung und des Basalts selbst sind in Anhang B beschrieben. Die Sieblinie der für die Untersuchungen an Betonproben verwendeten Basaltgesteinskörnung ist in Anhang C dargestellt.

**Spezifische Oberfläche**

Die Partikelgröße beeinflusst nicht nur die Packungsdichte von multiscalen Kornhaufwerken, sondern sie gibt auch Aufschluss über die Kornoberfläche, die das Niederschlagen von CSH-Keimen begünstigt. Die Bestimmung der Größe der Oberfläche kann nach dem Luftdurchlässigkeitsverfahren nach Blaine und DIN EN 196-6 sowie auf Basis der Adsorptionstheorie nach BET durchgeführt werden. Am Basiszement wurden hier die Oberflächen nach beiden Verfahren, bei den Kalksteinmehlen sogar zusätzlich noch mithilfe der Wasserdampfsorptionsisotherme bestimmt. Dieses Verfahren ist bei Zement aufgrund der hygri-schen Reaktivität nicht möglich. Nach Powers und Brown-yard [214] kann mit dem Zusammenhang zwischen der Menge des adsorbierten Wassers in einem bestimmten Feuchtebereich und der spezifischen Oberfläche von einem Gramm Wasser die spezifische Oberfläche der Kalksteinmehle bei Wasserdampfadsorption  $SSA-H_2O$  nach Gl. 4-1 bestimmt werden. Diese Gleichung berücksichtigt sowohl die Oberfläche  $V_m$ , die eine Schicht Wassermoleküle mit einer Masse von einem Gramm benetzt als auch, über die Menge an adsorbiertem Wasser bei 30 % RH, die innere Oberfläche des Porenraums. Die Unterschiede der spezifischen Oberflächen nach Blaine und BET wurden bereits in Kapitel 2.5.2 erläutert.

$$SSA-H_2O = 35,7 \cdot 10^3 \cdot V_m \text{ [m}^2\text{]} \tag{Gl. 4-1}$$

Dabei entspricht  $V_m$  der Masse einer an den Porenwänden adsorbierten monomolekularen Schicht Wasser bei einer relativen Feuchte zwischen 11 % und 30 % RH in Gramm [214].

Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Kalksteinmehle sind in Tabelle 4-2 aufgeführt. Auffallend ist, dass bei vergleichbaren Oberflächen nach Blaine die Oberflächen nach der BET-Theorie, aufgrund der unterschiedlichen Arten und Gehalte von tonhaltigen Verunreinigungen, deutliche Unterschiede aufweisen. Da Kalksteinmehl keine signifikante Porenstruktur aufweist und die tonhaltigen Verunreinigungen in beiden Verfahren berücksichtigt werden, stimmt die mit der Wasserdampfsorption gemessene Oberfläche mit den Messungen der  $N_2$ -Adsorption überein. Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen ist der Tabelle 4-2 zu entnehmen. Hierbei wird der Unterschied der spezifischen Oberflächen nach den unterschiedlichen Messverfahren deutlich [215].

*Tabelle 4-2: Spezifische Oberflächen der Kalksteinmehle, ermittelt durch das Luftdurchlässigkeitsverfahren nach Blaine sowie durch die  $N_2$ - und  $H_2O$ -Adsorption*

Spez. Oberfläche	KSM1	KSM2	KSM3
SA-Blaine [m <sup>2</sup> /g]	0,63	0,53	0,54
SSA-N <sub>2</sub> [m <sup>2</sup> /g]	2,2	4,6	8,4
SSA-H <sub>2</sub> O [m <sup>2</sup> /g]	2,05	4,43	7,98

### 4.3.2 Gesteinskörnung

Für die Betonversuche wurde eine homogene, gebrochene Gesteinskörnung verwendet, deren Eigenschaften in Anhang B und Korngrößenverteilung in Anhang C dargestellt sind. Die verwendete Gesteinskörnung, einschließlich der feinen Fraktion, bestand ausschließlich aus gebrochenem Basalt, um Effekte von inhomogenen Gesteinskörnungen zu vermeiden. So konnten Effekte aus inhomogener Gesteinskörnung vermieden werden. Um eine optimale Sieblinie zu erreichen, wurde, wie in Anhang C dargestellt ist, eine Gesteinskörnung mit 6 unterschiedlichen Kornfraktionen verwendet, wobei die maximale Korngröße 16 mm betrug.

Der volumetrische Anteil einer Körnung, die ein definiertes Volumen einnimmt, wird als Packungsdichte beschrieben. Die Packungsdichte von groben Stoffen kann unter anderem nach dem Rüttelverfahren von de Larrard [154] bestimmt werden. Sowohl für die einzelnen Kornfraktionen als auch für die gesamte Sieblinie wurde die jeweilige Packungsdichte bestimmt und ist in Anhang B aufgeführt. Die Menge, Art und Zusammensetzung der Gesteinskörnung der untersuchten Betone wurde für alle Bindemittelkombinationen konstant gehalten. Die Packungsdichte der einzelnen Körnungen wurde bei zunehmender Korngröße größer und stieg von 0,51 bei der kleinsten Korngruppe auf 0,57 bei der größten Korngruppe. Die gesamte Sieblinie erreichte eine Packungsdichte von 0,71. Diesbezüglich wurde auch ein ausreichender Bindemittelleimgehalt von  $300 \text{ l/m}^3$  ( $0,30 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ) festgelegt und bei allen untersuchten Betonen konstant gehalten.

### 4.3.3 Betonverflüssiger

Um eine ausreichende Verarbeitbarkeit der wasserarmen Bindemittelleime und Betone, im Besonderen bei sehr geringen  $w/z$ -Werten, zu erreichen, wurde ein Fließmittel auf Polycarboxylatether als Betonzusatzmittel eingesetzt. Dieser Betonverflüssiger wies eine Dichte von  $1,04 \text{ g/cm}^3$  auf und besaß einen Feststoffanteil von 32 M.-%. Für die Herstellung der Bindemittelleime wurde der Betonverflüssiger so dosiert, dass gerade eine ausreichende Verarbeitbarkeit erreicht wurde. Dadurch wurden hohe Gehalte an Betonverflüssiger vermieden. Bei der Herstellung der Betone mit der gebrochenen Basaltgesteinskörnung wurde der Betonverflüssiger so dosiert, dass ein Ausbreitmaß von 430-490 mm (ausbreitmaßklasse F3) nach DIN EN 12350-5 erreicht wurde. Bei der Zugabe des Betonverflüssigers wurde darauf geachtet, dass keine Entmischungsneigung entstand und der Masseanteil des Betonverflüssigers maximal 1 M.-% vom Zementgewicht betrug.

## 4.4 Herstellung, Lagerung und Vorbereitung der Proben

Die Bindemittelkombinationen aus Portlandzement CEM I 52,5 N und Kalksteinmehl wurden als Labormischungen hergestellt, wobei Zement und Kalksteinmehl getrennt gemahlen wurden. Zusammen mit Trinkwasser ( $T = 20 \text{ °C}$ ) wurden die Zementleime in einem Hobartmischer in Anlehnung an DIN EN 196-1 ausreichend homogenisiert. Die Betonmischungen wurden in einem Einwellenzwangsmischer mindestens drei Minuten lang nach Wasserzugabe gemischt. Der Leimgehalt

der Betone wurde mit  $300 \text{ l/m}^3$  für alle Betonzusammensetzungen konstant gehalten. Die verwendete Sieblinie der Basaltgesteinskörnung ist in Anhang C dargestellt. Für eine ausreichende Verarbeitbarkeit wurde ein PCE Fließmittel verwendet. Danach wurden die Leime und Betone für die jeweiligen Probekörperabmessungen in Stahlschalungen gefüllt und verdichtet. Insbesondere bei hohen  $w/z$ -Werten wurde darauf geachtet, dass durch eine etwas längere Mischzeit ein Entmischen, Sedimentieren oder Bluten verhindert wurde. Die befüllten Schalungen wurden luftdicht in Folie verpackt und für 24 h bei  $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und somit vor Austrocknung, aber auch vor Wasseraufnahme geschützt. Anschließend wurden die Proben aus der Schalung genommen, gewogen, beschriftet, luftdicht in Folie verpackt und bis zur jeweiligen Prüfung bei  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die Prüfung der Druckfestigkeit der Probekörper nach einem Tag wurde direkt nach dem Entnehmen aus der Schalung durchgeführt.

### 4.5 Ergebnisse der Prüfung der mechanischen Eigenschaften

#### 4.5.1 Druckfestigkeit

Für die Messung der Druckfestigkeit von Bindemittelstein existieren aktuell keine normativen Vorgaben. Deshalb wurde die Messung in Anlehnung an die DIN EN 197-1 an drei Normprismen ( $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ ) aus Bindemittelstein zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt. Die Belastungsgeschwindigkeit der Prüfvorrichtung wurde mit  $1,5 \text{ MPa/s}$  ( $2,4 \text{ kN/s}$  bei einer Prüffläche von  $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ ) beibehalten. Jeder angegebene Wert ist ein Mittelwert aus sechs Messungen mit einer Abweichung von maximal 10 % vom Mittelwert. Für Beton wurde die Druckfestigkeit an Würfeln mit einer Kantenlänge von 150 mm geprüft.

Für Basalt wurden Wackersteine aus derselben Herkunft wie die Gesteinskörnung mit einer Diamantsäge in Würfel mit 50 mm Kantenlänge geschnitten und die Prüfflächen planparallel geschliffen. Die Druckfestigkeiten für Beton sind in Anhang D und die der Basaltgesteinskörnung in Anhang B zu finden. Ein Schleifen der Bindemittelstein- und Betonprobekörper war nicht notwendig, da die Prüfflächen durch die Schalung bereits planparallel vorgegeben waren. Die Druckfestigkeit der verwendeten Basaltgesteinskörnung wurde in Anlehnung an DIN 18141 aufgrund der hohen Druckfestigkeit des Materials an Würfeln aus Basaltgestein mit einer Kantenlänge von 50 mm geprüft.

Einen Überblick über die Druckfestigkeiten der Bindemittelsteinproben gibt Abbildung 4-3. Deutlich zu erkennen ist der Abfall der Druckfestigkeit mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt bei konstantem  $w/b$ -Wert sowie bei höheren  $w/b$ -Werten. Auch bei den Referenzproben ist, wie zu erwarten, ein Abfall der Druckfestigkeit mit zunehmendem  $w/z$ -Wert zu verzeichnen. Zudem wird deutlich, dass der Einfluss der Kalksteinmehlzusammensetzung (KSM 1, 2 oder 3) in Bezug auf die Druckfestigkeit vernachlässigbar ist. Die genauen Zahlenwerte können in Anhang D nachgeschlagen werden.

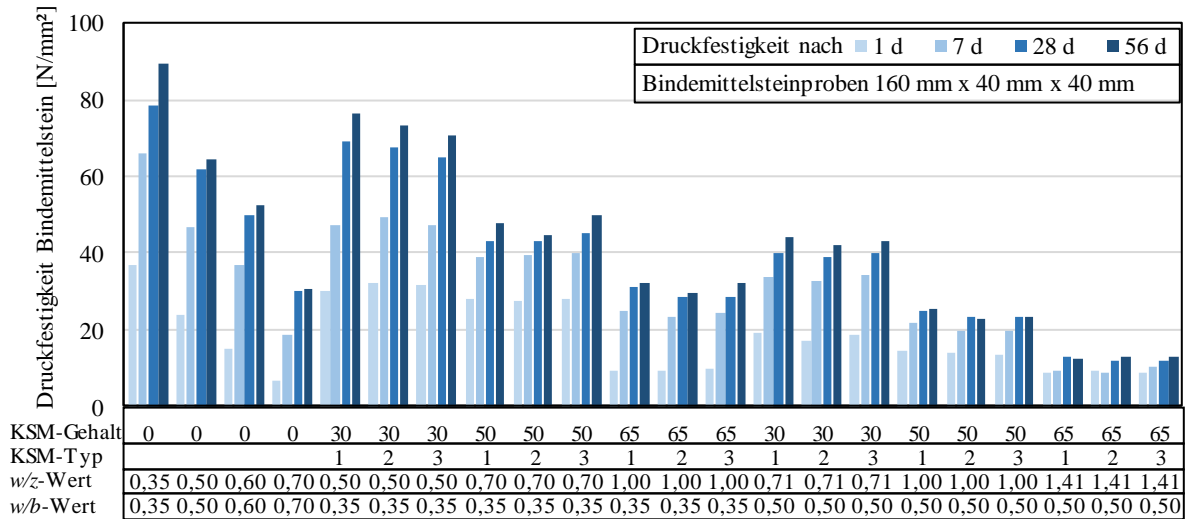


Abbildung 4-3 Druckfestigkeiten der Bindemittelsteine mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen zu verschiedenen Prüfzeitpunkten

Die Ergebnisse der Betondruckfestigkeit sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Druckfestigkeit des Bindemittelsteins und sind in Abbildung 4-4 dargestellt.

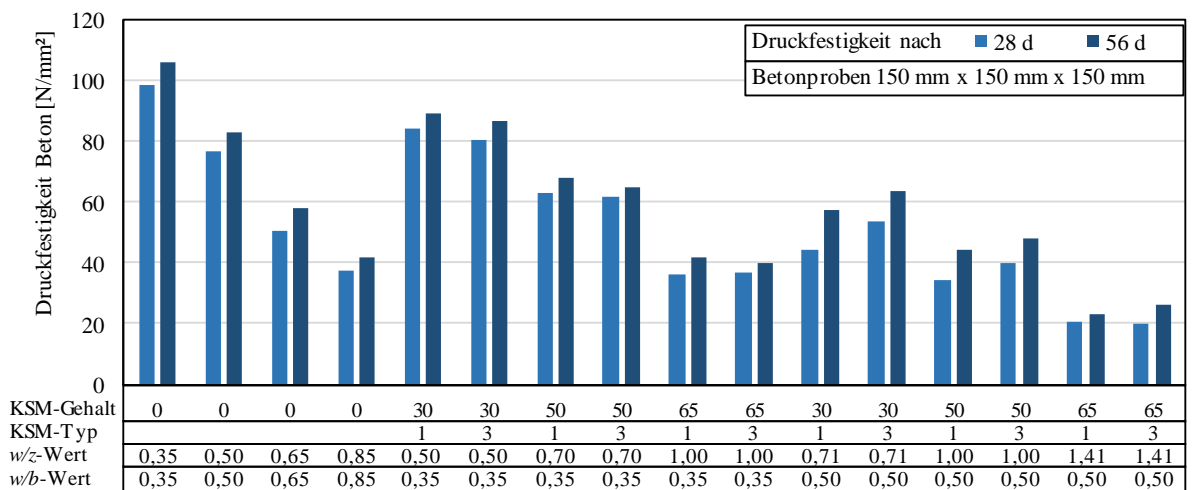


Abbildung 4-4 Druckfestigkeiten der Betone mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen zu verschiedenen Prüfzeitpunkten

Die Zahlenwerte sind in Anhang D tabellarisch dargestellt. Umso interessanter ist aber ein Vergleich der Druckfestigkeit von Bindemittelsteinen und Beton, wenn sie, wie von Walz vorgeschlagen, über den w/z-Wert der Zusammensetzung aufgetragen wird. Dann ergibt sich, wie in Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 zu erkennen ist, ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem w/z-Wert und der Druckfestigkeit. Es wird jedoch auch deutlich, dass die Druckfestigkeit bei einem bestimmten w/z-Wert sowohl bei den Bindemittelsteinen als auch bei den Betonen mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt steigt. Demzufolge kann dem Kalksteinmehl eine gewisse chemische und/oder physikalische Mitwirkung an der Zementhydratation unterstellt werden. Diese ist bei der Bestimmung eines Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl zu berücksichtigen.

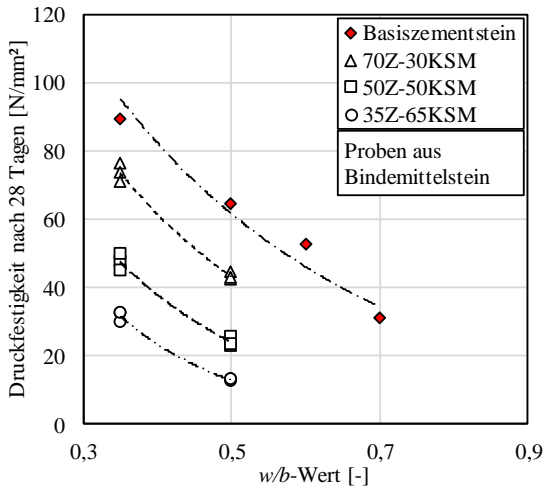


Abbildung 4-5 Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und w/b-Wert der untersuchten Bindemittelsteine

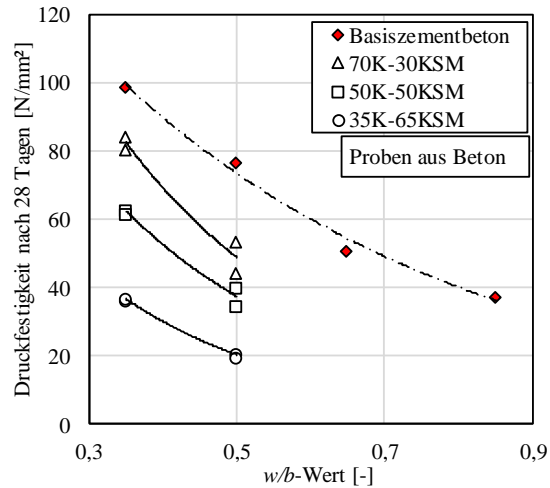


Abbildung 4-6 Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und w/b-Wert der untersuchten Betone

Der Einfluss der Kontaktzone auf die Druckfestigkeit kann bei Betonen mit Kalksteinmehl aufgrund der höheren Packungsdichte und homogeneren Hydratation geringfügig reduziert werden. Der maßgebliche Zuwachs der Druckfestigkeit ist jedoch schon bei den Versuchen am Bindemittelstein (ohne Gesteinskörnung und Kontaktzone) zu sehen, sodass er nicht aus einer verbesserten Kontaktzone im Beton resultiert. Demnach liegt der Zuwachs der Druckfestigkeit bei der Verwendung von Kalksteinmehl im Bindemittel primär in der Bindemittelsteinphase des Betons bei sonst gleichbleibender Betonzusammensetzung begründet.

Wie in Abbildung 4-7 gezeigt wird, besitzt Kalksteinmehl nicht nur einen Einfluss auf die Druckfestigkeit nach 28 Tagen, sondern im Besonderen auch auf die Frühfestigkeit. Durch die Verwendung von Bindemitteln mit bis zu 50 M.-% Kalksteinmehl konnte die Frühfestigkeit um mehr als das Dreifache gesteigert werden, die Endfestigkeit nach Abbildung 4-3 um das 1,5-fache.

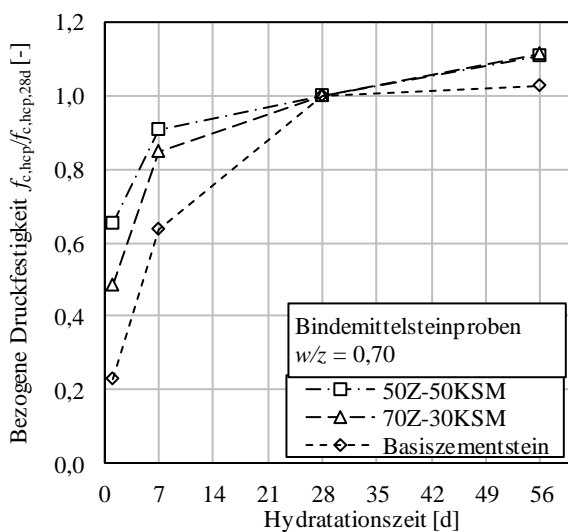


Abbildung 4-7 Zeitliche Entwicklung der Druckfestigkeit bei unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten und konstantem w/z-Wert



## 4.5.2 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul von Beton wurde in Anlehnung an Verfahren B in DIN EN 12390-13 bestimmt, der von Bindemittelstein abweichend davon an kleineren Zylindern. Für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls kamen Zylinder mit den Abmessungen (Höhe/Durchmesser) 150 mm x 77 mm (Bindemittelstein), 300 mm x 150 mm (Beton) sowie 200 mm x 100 mm (Basalt) und mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 2:1 zum Einsatz. Die Messlänge betrug 100 mm und wurde mit zwei gegenüberliegenden induktiven Wegaufnehmern vermessen. Die Prüfspannung betrug  $1/3$  der mittleren Zylinderdruckfestigkeit, die mit  $0,82 \times f_{c,cube}$  ermittelt wurde. Der berechnete Elastizitätsmodul beruhte auf dem Mittelwert von jeweils drei Zylindern in einem Alter von 56 Tagen. Für die Basaltgesteinskörnung wurden aus Wackersteinen Bohrkern entnommen und auf die richtige Höhe gesägt. Bei allen Zylindern wurden vor der Prüfung die beiden Stirnseiten planparallel geschliffen.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind für Bindemittelstein in Abbildung 4-8 und für Beton in Abbildung 4-9 dargestellt. Deutlich wird, dass der Elastizitätsmodul mit abnehmender Druckfestigkeit des Bindemittelsteins oder Betons auch abnimmt, was zu erwarten war. Jedoch wird auch sichtbar, dass bei gleicher Druckfestigkeit, durch den Einbau des deutlich steiferen Kalksteinmehls (i.d.R.  $E_{KSM} > 70 \text{ kN/mm}^2$ ) in den weicherem Bindemittelstein des Basiszements der Elastizitätsmodul mit steigendem Kalksteinmehlanteil größer wird. Dies ist sowohl bei den Bindemittelstein- als auch bei den Betonproben zu beobachten.

Da auch auf der Bindemittelsteinebene eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls erreicht wurde, die vergleichbar mit den Ergebnissen am Beton bei gleicher Druckfestigkeit ist, kann dies, wie in [84] beschrieben, nicht maßgeblich von einer Verbesserung der Bindung von Bindemittelstein an die Gesteinskörnung herrühren.

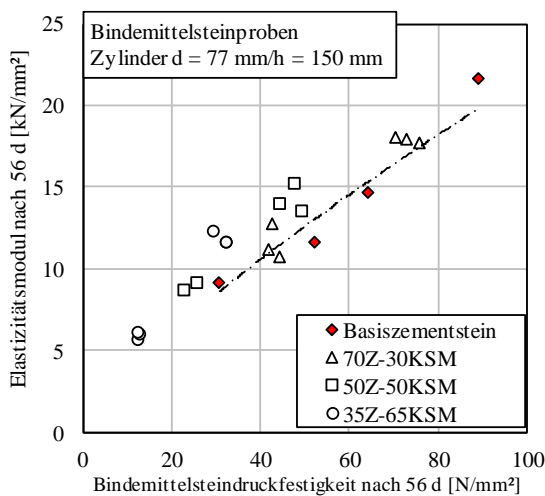


Abbildung 4-8 Vergleich zwischen Elastizitätsmodul und Druckfestigkeit der untersuchten Bindemittelsteine

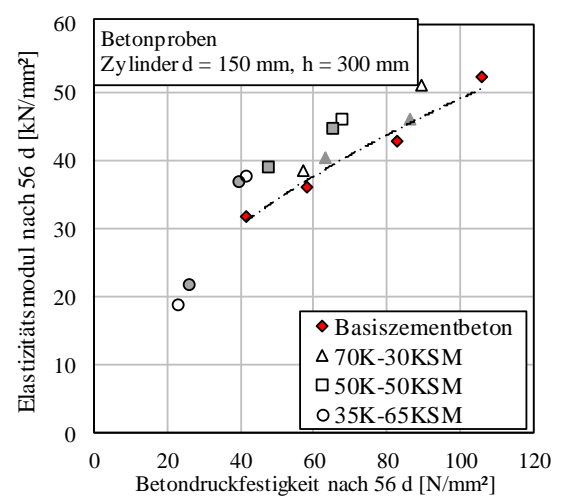


Abbildung 4-9 Vergleich zwischen Elastizitätsmodul und Druckfestigkeit der untersuchten Betone

## 4.6 Untersuchungen der Mikrostruktur der Bindemittelsteine und Betone

### 4.6.1 Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 4-10 und Abbildung 4-11 sind die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen der beiden Kalksteinmehle KSM1 und KSM3 zu sehen. Deutlich zu erkennen sind die bereits in der Partikelgrößenverteilung sichtbar werdenden, unterschiedlichen Korngrößen der Kalksteinmehle. Auffallend ist dabei, dass die Lasergranulometrie viele Agglomerate als einzelne Partikel erfasst, die auf den Bildern gut zu erkennen sind. Auch der Größenunterschied und die Agglomeratbildung zwischen den beiden Kalksteinmehlen werden deutlich. Bei KSM3 finden sich vermehrt kleinere, zu Agglomeraten zusammengefasste Partikel, die eine Oberflächenstruktur aufweisen, die auf Tonanteile hinweist. Diese Tonanhaftungen können sehr gut mit dem Methylenblau-Wert erfasst werden. Durch die REM-Aufnahmen wird sichtbar, wie sich die Tonmineralien und die Partikel verteilen. Auch wird die sehr kubische und körnige Gestalt von Kalksteinmehlpartikeln erkennbar, die sich von anderen Gesteinsmehlen unterscheidet.

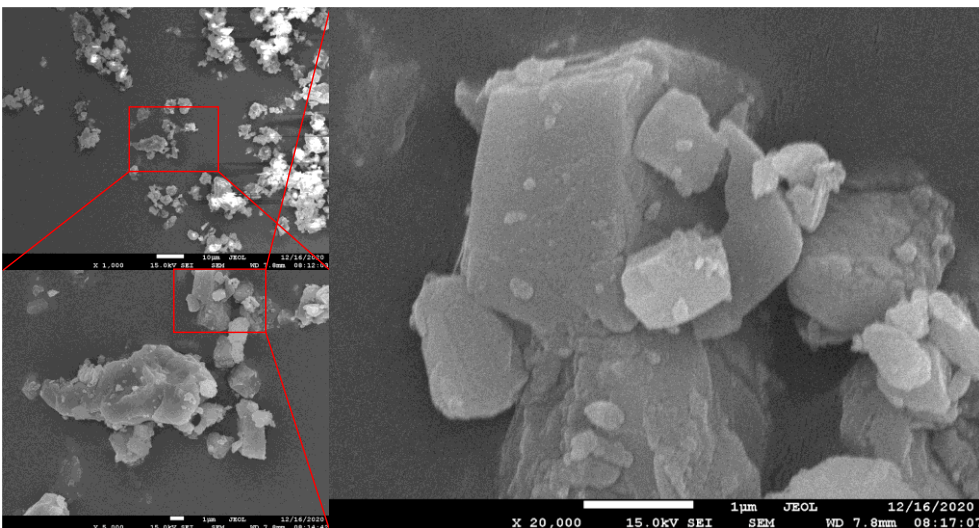


Abbildung 4-10 REM-Aufnahme von Kalksteinmehl KSM1

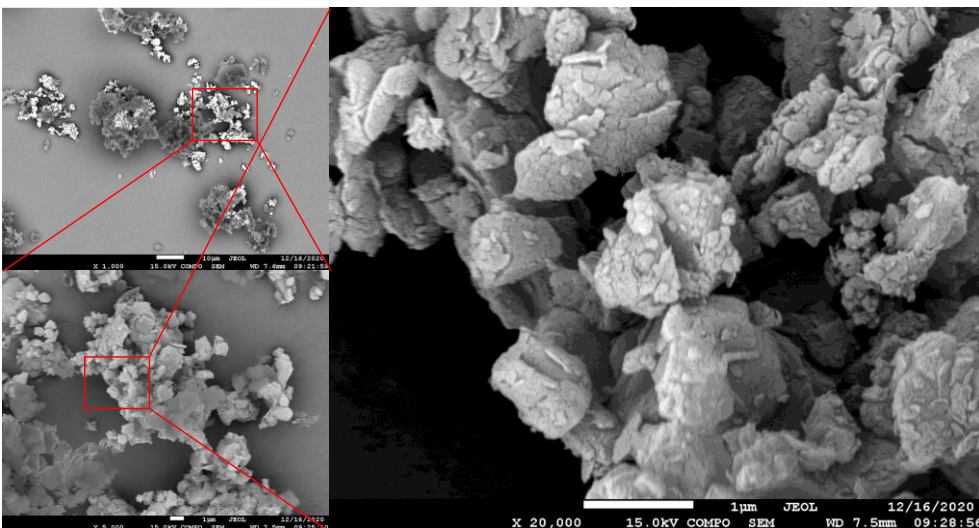


Abbildung 4-11 REM-Aufnahme von Kalksteinmehl KSM3

## 4.6.2 Chemisches Schwinden

Das chemische Schwinden wurde nach ASTM C1608-06 an den unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen bei einem konstanten  $w/b$ -Wert von 0,40 untersucht. Die Ergebnisse des chemischen Schwindens sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Anstieg des chemischen Schwindens bezogen auf den Zement bei steigendem Kalksteinmehlgehalt. Ein signifikanter Einfluss des Kalksteinmehltyps ist jedoch nicht festzustellen.

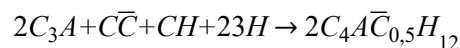
Da die Hydratationswärmeentwicklung mit dem chemischen Schwinden korreliert [216], kann aus den Verläufen des chemischen Schwindens geschlossen werden, dass beim Vorhandensein von Kalksteinmehl die Hydratationswärme bezogen auf den Zement zwar deutlich ansteigt, jedoch bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels mit steigendem Kalksteinmehlgehalt sinkt.

Bei kalksteinmehlhaltigen Bindemitteln führen sowohl ein höherer Hydratationsgrad des Zementklinkers, aufgrund der gesteigerten CSH-Keimbildung, als auch eine stark volumenmindernde Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{C}_3\text{A}$  zu einem größeren chemischen Schwinden bezogen auf die Zementmasse [91]. Die Reaktion von Calciumcarbonat mit Calciumaluminat zu Mono- und Hemicarboaluminat kann mit den Gleichungen Gl. 4-2 und Gl. 4-3 mit den zugehörigen molaren Volumenänderungen beschrieben werden [127]. Dabei beträgt das chemische Schwinden dieser Reaktionen etwa 15 Vol.-%. Es trägt jedoch aufgrund des geringen  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalts im Zement nur mit maximal 1 Vol.-% zum gesamten chemischen Schwinden bei.



$$89,17 + 36,93 + 198,22 \rightarrow 261,28 \text{ (- 19,4 Vol.-%) } [\text{cm}^3/\text{mol}]$$

Gl. 4-2



$$89,17 + 18,47 + 16,34 + 207,23 \rightarrow 284,36 \text{ (- 14,2 Vol.-%) } [\text{cm}^3/\text{mol}]$$

Gl. 4-3

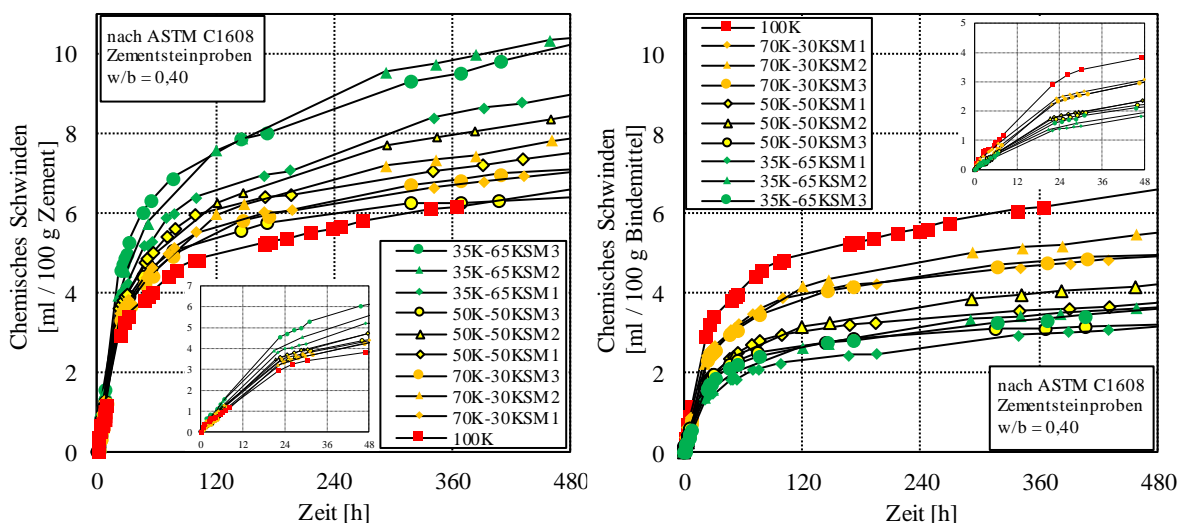


Abbildung 4-12 Chemisches Schwinden der untersuchten Bindemittelzusammensetzungen nach ASTM C1608 bezogen auf den Zement (links) und bezogen auf das gesamte Bindemittel (rechts)

### 4.6.3 Porosität

Die Porosität von porösen Stoffen wie Bindemittelsteinen kann mit unterschiedlichen Methoden quantifiziert werden. In Kapitel 4.6.4 wurde die Porenradialverteilung im Porenraum mithilfe der Quecksilberporosimetrie vorgestellt. Die Quecksilberporosimetrie ermöglicht nur die Messung von Poren zwischen 3 nm und etwa 100  $\mu\text{m}$ , weshalb damit keine Aussage über die gesamte Porosität getroffen werden kann [217]. Die höchsten Werte bezüglich der Porosität liefert, aufgrund der starken Polarität des Wassers und des hydrophilen Verhaltens des Porenraums im Bindemittelsteinen, die Wasserdampfsorption. Aber auch mithilfe der Heliumpyknometrie können zuverlässige Aussagen über die Gesamtporosität von hochporösen Stoffen wie Bindemittelsteinen gemacht werden, die mit einem sehr einfachen Versuch ermittelt werden können. Bei der Heliumpyknometrie wird ein Probekörper mit einem gemessenen Volumen und einer messbaren Masse in einen Behälter mit einem exakt bestimmten Volumen gegeben und mit einem definierten Granulat bekannter Dichte und Packungsdichte aufgefüllt. Anschließend wird eine bestimmte Menge Helium bei einem gewissen Druck aus einem Reservoir in den Behälter geleitet. Durch den sich dann einstellenden, neuen Druck kann das Heliumvolumen im Behälter bestimmt werden und die Roh- und Reindichte sowie die Porosität der Probe ermittelt werden. Die hier untersuchten Proben wurden zuvor bei 105 °C getrocknet und konnten anschließend bis zur Prüfung in einem Exsikkator abkühlen.

Daneben kann auch durch Austreiben des verdunstbaren Wassers des Bindemittelsteins bei 105 °C das Wasservolumen gemessen werden, das in etwa dem verbleibenden Porenraum entspricht. In Anhang G sind die Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen mithilfe der Heliumpyknometrie, der Quecksilberporosimetrie sowie aus der Trocknung aufgetragen. Deutlich wird, dass durch die Trocknung die höchsten Werte bezüglich der Porosität bei geringen  $w/z$ -Werten erreicht wurden, was auf das hydrophile Verhalten des Bindemittelsteins sowie auf die Trocknung bei 105 °C zurückzuführen ist. Da die Heliumpyknometrie auch die Luftporen, die größer als 100  $\mu\text{m}$  sind, erfassen kann, sind die damit ermittelten Werte geringfügig höher als die der Quecksilberporosimetrie. Jedoch beträgt das Volumen von Poren, die größer als 100  $\mu\text{m}$  sind, weniger als 5 % der Gesamtporosität. Außerdem ist erkennbar, dass bei gleichem  $w/z$ -Wert die Porosität von Bindemittelsteinen mit mehr Kalksteinmehl geringer ist als bei Bindemittelsteinen mit weniger Kalksteinmehl, unabhängig von der Messmethode.

Neben der experimentellen Ermittlung kann die Porosität von Bindemittelstein auch mithilfe des Porenmodells nach Powers und Brownyard [163], mit der Adaption von Bentz et al. [150] und Nadelman [91] sowie mit dem Hydratationsgrad nach Manns [218] und Rezvani [53] berechnet werden. Ein entsprechender Vergleich der berechneten Porosität mit der experimentell gemessenen Porosität, in Abhängigkeit vom jeweiligen Messverfahren, ist in Abbildung 4-13 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die berechneten Werte der Porosität nahe an denen der Trocknung liegen, jedoch deutlich von den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie und Heliumpyknometrie abweichen. Ein Einfluss der Art des Kalksteinmehls war nicht zu erkennen.

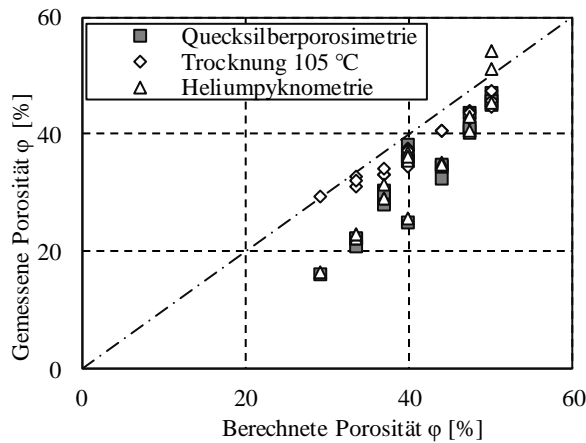


Abbildung 4-13 Vergleich der mit unterschiedlichen Messverfahren gemessenen Porosität mit der berechneten Porosität nach [150] der untersuchten Bindemittelsteine

Wird die in Abbildung 4-14 dargestellte Korrelation zwischen der mit unterschiedlichen Messverfahren gemessenen Porosität und der Druckfestigkeit der verschiedenen Bindemittelzusammensetzungen betrachtet, so wird deutlich, dass die Druckfestigkeit in hohem Maße mit der durch Quecksilberintrusion und Heliumpyknometrie gemessenen Porosität korreliert. In Abbildung 4-15 ist zu erkennen, dass die Druckfestigkeit mit den gemessenen Werten der Quecksilberporosimetrie am besten korreliert. Diese Korrelation ist unabhängig von der Kalksteinmineralogie, dem Kalksteinmehlgehalt und dem  $w/b$ -Wert. Ebenso wird in Abbildung 4-15 deutlich, dass der Einfluss des Kalksteinmehlgehalts auf den Zusammenhang zwischen Porosität und Druckfestigkeit gering ist. Die Zusammensetzung des Kalksteinmehls zeigt hier keinen eindeutigen Zusammenhang.

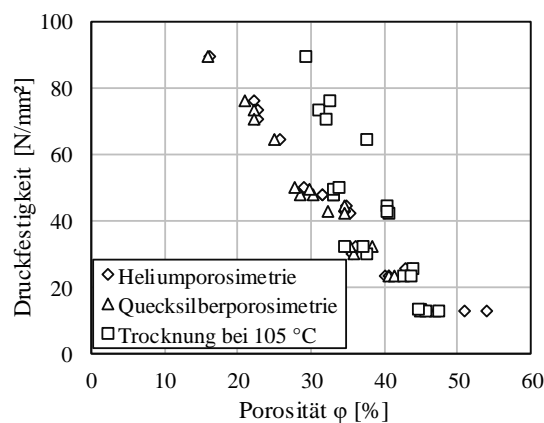


Abbildung 4-14 Zusammenhang zwischen der mit verschiedenen Messmethoden gemessenen Porosität  $\phi$  und der Druckfestigkeit von Bindemittelsteinen

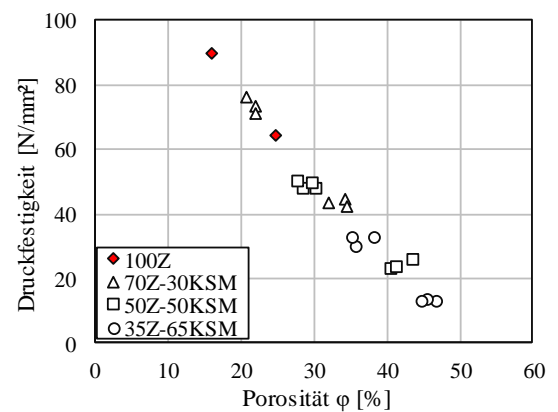


Abbildung 4-15 Zusammenhang zwischen der mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen Porosität  $\phi$  und der Druckfestigkeit von Bindemittelsteinen mit unterschiedlichen Anteilen von Kalksteinmehl im Bindemittel

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Mikrostruktur von kalksteinmehlhaltigen Bindemittelsteinen nicht durch die Art des Kalksteinmehls, sondern nur durch dessen Gehalt beeinflusst wird. Bei gleichem  $w/z$ -Wert wird der Zementstein und dessen Mikrostruktur jedoch nur durch Kalksteinmehl substituiert, aber nicht signifikant verändert. Dies bedeutet, dass das Kalksteinmehl

lediglich Zementstein und dessen Porosität ersetzt, was zwar zu einer geringeren Porosität des Bindemittelsteins führt, jedoch die Mikrostruktur des Zementsteins unverändert lässt. Zwischen der gemessenen Porosität und der Druckfestigkeit des Bindemittelsteins konnte eine lineare Korrelation konstatiert werden. Diese Korrelation war jedoch nicht beim Vergleich zwischen der berechneten Porosität nach Bentz et al. [150] und der Druckfestigkeit festzustellen. Dies bedeutet, dass es schwierig ist, die Druckfestigkeit anhand einer berechneten Porosität abzuschätzen, bzw. dass für eine genaue Ermittlung der Druckfestigkeit zunächst ein präzises Modell zur Abschätzung der Porosität erarbeitet werden muss.

### 4.6.4 Porenradienverteilung

Bei der Quecksilberdruckporosimetrie (engl. Mercury Intrusion Porosimetry, MIP) wird in eine Probe bei unterschiedlichen Druckstufen Quecksilber hineingepresst und dabei das eingepresste Quecksilbervolumen bestimmt. Durch dieses Quecksilbervolumen und dem angelegten Druck kann mithilfe der Washburn-Gleichung [219], unter Annahme von zylindrisch geformten Poren, das Porenvolumen eines bestimmten Radius berechnet werden. Wird eine gesamte Intrusion von 0,01 MPa bis 400 MPa durchlaufen und kumulativ dargestellt, ergeben sich Porensummenkurven für die Bindemittelsteine, die in Abbildung 4-16 links dargestellt sind. Die mit Kästen markierten Bereiche stellen immer Bindemittelzusammensetzungen bei gleichem  $w/z$ -Wert, jedoch unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten, dar.

Für die Untersuchungen wurden die Bindemittelsteinproben mit einer Zange zu ca. 3 mm großen Partikeln gebrochen. Die Proben für die Untersuchungen am Beton wurden von der Gesteinskörnung, die größer als ca. 2 mm war, mit einer Zange getrennt, sodass nur Mörtel untersucht wurde. Aufgrund des deutlich geringeren Leimanteils bei den Betonproben und der größeren Dichte der in den Proben verbleibenden Basaltpartikel ist das Porenvolumen in Abbildung 4-17, bezogen auf die Masse, bei Beton deutlich geringer als bei Bindemittelstein.

Deutlich erkennbar ist die Zunahme des Porenraums zwischen 3 und 60 nm, insbesondere bei Betonen, die eine Gesteinskörnung enthalten, bei steigendem  $w/b$ -Wert und höherem Kalksteinmehlgehalt. Dies ist mit einem zunehmenden Kapillarporengehalt bei steigendem  $w/z$ -Wert zu erklären. Ebenfalls wird bei steigendem  $w/z$ -Wert der Grad der Verbundenheit des Porenraums erhöht, wodurch der Diffusionswiderstand von Gasen und Flüssigkeiten reduziert wird.

Wird jedoch die Porenradienverteilung auf das Zementsteinvolumen (Zement + Wasser) berechnet, indem die Dichte des Bindemittelsteins korrigiert und das Kalksteinvolumen herausgerechnet wird, zeigen sich die Verläufe in Abbildung 4-16 rechts. Hierbei ist zu sehen, dass bei gleichem  $w/z$ -Wert im Zementstein die Porenradienverteilung nahezu gleich, die Anzahl der Poren, die größer als 40 nm sind, jedoch leicht erhöht ist. Dies deutet darauf hin, dass Kalksteinmehl nahezu keinen Einfluss auf die Porosität hat. Somit sind die Eigenschaften sowie die Einflüsse auf die Dauerhaftigkeit des Zementsteins im Bindemittelstein lediglich abhängig vom  $w/z$ -Wert und unabhängig von der Kalksteinmehlsubstitution. Kalksteinmehl verändert demnach nicht die Porosität des Zementsteins.

Im gesamten Bindemittelstein (Zement + Wasser + Kalksteinmehl) wird die Porosität bei gleicher Druckfestigkeit sogar reduziert, solange sich Kapillarporen ausbilden können.

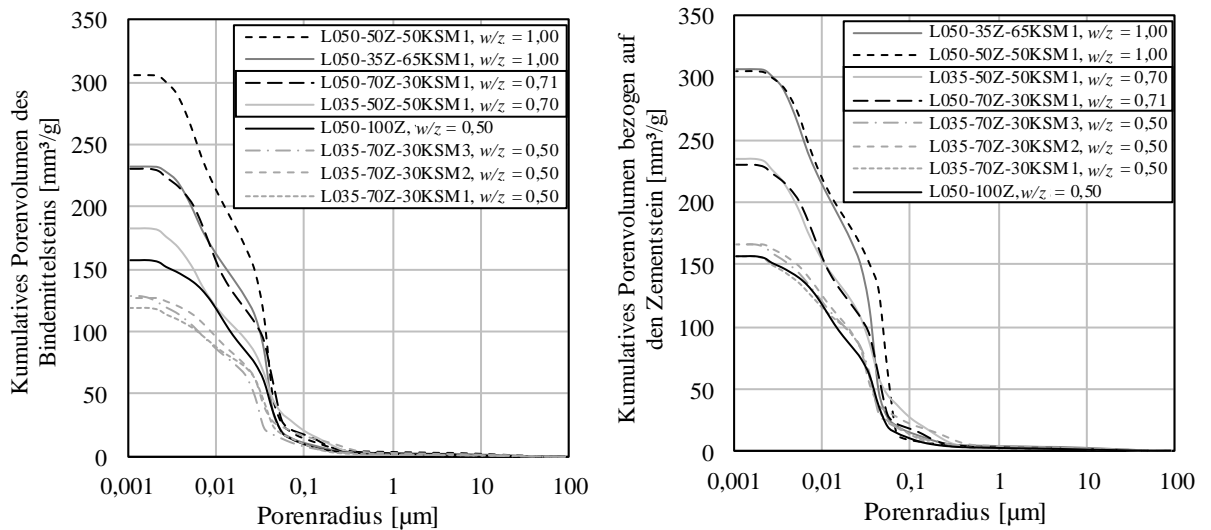


Abbildung 4-16 Porenradialverteilung der Poren in Bindemittelsteinen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten im Bindemittel bei jeweils gleichem  $w/z$ -Wert bezogen auf den gesamten Bindemittelstein (links) und auf den Zementstein ohne Kalksteinmehl (rechts)

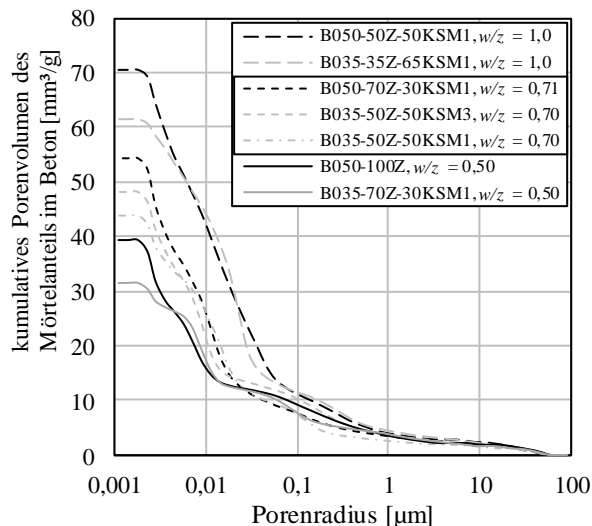


Abbildung 4-17 Porenradialverteilung des Mörtelanteils der untersuchten Betonproben

Auch ist der Einfluss der Tonverunreinigungen bzw. der Einfluss der Zusammensetzung des Kalksteinmehls auf die Porenradialverteilung relativ gering, allerdings wird bei hohen Gehalten an tonhaltigem Kalkstein der Porenbereich um  $0,1 \mu\text{m}$  erhöht. Die Gesamtporosität bleibt jedoch nahezu unbeeinflusst. Die auf den Zementstein bezogenen Porenradialverteilungen bei Betonen mit verschiedenen Kalksteinmehlen sind in Anhang E dargestellt.

Dementsprechend ist durch die Kontaktzone zwischen Bindemittelstein und Gesteinskörnung (ITZ, engl. Interfacial Transition Zone) kein zusätzliches Porenvolumen und auch keine grundsätzliche Veränderung der Porosität zu erkennen. Dies kann damit begründet werden, dass der Bindemittelstein dichter, die ITZ jedoch poröser wird, was sich aber gegenseitig aufhebt. Die chemischen Reaktionen des Kalksteins zeigen demnach hinsichtlich der Porosität auch keine messbaren Veränderungen des Bindemittelsteins.

### 4.6.5 Wasserdampfdiffusion

Die Diffusion von Stoffen in und aus Materialien wirkt aufgrund eines Konzentrationsgefälles in Richtung der geringeren Konzentration. Dabei dient die Diffusion dem Abbau dieses Konzentrationsgefälles. Der Widerstand eines Betons, aber auch eines anderen Materials, gegenüber dem Eindringen und Diffundieren von Flüssigkeiten und Gasen kann mit dem Diffusionswiderstand beschrieben werden. Dieser Widerstand hängt auf der Materialseite von der Gesamtporosität, der Verbundenheit der einzelnen Poren sowie dem Grad der Gewundenheit des Porenraums ab. Auf der Seite des diffundierenden Stoffs ist die Diffusion maßgeblich von der Konzentration, aber auch von der Wechselwirkung zwischen den beiden Stoffen abhängig. In Beton ist insbesondere sowohl das Eindringen von Kohlendioxid und Sauerstoff als Gase als auch von Wasser in Form von Dampf relevant.

Mithilfe von Versuchen kann experimentell der Diffusionswiderstand von Betonen ermittelt werden. Dabei wird ein konstantes, künstliches Konzentrationsgefälle durch eine Materialprobe hindurch aufrechterhalten und der Massestrom gemessen. Dies wird in der Regel über eine kleine Messzelle mit einer inneren Konzentration, auf die eine zu den Seiten hin diffusionsdichte Materialprobe angebracht wird, und einem konstanten Klima mit einer äußeren Konzentration erreicht. Am Beispiel der Wasserdampfdiffusion lässt sich durch Wiegen der Messzelle die Masseänderung bestimmen, woraus sich die Diffusionsstromdichte und schließlich auch der Diffusionswiderstand berechnen lassen. Der Wasserdampfdiffusionskoeffizient wurde an Betonprobekörpern mit dem Versuchsaufbau in Abbildung 4-18 ermittelt.

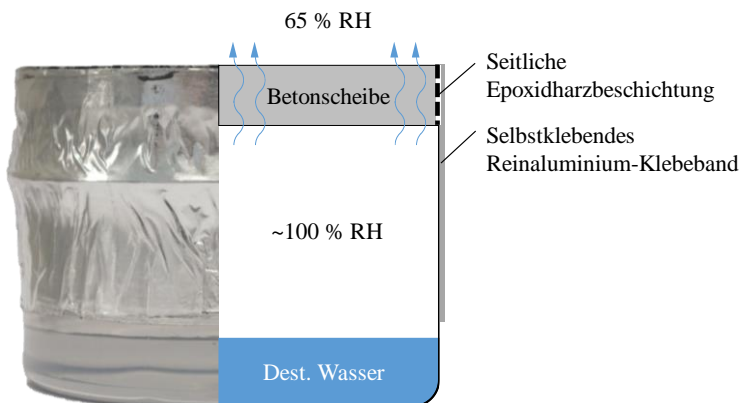


Abbildung 4-18 Versuchsaufbau für die Wasserdampfdiffusion von Bohrkernscheiben aus Beton

Werden diese Werte in Bezug auf die Druckfestigkeit der Betone grafisch aufgetragen, so ergibt sich ein Zusammenhang wie er in Abbildung 4-19 zu sehen ist. Es wird deutlich, dass bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit auch vergleichbare Diffusionswiderstandszahlen erreicht werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel, dass Kalksteinmehl die Mikrostruktur des Zementsteins nicht signifikant verändert. Die Verringerung der Gesamtporosität und der Grad der Verbundenheit des Porenraums des Bindemittelsteins führen zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit und der Dichtigkeit. Diesbezüglich verringert das Kalksteinmehl die absolute Porosität im



Beton und erhöht die Tortuosität des Porenraums. Im Vergleich zum Zementstein kann die Gesteinskörnung und das Kalksteinmehl als nahezu diffusionsdicht bezeichnet werden.

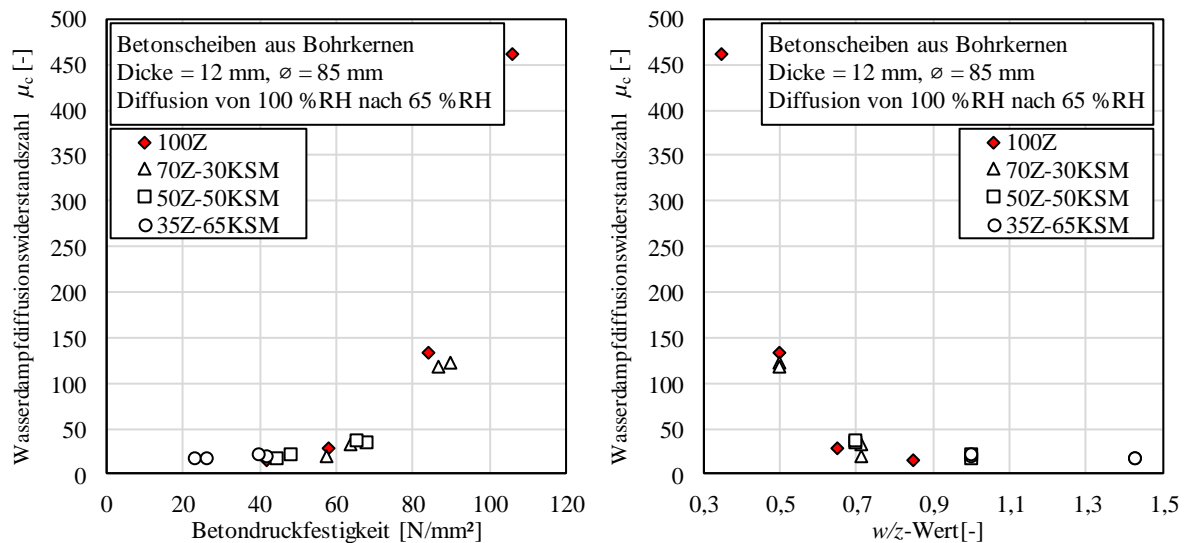


Abbildung 4-19 Vergleich des Wasserdampfdiffusionswiderstands mit der Druckfestigkeit (links) und dem w/z-Wert (rechts) von Betonen mit unterschiedlichem Kalksteinmehlgehalt

#### 4.6.6 Wasserdampfsorptionsisotherme

Um das Wassersorptionsverhalten näher zu betrachten, wurden Wasserdampfsorptionsisothermen an den Bindemittelkombinationen des Leims ermittelt. Hierfür wurden aus den Kernbereichen der Normalprismen Bruchstücke mit einer Größe von etwa 2 mm mit einer Zange herausgebrochen. Die dynamischen Wasserdampfsorptionsanalysen wurden mit einem vollautomatischen, gravimetrischen Mehrprobengerät vom Typ „graviSorp“ von der Firma 3P durchgeführt. Zunächst wurden die Proben einer Desorption von 95 % bis 0 % RH ausgesetzt. Anschließend folgte ein kompletter Adsorptions- und Desorptionszyklus, der als hystereseartiger Verlauf in Abbildung 4-20 dargestellt ist. Bei gleichem w/b-Wert steigt mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt auch die Masseänderung an, wodurch die Hysterese der Sorptionsisotherme schmaler wird. Dies liegt an der Verdünnung des Bindemittelsteins durch Kalksteinmehl, bei gleichem Wassergehalt, und in der damit verbundenen größeren und größeren Porosität begründet.

Bei Zementsteinen, die bis auf den Grad der Verunreinigung des Kalksteinmehls durch Tonminerale ansonsten eine gleiche Zusammensetzung aufwiesen, zeigte sich, dass bei der Wasserdampfsorptionsisotherme die Verunreinigungen des Kalksteinmehls nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf haben. Dies ist in Abbildung 4-21 festgehalten. Aufgrund der Wasseraufnahme der Schichtminerale und der geringeren Dichte des Bindemittelsteins mit KSM3 wurde bei diesem eine größere Massezunahme bezogen auf das Eigengewicht erreicht. Hierbei wiesen die smektit- und illithaltigen Tonbestandteile zwischen 60 und 100 % RH ein ausgeprägtes Sorptionsverhalten auf [220].

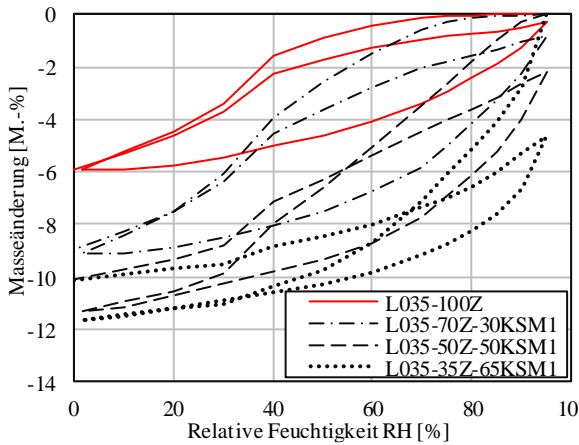


Abbildung 4-20 Wasserdampfsorptionsisothermen von Bindemittelsteinen mit  $w/b = 0,35$  und unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten

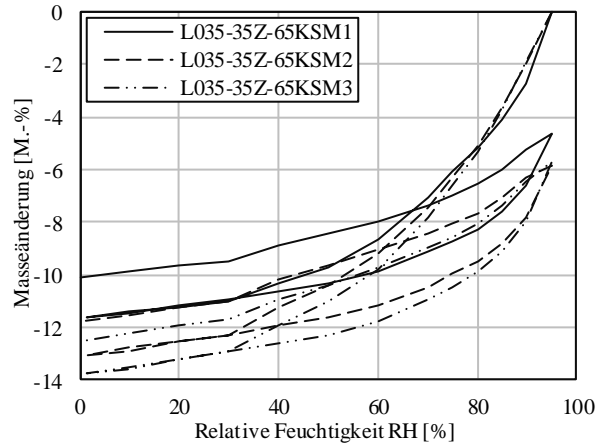


Abbildung 4-21 Unterschiede zwischen den Wasserdampfsorptionsisothermen von Bindemittelsteinen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlen bei gleicher Mischungszusammensetzung

Deutlich zu erkennen ist die Hysterese der Messergebnisse, die auf zwei verschiedene Mechanismen hindeutet. Zum einen auf den Flaschenhals-Effekt (engl. Ink-Bottle), bei dem größere Poren durch kleinere Poren hindurch austrocknen (bei der geringeren relativen Feuchte der kleineren Poren), jedoch bei der Befeuchtung über den gesamten Feuchtebereich gefüllt werden [221]. Diese Poren können unterschiedliche Größen besitzen [222; 223]. Zum anderen entstehen während des Ad- und Desorptionsprozesses verschiedene Formen und Ausbildungen von Kapillarmeniskens. Unter der Annahme von zylindrisch geformten Poren werden diese bei einer gewissen Luftfeuchtigkeit entleert und, aufgrund der unterschiedlich geformten Meniskens, erst bei der doppelt so hohen Luftfeuchtigkeit gefüllt [221; 224]. Die Veränderungen der Wasserdampfsorptionsisothermen während des gesamten Zyklus lassen sich zum einen durch den Vorgang des Schwindens und zum anderen mit einer Modifikation der kolloidalen Struktur des Zementsteins sowie auch mit chemischen und physikalischen Änderungen des Porenraums erklären [225].

Auch an den einzelnen Kalksteinmehlen wurden die Wasserdampfsorptionsisothermen gemessen. Diese sind in Abbildung 4-22 abgebildet. Obwohl Kalksteinmehle, bis auf die tonigen Bestandteile, keinen nennenswerten Porenraum besitzen, weisen die Verläufe der Wasserdampfsorptionsisotherme eine kleine Hysterese auf. Dies hängt mit den thermodynamischen Eigenschaften, d.h. mit der Bildung und dem Zusammenfall von Kapillarmeniskens zusammen. Außerdem ist besonders bei KSM3 die starke Masseänderung aufgrund der vorhandenen Tonminerale zu erkennen. Die Masseänderung ist hierbei nicht vom Methylenblau-Wert, sondern von der Wasseraufnahmekapazität der im Kalkstein enthaltenen Tonminerale abhängig. Insbesondere ist der große Einfluss des in KSM3 enthaltenen Smektits zu erkennen.

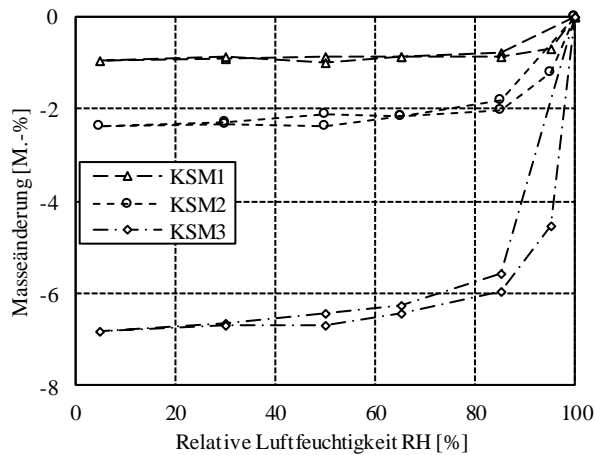


Abbildung 4-22 Wasserdampfsorptionsisotherme der untersuchten Kalksteinmehle

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Messungen an Zementstein mit dem jeweiligen Kalksteinmehl und am Kalksteinmehl selbst deuten auf nur eine geringe Änderung des hygri-schen Verhaltens des Porenraums des Zementsteins hin. Diese kann mit einer Modifikation durch die im Kalksteinmehl enthaltenen Tonminerale und Alkalimetalloxide begründet werden [163; 226]. Der Einfluss der CSH-Phasen und deren Porosität ist dabei jedoch deutlich größer als der des Kalksteinmehls. Dies hängt damit zusammen, dass, obwohl der Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel der Zementsteine bis zu 65 M.-% beträgt, er dabei nur 28 Vol.-% des Zementsteins ausmacht.

#### 4.6.7 Spezifische Oberfläche

An ausgewählten Bindemittelsteinen wurde die spezifische Oberfläche mithilfe der Stickstoffadsorption, der Wasserdampfsorption sowie rechnerisch aus der Quecksilberporosimetrie ermittelt. Die spezifische Oberfläche mittels Wasserdampfsorption wurde mit der Gl. 4-1 aus [214] bestimmt. Diese Formel ermittelt zum einen mit der Oberfläche, die eine Schicht Wassermoleküle mit einer Masse von einem Gramm benetzt, und zum anderen mit der Menge an adsorbiertem Wasser die innere Oberfläche des Porenraums zwischen 11 und 30 % RH. Daraus ergeben sich die in Anhang F angegebenen spezifischen Oberflächen. Powers [227] gibt für den Feststoff in den CSH-Phasen eine spezifische Oberfläche von 700 m<sup>2</sup> pro cm<sup>3</sup> unhydratisierten Zement an. Diese Aussage deckt sich mit den hier gemessenen Werten.

Die spezifische Oberfläche aus der Quecksilberporosimetrie berechnet sich, unter der Annahme von zylindrischen Poren, aus dem Porenradius und dem bei dem jeweiligen Porenradius intrudierten Quecksilbervolumen.

Bei den Werten der spezifischen Oberflächen in Anhang F ist klar zu erkennen, dass die mit Wasserdampf ermittelte spezifische Oberfläche dabei deutlich größer ist, als die nach der Stickstoffadsorption festgestellte. Dies kann damit begründet werden, dass Wassermoleküle (H<sub>2</sub>O) polar sind und durch deutlich kleinere Poren (innerhalb der CSH-Bausteine) eindringen können als N<sub>2</sub> [228]. Auch kann Stickstoff aufgrund seiner Molekülgröße nicht alle Oberflächen erreichen [229]. Ein

vergleichbarer Effekt tritt auch bei der Quecksilberporosimetrie auf, bei der zudem der Porenraum aufgrund der hohen Drücke auch vergrößert und teilweise zerstört werden kann.

Unabhängig von der Messmethode wird allerdings deutlich, dass die spezifische Oberfläche, bei gleichem  $w/z$ -Wert und unterschiedlichen Kalksteinmehlarten, bei zunehmendem Kalksteinmehlgehalt kleiner wird. Dies liegt an der Substitution des Zementsteins durch Kalksteinmehl im Bindemittelstein und einer dadurch bedingten Verringerung der Porosität und der spezifischen Oberfläche der Poren. Ein Einfluss der Mineralogie des Kalksteinmehls ist hierbei nicht zu erkennen.

### 4.7 Zusammenfassung

Basierend auf den oben dargestellten Versuchsergebnissen kann festgehalten werden, dass Betone mit einem größeren Anteil an Kalksteinmehl als Substitution des Zementsteins, bei gleichem  $w/z$ -Wert, höhere Betondruckfestigkeiten erreichen als Betone mit weniger bzw. keinem Kalksteinmehl. Bei einer gleichen Druckfestigkeit weisen alle Bindemittelsteine und Betone mit Kalksteinmehl vergleichbare Elastizitätsmodule gegenüber den Betonen mit nur dem Basiszement auf. Die Porositätsanalyse, basierend auf Pyknometrie und Porosimetrie zeigte, dass bei gleichem  $w/z$ -Wert die Porosität und die Porenradienverteilung bezogen auf den Zementstein nahezu gleich sind. Dies ist insofern nachvollziehbar, da die für die Dauerhaftigkeit relevante Porengröße im Zementstein etwa 2–50 nm beträgt, während Kalksteinmehlpartikel etwa 10  $\mu\text{m}$  messen. Damit ist die Größe des maßgebenden Porenraums um etwa drei Größenordnungen kleiner als die Kalksteinmehlpartikel. Somit ist die Porenstruktur der Hydratationsprodukte und des Zementsteins ausschließlich vom Zementgehalt und dem vorhandenen  $w/z$ -Wert abhängig und wird nicht vom Kalksteinmehl beeinflusst. Auch die Art und die Zusammensetzung des Kalksteinmehls scheinen keinen messbaren Einfluss auf die Porenstruktur sowie auf die mechanischen Eigenschaften des Zementsteins, Bindemittelsteins und Betons zu besitzen. Dennoch reduziert das Kalksteinmehl bei einer Substitution des Zementsteins die Porosität des Bindemittelsteins, sodass dieser bei gleicher Druckfestigkeit, eine vergleichbare Porosität wie der Zementstein aus dem Basiszement aufweist. Das Verhalten von Kalksteinmehl im Beton ist analog dazu.

Wird jedoch das Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil und damit bereits im Zement berücksichtigt, wird unabhängig vom Kalksteinmehlgehalt der  $w/b$ -Wert mit dem  $w/z$ -Wert gleichgesetzt, wodurch die Porosität aufgrund des hohen absoluten Wassergehalts zunimmt und die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Basiszement (Portlandzementklinker) abnehmen.

## 5 EIGENSCHAFTEN VON BETONEN MIT KALKSTEINMEHL

### 5.1 Allgemeines

Die Substitution von Zementleim, Zement oder Sand durch Kalksteinmehl beeinflusst die Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften von Beton. Wie sich diese Eigenschaften in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt verändern, wurde bereits in Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der Btontechnologie seit Beginn des 20. Jahrhunderts untersucht. Die Forschungsergebnisse, die für die Auswertung herangezogen werden, basieren auf der Bedingung, dass die Betone mit Kalksteinmehl eine vergleichbare Druckfestigkeit zu den, mit dem Basiszement hergestellten, Referenzbetonen aufweisen. Weiterhin wird das Kalksteinmehl, wenn nicht anders angegeben, nicht in den Zement hineingerechnet.

Die Vorgehensweisen in den Untersuchungen, die den Forschungsergebnissen zugrunde liegen, weisen deutliche Unterschiede auf. Einige hielten bei der Zugabe des Kalksteinmehls den Leimgehalt, einschließlich Kalksteinmehl [17; 23; 162], andere den absoluten Zement- bzw. den Bindemittelgehalt konstant [230].

Die meisten der untersuchten Betone wurden mit einem CEM I 52,5 R, 52,5 N oder 42,5 R hergestellt, seltener auch mit niederfesteren CEM I-Zementen oder Kompositzementen [13]. Auch Zemente nach der amerikanischen Norm ASTM kamen zum Einsatz. Hierfür wurden vorwiegend Typ I Zemente verwendet, die den europäischen CEM I-Zementen ähneln.

### 5.2 Frischbetoneigenschaften

#### 5.2.1 Frischbetonrheologie

Betone müssen vorwiegend eine ausreichende Festigkeit aufweisen und in erhärtetem Zustand dauerhaft sein. Neben der Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit spielt bei der Herstellung von Bauwerken aus Beton die Verarbeitbarkeit eine große Rolle. Nur mit einer ausreichenden Verarbeitbarkeit kann die für die Druckfestigkeit und die Dauerhaftigkeit erforderliche Verdichtung des Betons erreicht werden. Durch neue Mischungsentwürfe oder Betonzusatzstoffe dürfen die Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie die Dauerhaftigkeit der Betone nicht signifikant beeinträchtigt werden. Die Verarbeitbarkeit wird in der Regel am Ort der Verwendung durch den Ausbreitmaßversuch bestimmt und kann in Ausbreitmaßklassen nach DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 eingeteilt werden. Bei besonders anspruchsvollen Betonen, z. B. ultrahochfesten Betonen oder selbstverdichtenden Betonen, können weitere Prüfungen zur Verarbeitbarkeit notwendig werden, die die Blockierneigung der Bewehrung oder den Frischbetondruck auf die Schalung berücksichtigen. Neben der Verarbeitbarkeit müssen auch die Sedimentationsstabilität und das Wasserrückhaltevermögen berücksichtigt werden. Insbesondere bei Betonen, die nicht bis zur vollständigen Hydratation nachbehandelt werden können, unter Wasser eingebaut oder mit hohen  $w/z$ -Werten hergestellt werden, werden diese Faktoren für die Druckfestigkeit und die Dauerhaftigkeit der Betone maßgebend.

Im Allgemeinen verbessert die Verwendung von Kalksteinmehl die Verarbeitbarkeit durch die Verringerung der interpartikulären elektrostatischen Anziehungskräfte durch die Anlagerung von OH-Gruppen auf der  $\text{Ca}^{2+}$  Oberfläche [152]. Die Substitution von Zement bzw. Zementleim durch Kalksteinmehl kann bei geringen Mengen Kalksteinmehl eine verflüssigende Wirkung erzielen [55; 134]. Dies ist auch in Abbildung 5-1 bei geringen Kalksteinmehlgehalten zu erkennen. Wird jedoch der Wasser-Zement-Wert konstant gehalten, steift der Beton mit einer gewissen Menge Kalksteinmehl aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche des Kalksteinmehls und des dadurch bedingten Wasseranspruchs und des geringen absoluten Wassergehalts früher an. Die Zugabe von Betonverflüssigern kann dem zwar entgegenwirken, jedoch wird dadurch der Frischbeton mit zunehmendem Kalksteinmehl- und Betonverflüssigergehalt immer viskoser und thixotroper, bleibt aber verarbeitbar [134]. Untersuchungen von Yahia et al. [132] zeigen, dass auch selbstverdichtende Betone und Mörtel mit einem geringen Zementgehalt möglich sind. Mineralische Füller mit einer besonders runden oder kugeligen Partikelform können die Verarbeitbarkeit deutlich verbessern, da diese einen rolligen Effekt besitzen und sich dadurch schlechter verzahnen [231; 232]. Außerdem können interpartikuläre Kräfte eine verflüssigende Wirkung besitzen [231].

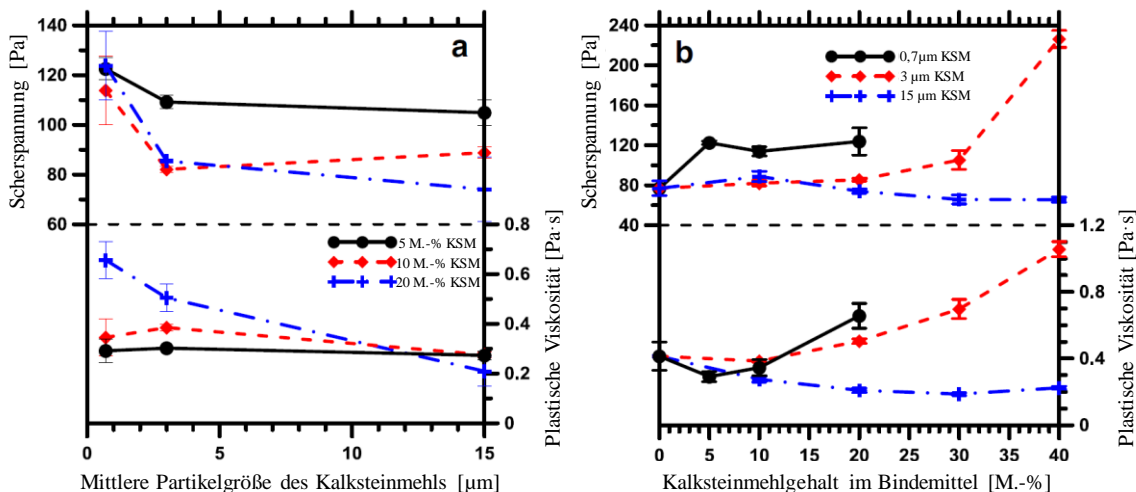


Abbildung 5-1 Einfluss der Partikelgröße und Gehalt des Kalksteinmehls auf die Scherspannung und die plastische Viskosität von Bindemittelleim bei einer Scherrate von bis zu  $100 \text{ s}^{-1}$  [233]

Durch eine sehr gut aufeinander abgestimmte Partikelgrößenverteilung des Zementklinkers und Kalksteinmehls, wie es bei einer gemeinsamer Mahlung der Fall ist, wird der Wasseranspruch verringert und das Wasserrückhaltevermögen des Zements erhöht [27; 234]. Daneben erfordert eine getrennte Mahlung einen höheren Wassergehalt als eine gemeinsame Mahlung, um eine vergleichbare Verarbeitbarkeit zu erreichen [234].

Die Viskosität von Betonzusammensetzungen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten und w/b-Werten ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Proske et al. [235] und Palm et al. [23] geben an, dass die Verarbeitbarkeit bis zu einer Viskosität von  $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  noch zufriedenstellend möglich ist. Diese wurde an Betonen mit bis zu 50 M.-% Kalksteinmehl noch ausreichend eingehalten [17; 132; 235].

Feinere Kalksteinmehle erhöhen dabei aufgrund der größeren Oberfläche und der verringerten Wasserfilmdicke auf den Kalksteinpartikeln den Wasseranspruch und verschlechtern dadurch die Verarbeitbarkeit [56; 134; 236]. Tonhaltige Bestandteile des Kalksteinmehls, die mit dem Methyleneblau-Wert beschrieben werden, können in der frischen Phase des Betons Wasser in ihre Zwischenschichten einlagern und so die Verarbeitbarkeit des Frischbetons senken. Auch hier kann mit einer geeigneten Wahl von Betonverflüssigern gegengesteuert werden [92; 237]. Die Erstarrungszeit wird dadurch jedoch nicht beeinflusst [92]. Auch eine Mischung verschieden feiner Kalksteinmehle kann die Verarbeitbarkeit verbessern. Aufgrund einer besseren Packungsdichte sowie der Reduktion des Wandeffekts und des Füllereffekts kann eine geringe Menge (< 5 M.-%) normalfeines Kalksteinmehl durch ultrafeines Kalksteinmehl ersetzt werden, wodurch die Verarbeitbarkeit signifikant verbessert wird [235]. Besonders feine Kalksteinmehle können im Bereich von sehr geringen  $w/z$ -Werten (< 0,25) aufgrund der deutlichen Erhöhung der Packungsdichte des Mehlkornsystems eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit bewirken [238].

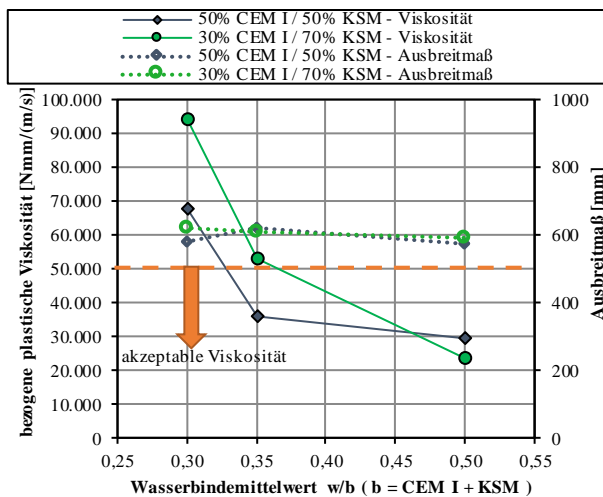


Abbildung 5-2 Viskosität von Betonen mit unterschiedlichen Bindemittelzusammensetzungen bei konstantem Ausbreitmaß [17]

Sowohl durch die karbonatischen Oberflächen, welche bevorzugt von CSH-Keimen besetzt werden, als auch durch die zusätzlich zur Verfügung stehende Oberfläche des Kalksteinmehls, führt eine Verwendung von Kalksteinmehl zum Beton zu einer beschleunigten Reaktivität des Zementklinkers und zur Bildung von CSH-Keimen sowie zu einer Verkürzung der Erstarrungszeit [64; 139; 236; 239]. Versuche von Thongsanitgarn et al. [236] zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Reduktion der Erstarrungszeit und der Mahlfeinheit des verwendeten Kalksteinmehls, während in der Arbeit von Adu-Amankwah et al. [240] nur eine geringe Reduktion der Erstarrungszeit bei feineren Kalksteinmehlen festzustellen war. Obwohl die Erstarrungszeit kürzer wird, ist sie immer noch ausreichend lang für die Verwendung dieser Bindemittelkompositionen in Baustellenbetonen [67].

Powers [241] zeigt bereits, dass eine höhere Oberfläche des Zements das Wasserrückhaltevermögen signifikant steigert und somit die Blutneigung verringert. Zusätzlich macht Powers den Vorschlag,

den Zement durch feinere Stoffe zu ersetzen, um die spezifische Oberfläche und damit das Wasserrückhaltevermögen zu erhöhen [241]. Diese Aussage bekräftigen auch Untersuchungen von Neto und Campiteli [62], bei denen Betone mit feineren Kalksteinmehlen ein größeres Wasserrückhaltevermögen aufwiesen als die Referenzbetone, was wiederum die Blutneigung reduziert und die Sedimentationsstabilität erhöht.

Dass die Mischzeit des Frischbetons ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenschaften von Betonen mit Kalksteinmehl besitzt, wird in den Untersuchungen von Vandanjon et al. [210] deutlich. Eine längere Mischzeit erhöht die Druckfestigkeit und die Dauerhaftigkeit von Betonen mit mineralischen Füllern, Kalksteinmehl miteingeschlossen. Die Versuchsergebnisse von Vandanjon et al. zeigten eine Steigerung der Druckfestigkeit von 26 auf 28 N/mm<sup>2</sup> durch eine Verlängerung der Mischzeit von 35 auf 55 Sekunden. Bei der Verwendung von Flugasche war die Auswirkung am deutlichsten. Demnach ist die Zeit, die der Beton in Bewegung ist auch relevant für die Dauerhaftigkeit und Druckfestigkeit des Betons. Die Erhaltung der Konsistenz über die Verarbeitungszeit hinweg bis zu 120 Minuten wird durch das Verwenden von kalksteinmehlreichen Bindemitteln nicht signifikant beeinflusst [242].

Im Allgemeinen kann zusammengefasst werden, dass die Verwendung von Kalksteinmehl als Zementsubstitution zwar die Erstarrungszeit von Betonen gleicher Druckfestigkeit verkürzt, jedoch nicht so signifikant, dass die Verarbeitbarkeit und Einbaubarkeit wesentlich beeinträchtigt wird. Durch das im Vergleich zum Referenzbeton plastisch-viskosere Verhalten verschlechtert sich zwar das Fließverhalten des Betons mit hohen Gehalten an Kalksteinmehl, kann aber durch die Verwendung von Betonverflüssigern in akzeptabler Größenordnung gehalten werden.

### 5.2.2 Verwendung von Betonverflüssigern

Bei einem konstanten Bindemittelleimgehalt im Beton führt die Verwendung von Kalksteinmehl als Bindemittelbestandteil, um die gleiche Betondruckfestigkeit sicherzustellen, zu einer entsprechenden Absenkung des Zement- und Wassergehalts und dadurch zu einer Verschlechterung der Verarbeitbarkeit. Daher wird durch die Verwendung von Kalksteinmehl der Bedarf an Betonverflüssigern maßgeblich erhöht. Dadurch kann aber eine bessere Verarbeitbarkeit bei einer geringeren Sedimentationsneigung erreicht und die Oberflächengüte des Festbetons durch den höheren Mehlgörgehalt verbessert werden [84]. Der Einsatz von Betonverflüssigern erhöht die Packungsdichte des Kornhaufwerks auch im Mehlgörgebereich und senkt die für eine gewünschte Verarbeitbarkeit erforderliche Wasserfilmdicke um die Partikel ab, wodurch auch die Druckfestigkeit gesteigert werden kann. Dies ist insbesondere bei ultrafeinen Kalkstein- oder anderen Gesteinsmehlen zu erkennen, da diese zur Agglomeration der feinen Partikel neigen [129] und die Scherspannung erhöhen, was durch Betonverflüssiger wieder verbessert werden kann. Bei gröbereren Füllern (>0,063 mm) ist dies nicht zu erkennen [129]. Bei gleichem  $w/z$ -Wert ist bei zunehmendem Kalksteinmehlgehalt eine Erhöhung des Bedarfs an Betonverflüssiger zu erkennen [207].



Marktübliche Betonverflüssiger besitzen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Veränderung der Verarbeitbarkeit von Betonen mit variierender Zusammensetzung. Für jede Kombination von Basiszement und Kalksteinmehl oder anderen mineralischen Füllern muss ein geeigneter Betonverflüssiger gefunden werden. Die am Markt verfügbaren Betonverflüssiger sowie andere Betonzusatzmittel ermöglichen dies. Derzeit sind mehrere unterschiedliche Arten von Betonverflüssigern auf dem Markt vorhanden, bei denen sich Polycarboxylatether-basierte Betonverflüssiger (PCE) bei kalksteinmehlhaltigen Betonen bewährt haben. Studien von Zhu und Gibbs [75] zeigen, dass die Verarbeitbarkeit, gemessen am Ausbreitmaß, in Abhängigkeit vom Typ des Betonverflüssigers zu- oder abnehmen kann. Glykollzusätze können als Opferstoffe die Absorption von Betonverflüssigern insbesondere in montmorillonitischen Tonen verringern [243]. Demzufolge sind PCE-basierte Betonverflüssiger bei der Verwendung von Kalksteinmehl effektiver als andere marktübliche Betonverflüssiger [134].

Der Bedarf an Betonverflüssigern ist wiederum abhängig vom Typ des Kalksteinmehls und weniger von der Mahlfineinheit [75]. Hierbei besitzt der Tongehalt des Kalksteinmehls einen großen Einfluss auf das verwendete Fließmittel, da dieses von den Tonmineralien absorbiert werden kann [243]. Durch die geringere Oberflächenladung von Kalksteinmehl wird die Adsorption und der Bedarf der PCE-Moleküle der Betonverflüssiger reduziert, der jedoch durch eine Absorption in die Zwischenschichten von Tonmineralien wieder erhöht werden kann [152]. Hierbei zeigte die Kristallstruktur [75] sowie der Tongehalt des Kalksteinmehls die größten Auswirkungen [23; 244]. Durch die Kombination von tonhaltigem Kalkstein und Betonverflüssiger kann es aufgrund von Wechselwirkungen zu einem erhöhten Maß an Luftporen kommen, was Palm et al. [23] jedoch nur für sehr grobe, tonhaltige Kalksteinmehle festgestellt haben.

### 5.2.3 Hydratationswärmeentwicklung

In massigen Bauteilen kann die Entstehung von Hydratationswärme während der exothermen chemischen Reaktion von Zement und reaktiven Betonzusatzstoffen mit Wasser zu thermischen Spannungen innerhalb des Bauteils führen. Insbesondere bei sehr dicken Bauteilen, wie z. B. Fundamentplatten und dicken Wänden mit einer kleinsten Abmessung von  $> 80$  cm können durch innere thermische Spannungen tiefe Risse im Beton entstehen. Aufgrund einer verringerten Dichtigkeit können sowohl die Tragfähigkeit als auch die Dauerhaftigkeit negativ beeinflusst werden [39; 81]. Für solche thermisch induzierten Zwangsspannungen werden häufig hohe Bewehrungsgrade der Betonbauteile erforderlich, um diese thermischen Spannungen aufzunehmen, die für den Gebrauchszustand des Bauwerks nur eine geringe statische Notwendigkeit besitzen. Daneben kann durch eine Substitution von Portlandzement durch Kompositzemente oder Betonzusatzstoffe eine Reduktion der entstehenden Hydratationswärme erreicht werden, da der Großteil der freigesetzten Wärme durch die Hydratationsreaktionen des Portlandzementklinkers entsteht. Hierfür werden in der Regel Zement mit hohem Hüttensandgehalten und Flugasche als reaktiver Betonzusatzstoff ver-

wendet, was jedoch keine effiziente Verwendung von reaktiven Zementhauptbestandteilen und Betonzusatzstoffen darstellt. Eine weitere ressourceneffiziente Möglichkeit besteht darin, den Anteil an reaktiven Bestandteilen des Bindemittels zu minimieren und einen Teil des Bindemittels durch inerte Betonzusatzstoffe wie Kalksteinmehl zu ersetzen.

Chen und Kwan [83] zeigten, dass eine Substitution von Zementleim durch Kalksteinmehl die Hydratationswärme deutlich senkt, in etwa um den Betrag der Volumensubstitution des Zementleims. Dagegen kann Kalksteinmehl aufgrund der höheren verfügbaren spezifischen Oberfläche zu einer Beschleunigung der Hydratation bereits im frühen Alter in Abhängigkeit von der Oberfläche des Gesteinsmehls führen und so die Hydratationswärmeentwicklung fördern [89]. Je mehr Kalksteinmehl im Bindemittel vorhanden ist und je feiner es ist, desto früher und stärker wird die Hydratation beschleunigt und die freigesetzte Wärmeenergie pro Zementmasse steigt [28; 87; 89; 245; 246]. Dies ist bei Kalksteinmehl im Vergleich zu Quarzmehl aufgrund der karbonatischen Oberfläche ausgeprägter [246].

Damit bestätigt sich die Aussage, dass zwar die absolute Hydratationswärme bei einer Substitution von Zementleim durch Kalksteinmehl pro  $\text{m}^3$  Beton sinkt [67], die Hydratationswärme pro Zementmasse bei gleichem  $w/z$ -Wert jedoch konstant bleibt oder sogar steigen kann [83]. Wird jedoch die Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl ersetzt, dann kann die Hydratationswärme des Betons höher als die des Referenzbetons liegen. In Kombination mit Zementen mit geringer Hydratationswärmeentwicklung, mit sogenannten LH-Zementen, kann durch die Substitution des Zements durch Kalksteinmehl die Hydratationswärmeentwicklung weiter gesenkt werden. Das führt nicht nur zu einer effizienteren Verwendung von reaktiven Bindemittelbestandteilen, sondern kann auch Bauteilabmessungen und den erforderlichen Bewehrungsgrad reduzieren.

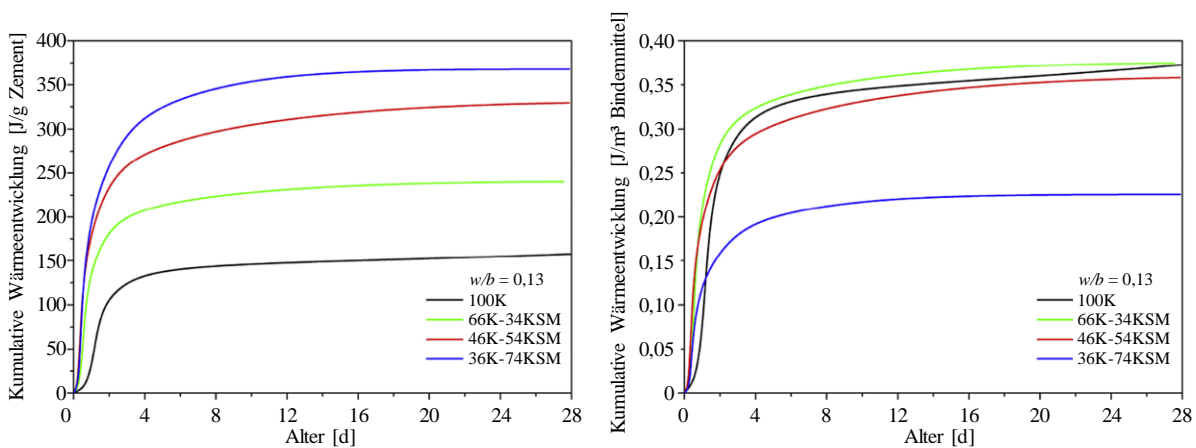


Abbildung 5-3 Kumulative Wärmeentwicklung von hochfesten Betonen in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt und vom Alter aus [158] bezogen auf die Zementmasse (links) und auf das gesamte Bindemittel (rechts)

Powers [216] zeigte bereits 1935, dass das chemische Schwinden mit der abgegebenen Hydratationswärme mit dem Faktor  $80,8 \text{ (J/g)/(g Wasser pro 100 g Zement)}$  zusammenhängt. Demzufolge kann bei den geringeren chemischen Schwindmaßen aus Kapitel 4.6.2 auch eine geringere Hydratationswärmeentstehung angenommen werden.

Die Rate der Hydratation des Zements ist in Abbildung 5-4 dargestellt. Dort wird deutlich, dass Kalksteinmehl vor allem die frühe Hydratation anregt und zu einer erhöhten Wärmeentwicklung pro Zementmasse im noch jungen Beton führt. Dieser erste Peak verschiebt sich in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt in diesem Fall von 14 auf 8 Stunden nach Wasserzugabe [158; 240; 246]. Außerdem wird durch die Beschleunigung der Hydratation die Ruhephase (dormante Periode) nach etwa 2 Stunden nach Wasserzugabe verkürzt [246].

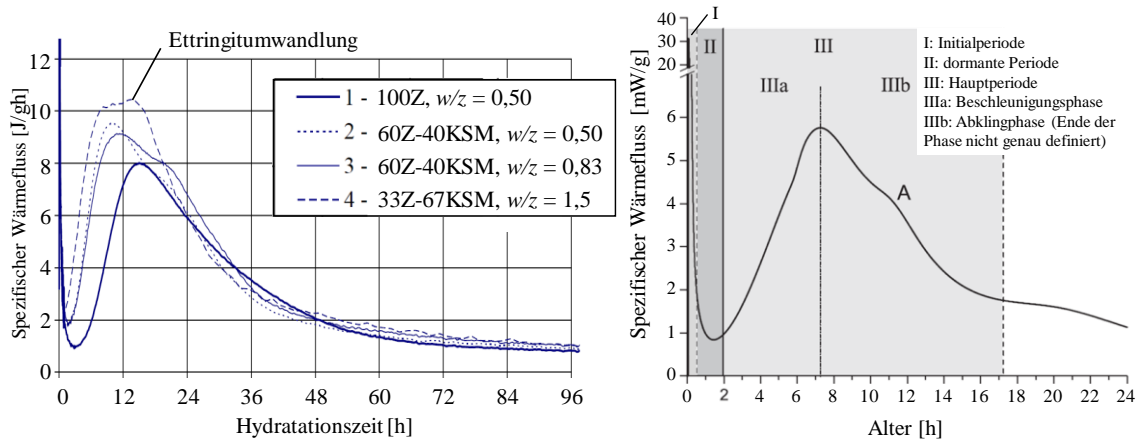


Abbildung 5-4 Hydratationsrate von Bindemittelsteinen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten (links) [246] und Einteilung der Zementhydratation in unterschiedliche Phasen (rechts) [247]

Der zweite Peak ist verbunden mit der Umwandlung von Ettringit in Monosulfat, die durch die Anwesenheit von Kalksteinmehl verstärkt wird. Bei feineren Zementen geschieht diese Umwandlung früher und überlagert sich mit dem ersten Peak [246].

#### 5.2.4 Nachbehandlung

Damit der Zement im Beton eine ausreichende Festigkeit und Dauerhaftigkeit erreicht, muss dieser nach DIN EN 13670/ DIN 1045-3 ausreichend nachbehandelt werden. Bei der Nachbehandlung wird der noch junge Beton vor äußeren Einflüssen wie Auswaschung, Austrocknung, starken Temperaturgefällen sowie Erschütterungen geschützt. Der Einfluss der Nachbehandlungsdauer und -art (Zeitpunkt der Prüfung, Luftfeuchtigkeit) auf Betone mit Kalksteinmehl unterscheidet sich bei Frostversuchen nicht signifikant von denen mit ausschließlich Portlandzement [65]. Auch Hainer [162] zeigte auf, dass der Einfluss der Nachbehandlung auf kalksteinmehreiche Betone in Bezug auf die Druckfestigkeit und die Karbonatisierungstiefe vernachlässigbar ist. Allerdings sollte, wie auch bei Betonen mit dem Basiszement, immer eine ausreichende Nachbehandlung des Betons erfolgen, um dessen maximale Leistungsfähigkeit zu erreichen. Auch Hainer beschreibt in seiner Dissertation, dass der Einfluss der Nachbehandlung auf Betone mit Kalksteinmehl ähnlich ist wie auf den Referenzbeton mit dem Basiszement bei gleicher Druckfestigkeit. Auch in Bezug auf die Karbonatisierung ist ein vergleichbares Verhalten anzunehmen, obwohl hier kein Referenzbeton mit dem Basiszement beschrieben wurde, jedoch ein anderer Beton gleicher Druckfestigkeit mit einem anderen Portlandzement [162].

### 5.3 Mechanische Eigenschaften

#### 5.3.1 Druckfestigkeit

Die mechanischen Eigenschaften des Betons sichern dem Bauwerk seine Standsicherheit bei externer Belastung infolge von Lasten und Kräften. Die ausreichende Druckfestigkeit von Mörtel und Beton ist die statische Anforderung, die Beton neben seiner Dauerhaftigkeit im Laufe des Bauteillebens erfüllen muss. Die Betondruckfestigkeit ist dabei maßgeblich von der Betonrezeptur, genauer gesagt vom  $w/z$ -Wert, der Art und dem Gehalt der Gesteinskörnung, der Zementklasse sowie von der Verwendung von Betonzusatzstoffen abhängig. Bei gleichbleibender Gesteinskörnung kann die Druckfestigkeit einfach über mechanische Modelle sowie empirisch hergeleitete Gleichungen bestimmt werden. Ein einfacher, inzwischen auch normativ verankerter Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und  $w/z$ -Wert wurde mit den Kurven nach Walz [190] eingeführt.

Durch die Zugabe von Betonzusatzstoffen verändert sich der äquivalente  $w/z$ -Wert durch Anrechnung dieser auf den Zementgehalt bei konstantem Gehalt an Wasser. Auch bei der Zugabe von Kalksteinmehl verändert sich der Wassergehalt im Beton, bezogen auf das Bindemittel. Portlandkalksteinzemente nach DIN EN 197-1 sind bereits seit mehreren Jahrzehnten im Einsatz. Dabei wird das Kalksteinmehl auf den Zementgehalt angerechnet und bei der Bestimmung des  $w/z$ -Wertes berücksichtigt. Auf das Verhalten von Portlandkalksteinzementen soll hier ausdrücklich nicht eingegangen werden, da diese z. T. andere Eigenschaften aufweisen als Betone, denen Kalksteinmehl zusätzlich zum Zement zugegeben wurde. Ihre Eignung wurde bereits als gleichwertig zu CEM I derselben Zementdruckfestigkeitsklasse bestätigt [41; 49; 65]. Bei einer direkten Substitution von Zement durch Kalksteinmehl reduziert sich bei gleichem Wassergehalt die Druckfestigkeit aufgrund des Verdünnungseffekts [236] (siehe Kapitel 2.6.2.4).

Nach Powers und Brownyard [163] ist die Hydratation eine volumenausfüllende Reaktion, die bei geringen  $w/z$ -Werten nicht von den Hydratationsprodukten selbst, sondern vom verfügbaren Platz abhängig ist [150; 163; 248]. Während bei einer in Folie gelagerten Probe bis unterhalb eines  $w/z = 0,42$  der Zement den gesamten Porenraum mit Hydratationsprodukten füllen kann, kann bei externer Feuchtezugabe (Wasserlagerung) bis  $w/z = 0,36$  mithilfe des zusätzlich verfügbaren Wassers der gesamte Porenraum mit Hydratationsprodukten gefüllt werden. Auch Sprung und Siebel [27] geben an, dass die Druckfestigkeit nach 28 Tagen maßgeblich vom Hydratationsgrad und von der Masse des Zements im Beton abhängig ist. Demnach kann bei geringeren  $w/z$ -Werten unhydratisierter Zement einfach durch inertes Kalksteinmehl ausgetauscht werden, ohne die Leistungsfähigkeit zu mindern [150].

In den Betonen von Ellerbrock et al. [63] konnten 5–10 M.-% des Zements durch Kalksteinmehl, in Abhängigkeit von der Mahlfineinheit des Kalksteinmehls, ersetzt werden, ohne die Druckfestigkeit der Betone negativ zu beeinträchtigen. Darüber hinaus kam es durch den Verdünnungseffekt zu einer Verringerung der Druckfestigkeit. Ramezaniapour et al. [230] konnte bis zu 10 M.-% Kalksteinmehl substituieren, ohne einen Druckfestigkeitsverlust zu beobachten, jedoch nur bei geringen

$w/b$ -Werten von 0,37. Bei  $w/b = 0,55$  war sofort ein Druckfestigkeitsverlust bei der direkten Substitution von Zement durch Kalksteinmehl ersichtlich. Untersuchungen von Elgalhud et al. [167] zeigen, dass etwa 15 M.-% des Zements durch Kalksteinmehl substituiert werden kann ohne signifikanten Verlust der Druckfestigkeit. Die Druckfestigkeiten der Betone von Soroka und Stern [141] nahmen auch erst bei einer Zementsubstitution von 10 M.-% durch Kalksteinmehl ab. Dies zeigen auch Untersuchungen von Moon et al. [249] an seinen Betonen, jedoch unabhängig von der Mahlfineinheit des Kalksteinmehls. Hierbei wird das Kalksteinmehl jedoch auf den Zementgehalt voll angerechnet.

Wird das Kalksteinmehl allerdings zu dem Zement additiv hinzugegeben, oder als Sand- bzw. Zementleimersatz verwendet, wird es bei der Bestimmung des  $w/z$ -Wertes nicht berücksichtigt. Abbildung 5-5 verdeutlicht, dass bei gleichem  $w/z$ -Wert und einer Verwendung von Kalksteinmehl im Bindemittel eine positive Beeinflussung der Betondruckfestigkeit zu beobachten ist.

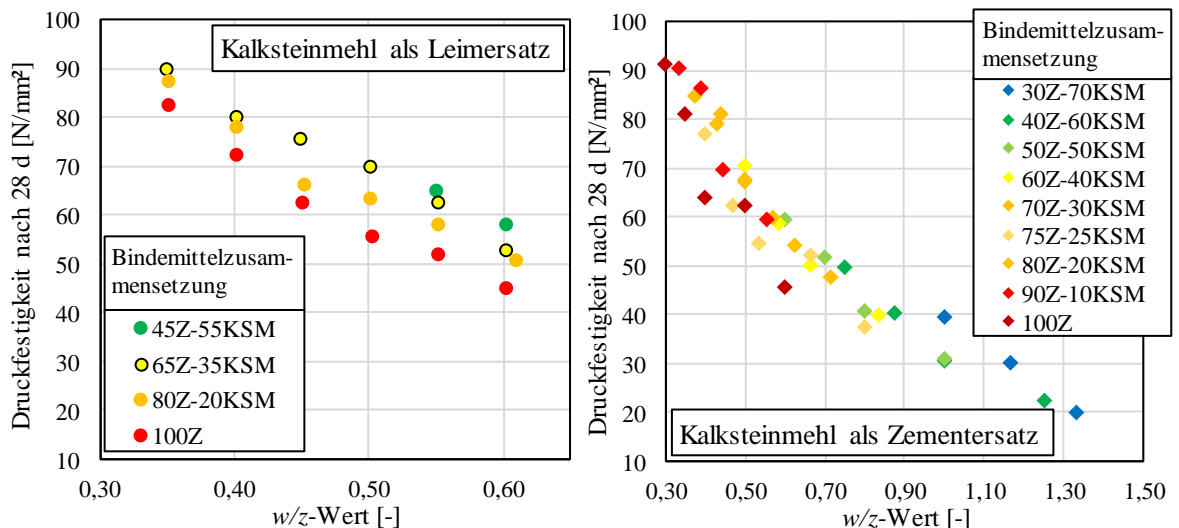


Abbildung 5-5 Zusammenhang von Druckfestigkeit von Betonen mit konstantem Leimgehalt und  $w/z$ -Wert bei verschiedenen Kalksteinmehlzusammensetzungen als Leimersatz (links) [84] und als Zementersatz (rechts) [162]

Es wird deutlich sichtbar, dass mit steigendem Kalksteinmehlgehalt, bei gleichem  $w/z$ -Wert, die Druckfestigkeit des Betons steigt. Palm et al. [23] führen dies auf den geringeren absoluten Wassergehalt im Beton zurück. Auch Nikbin et al. [68] zeigen in ihren Versuchen, dass die Druckfestigkeit von Betonen, bei denen ein Teil des Sandes durch Kalksteinmehl ersetzt wurde, in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt steigt. Wird das Kalksteinmehl nicht wie bei Elgalhud et al. [167], Moon et al. [249], Ramezaniapour et al. [230] und Soroka und Stern [141] zum Zementgehalt gezählt, sondern dem Beton hinzugefügt, dann zeigen sich überall deutliche Steigerungen der Druckfestigkeit durch das Kalksteinmehl bei konstantem  $w/z$ -Wert.

Li et al. [250] zeigten in ihren Untersuchungen, dass bei niederfesten Zementen der Zementfestigkeitsklasse 32,5 der Kalksteinmehlanteil im Bindemittel maximal 30 M.-% betragen darf, bevor die Druckfestigkeit beeinträchtigt wird. Die Dauerhaftigkeit korreliert dabei nicht mit der Druckfestigkeit. Bei Zementen höherer Druckfestigkeitsklassen zeigte sich eine solche Beeinträchtigung nicht. Die Betone von Li et al. [84] mit bis zu 12 Vol.-% Sandersatz durch Kalksteinmehl (60 M.-% des

Bindemittels) erreichten eine dauerhafte Erhöhung der Druckfestigkeit in Abhängig vom Kalksteinmehlgehalt.

Um den schlechteren Frischbetoneigenschaften von Betonen mit sehr feinen Kalksteinmehlen aufgrund der höheren wasseradsorbierenden Oberfläche entgegenzuwirken und um eine Agglomeratbildung der Partikel zu reduzieren, werden Betonverflüssiger eingesetzt. Durch die Auflösung der Partikelagglomerate und die dadurch bessere Verteilung der Partikel werden höhere Druckfestigkeiten, insbesondere im jungen Alter des Betons, erreicht. Dabei ist zu beachten, dass Betonverflüssiger generell eine Verzögerung der Hydratation des Portlandzementklinkers bewirken können, die den oben genannten Effekten entgegenwirkt [251].

Auch die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls kann dabei eine Rolle spielen [114]. Siebel und Sprung [65] hingegen fanden in ihren Untersuchungen an im Labor gemischten Bindemittelkombinationen aus Portlandzement und Kalksteinmehl heraus, dass die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls keinen nennenswerten Einfluss auf die Druckfestigkeit nach 28 Tagen ausübt. Dies wird durch die Versuchsergebnisse von Bonavetti et al. [51], Thongsanitgarn et al. [236] und Tsivilis et al. [56] bestätigt. Untersuchungen von Lawrence et al. [252] zeigen hingegen, dass der Einfluss der Mahlfeinheit des Kalksteinmehls mit steigender Mahlfeinheit des Basiszements abnimmt. Sehr feine Quarzmehle konnten im Vergleich zu normalfeinen Quarzmehlen bei geringen Zementgehalten eine Steigerung der Druckfestigkeit nach 28 Tagen herbeiführen, was neben dem Füllereffekt auch auf eine Verbesserung der Kontaktzone zurückzuführen ist [103]. Auch der absolute Wassergehalt besitzt einen Einfluss auf die Einwirkungen des Kalksteinmehls. Insbesondere bei niedrigen  $w/z$ -Werten wirkt das Kalksteinmehl deutlich festigkeitssteigernd als bei hohen  $w/z$ -Werten [68].

In einer umfassenden Studie zum Einfluss der Mahlfeinheit bei gemeinsamer Mahlung von Zementklinker und Kalksteinmehl zeigte Tsivilis et al. [56], dass die Endfestigkeit maßgeblich vom Kalksteinmehlgehalt beeinflusst wird, während die Frühfestigkeit von der Mahlfeinheit des Bindemittels und des Kalksteinmehls abhängt. Dabei sollte das Kalksteinmehl stets mindestens zementfein oder feiner als der Basiszement gemahlen werden [32; 58; 144]. Gröberes Kalksteinmehl verändert die Druckfestigkeit des Betons nahezu kaum und kann daher bei gleicher Druckfestigkeit zu einem Dauerhaftigkeitsverlust führen [96; 101; 104]. Bei Portlandkalksteinzementen, die in der Regel bei der Herstellung gemeinsam vermahlen werden, führt eine größere Gesamtfeinheit des Bindemittels zu höheren Druckfestigkeiten aufgrund des gesteigerten Hydratationsgrades des feiner aufgemahlten Portlandzementklinkers, wie in Abbildung 5-6 zu sehen ist [56]. Durch den Verdünnungseffekt des Kalksteinmehls im Zement bei konstantem  $w/z$ -Wert steigt der  $w/PZK$ -Wert, wodurch die Druckfestigkeit der Portlandkalksteinzemente reduziert wird. Dies kann nur in geringem Maße durch feinere Portlandzementklinker im Portlandkalksteinzement ausgeglichen werden.

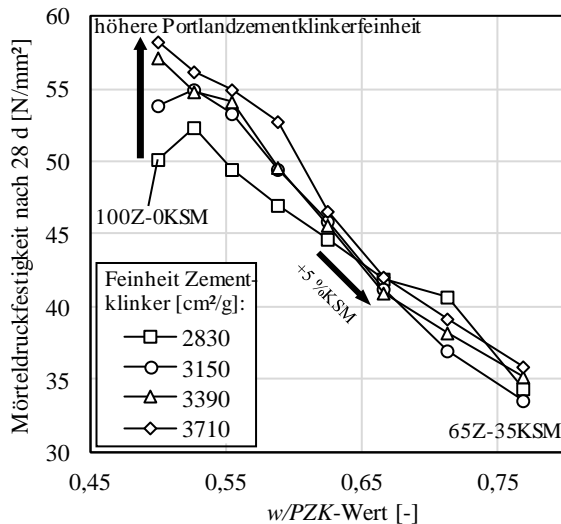


Abbildung 5-6 Abhängigkeit der Druckfestigkeit von Portlandkalksteinzementen bei  $w/z = 0,50$  vom  $w/PZK$ -Wert bei unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten und Portlandzementklinkermahlfeinheiten mit Daten aus [56] (Datenpunkte stellen jeweils eine Erhöhung des Kalksteinmehlgehalts im Bindemittel um 5 M.-% dar)

Dies wird auch durch die spezifische Oberfläche des Zements bedingt, da dieser bei gemeinsamer Mahlung ebenfalls feiner gemahlen wird. Ein solches Verhalten kann auch bei getrennter Mahlung erreicht werden, wenn die Mahlfeinheit des Zements und des Kalksteinmehls aufeinander abgestimmt werden.

### Frühfestigkeit

Bei Versuchen, die die Druckfestigkeit von Betonen mit Kalksteinmehlen nach 28 Tagen zum Ziel hatten, wurde gezeigt, dass die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls mit steigender Mahlfeinheit des Zements einen geringer werdenden Einfluss besitzt. Die Frühfestigkeit nach 7 Tagen und besonders die Druckfestigkeit nach  $< 2$  Tagen ist maßgeblich von der Mahlfeinheit des Kalksteinmehls abhängig. Der Grund dafür ist die für die Keimbildung der CSH-Phasen zur Verfügung stehende größere Oberfläche. Die Hydratationsrate der CSH-Phasen wird zwar nicht gesteigert, dennoch ist die Anzahl der wachsenden CSH-Keime bei größeren zur Verfügung stehenden Oberflächen stark erhöht. In Abbildung 5-7 wird jedoch deutlich, dass das Verhältnis von Frühfestigkeit zu der Druckfestigkeit nach 28 Tagen davon nicht signifikant beeinflusst wird, je nach Betonzusammensetzung sogar erhöht wird. Zwar ist die Frühfestigkeit stark von dem durch die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls bedingten Keimbildungseffekt abhängig, allerdings steigt dadurch auch die Endfestigkeit der Mörtelproben von Lawrence et al. [252]. Das Verhältnis der Früh- zur Endfestigkeit ändert sich jedoch mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt und mit der Mahlfeinheit des Kalksteinmehls. Bei weiteren Versuchen mit einem feineren Zement zeigte sich, dass die Endfestigkeit durch zementfeine und ultrafeine Kalksteinmehle nur geringfügig gesteigert werden konnte, dafür aber die Frühfestigkeit deutlich anstieg. Dadurch stieg auch das Verhältnis der Druckfestigkeiten nach einem und 28 Tagen in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit an. Neufert et al. [17] fanden bei ihren Versuchen auch eine kleine Steigerung der Frühfestigkeit nach einem Tag bei vergleichbaren Druckfestigkei-

ten nach 28 Tagen. Livesey [25] und van Khanh [67] fanden einen solchen Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit nach zwei und 28 Tagen. Auch andere Untersuchungen zeigen deutlich, dass bei gleicher Druckfestigkeit nach 28 Tagen die Druckfestigkeit im jungen Alter < 2 Tage durch Kalksteinmehlanteile im Bindemittel sichtbar, teilweise auch stark erhöht wird [64; 72; 138; 141; 147; 252]. Damit ist das Verhalten von feinen Kalksteinmehlen vergleichbar mit dem von Quarzmehl oder reaktiver Flugasche in jungem Alter [138]. Die Mahlfeinheit spielt dabei eine entscheidende Rolle. Je mahlfeiner das Kalksteinmehl ist, desto höher ist die Frühfestigkeit [27; 56; 236].

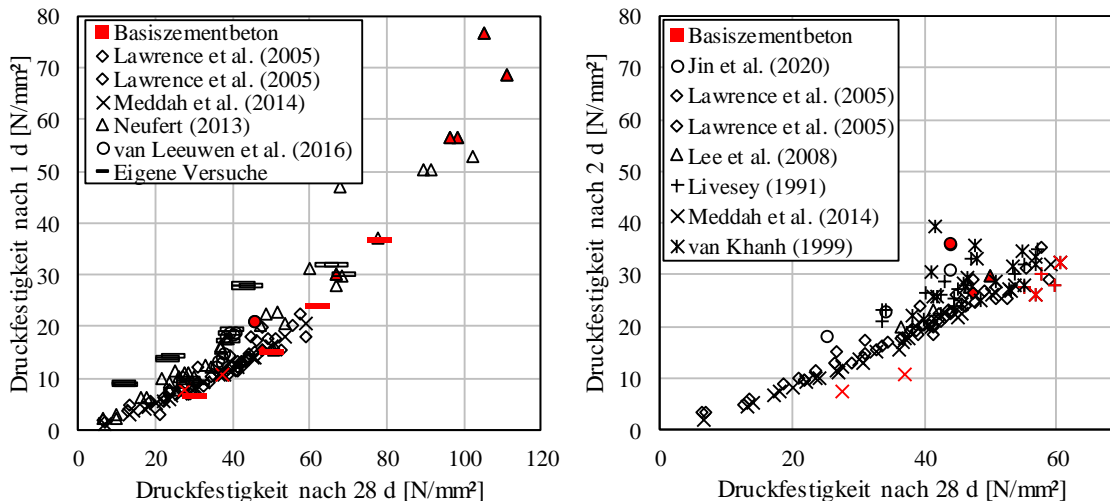


Abbildung 5-7 Darstellung der Druckfestigkeit nach einem Tag (links) und nach zwei Tagen (rechts) im Vergleich mit der Druckfestigkeit nach 28 Tagen mit Daten aus [17; 67; 96; 180; 252–255] sowie Kapitel 4.5.1

Dabei muss das Kalksteinmehl jedoch immer mindestens zementfein sein, sonst kann es den entgegengesetzten Effekt bewirken [25; 144; 252]. Das Verhältnis von Früh- zur Endfestigkeit nimmt allerdings mit steigendem  $w/z$ -Wert ab [17; 43].

Im Vergleich zu anderen mineralischen Füllern zeigten kalkhaltige Gesteinsmehle auch bei der Bestimmung der Frühfestigkeit die besten Eigenschaften, da der Keimbildungseffekt auf der  $\text{Ca}^{2+}$ -reichen Oberfläche des Kalksteinmehls begünstigt wird [141].

### Nacherhärtung

Das langzeitliche Verhalten von Betonen mit Kalksteinmehl wurde bislang nur selten untersucht. In Abbildung 5-8 sind die Druckfestigkeiten im Alter von einem Jahr über die Druckfestigkeit nach 28 Tagen aus [67; 252; 255] aufgetragen. Dies zeigt ein vergleichbares Verhalten der Nacherhärtung von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl mit bis zu 45 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel. Auch Voglis et al. [64] kamen nach einer Erhärtungszeit von 360 Tagen auf vergleichbare Ergebnisse. Versuche von Reschke [73] zeigten nur eine insignifikante Nacherhärtung über 28 Tage hinaus. Wang et al. [173] zeigten auf, dass die Druckfestigkeitsentwicklung bei kalksteinmehlhaltigen Betonen nach einem Jahr bereits abgeschlossen ist, während sie bei dem Referenzbeton aufgrund der Nacherhärtung des verwendeten groben Zements weiter ansteigt. In Abbildung 5-9 ist zu sehen, dass der Gehalt an Kalksteinmehl im Beton keine signifikante Nacherhärtung hervorruft. Ryou et al. [256] zeigten auf, dass gröbere Kalksteinmehle zwar eine geringere Frühfestigkeit aufweisen,



jedoch nach 12 Monaten eine höhere Nacherhärtung als feinere Kalksteinmehle bewirken. Die Endfestigkeit nach 12 Monaten ist damit nicht wie die Frühfestigkeit von der Kalksteinmehlfineinheit beeinflusst. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Betone mit Kalksteinmehl bei zunehmendem Betonalter nur geringe Überfestigkeiten entwickeln. Eine baupraktische Relevanz besitzt die Nacherhärtung jedoch nicht.

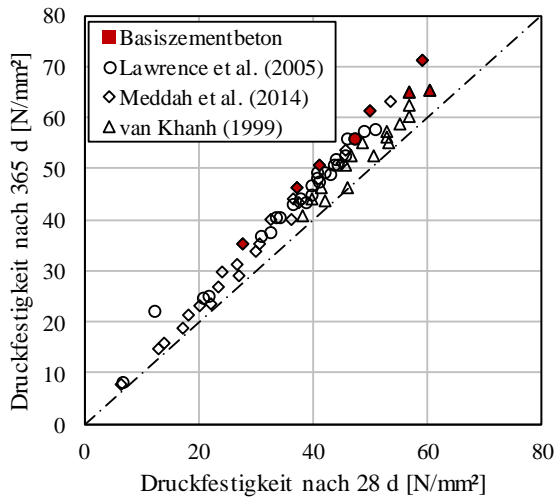


Abbildung 5-8 Vergleich der Druckfestigkeit nach 28 und nach 365 Tagen an Betonen mit bis zu 45 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel mit Daten aus [67; 252; 255]

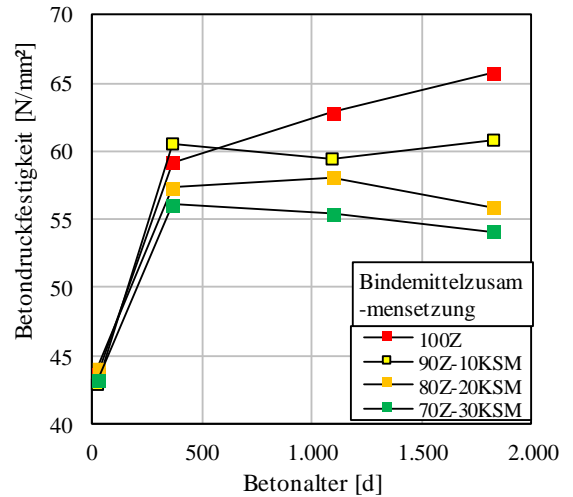


Abbildung 5-9 Druckfestigkeitsentwicklung von Betonen mit einem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel von bis zu 45 M.-% über bis zu 5 Jahre aus [173] (vergleichbare Betondruckfestigkeit nach 28 Tagen von 43 MPa)

### Einfluss der Mineralogie von Kalksteinmehl

In Kapitel 2.5 wurde bereits gezeigt, dass Kalksteinmehl in der Natur niemals in reiner Form als Calcit vorkommt und vorwiegend tonhaltige sowie kohlenstoffhaltige Verunreinigungen und auch andere Minerale wie Quarz, Feldspat oder Dolomit enthalten kann. Sprung und Siebel [27; 65] zeigten bereits 1991 zur Einführung der DIN EN 197-1 auf, welche Eigenschaften Kalksteinmehl aufweisen muss, damit es als Zementhauptbestandteil eingesetzt werden kann. Dabei wurde deutlich, dass die Zusammensetzung des Kalksteinmehls, insbesondere die Kenngrößen des Tongehalts (MB-Wert) [92], des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) und des Reinheitsgrades (Calcitgehalt) keine nennenswerten Auswirkungen auf die Druckfestigkeit haben [27]. Die Ergebnisse der in Relation zum Basiszement untersuchten Betone mit 32 unterschiedlichen Kalksteinmehlen von Sprung und Siebel [27] sowie die Ergebnisse der Untersuchung von 48 weiteren Kalksteinmehlen von Rezvani [53], Dietrich et al. [114] und Bolte [101] sind in Abbildung 5-10 aufgetragen und zeigen sehr deutlich, dass die Zusammensetzung des Kalksteinmehls keine signifikante Auswirkung auf die Druckfestigkeit besitzt.

Dabei wurden auch Kalksteinmehle untersucht, die außerhalb der normativen Grenzen liegen. Die unterschiedlichen bezogenen Druckfestigkeiten kalksteinmehlhaltiger Betone, bezogen auf den Basiszementbeton, ergeben sich aus den Kalksteinmehlgehalten der im Labor gemischten

Portlandkalksteinzemente der unterschiedlichen Versuchsreihen, der bei Sprung und Siebel 15 M.-%, bei Dietrich et al. 30 M.-%, bei Bolte 34 M.-% und bei Rezvani 50 M.-% vom Bindemittel, bei gleichem  $w/b$ -Wert, betrug.

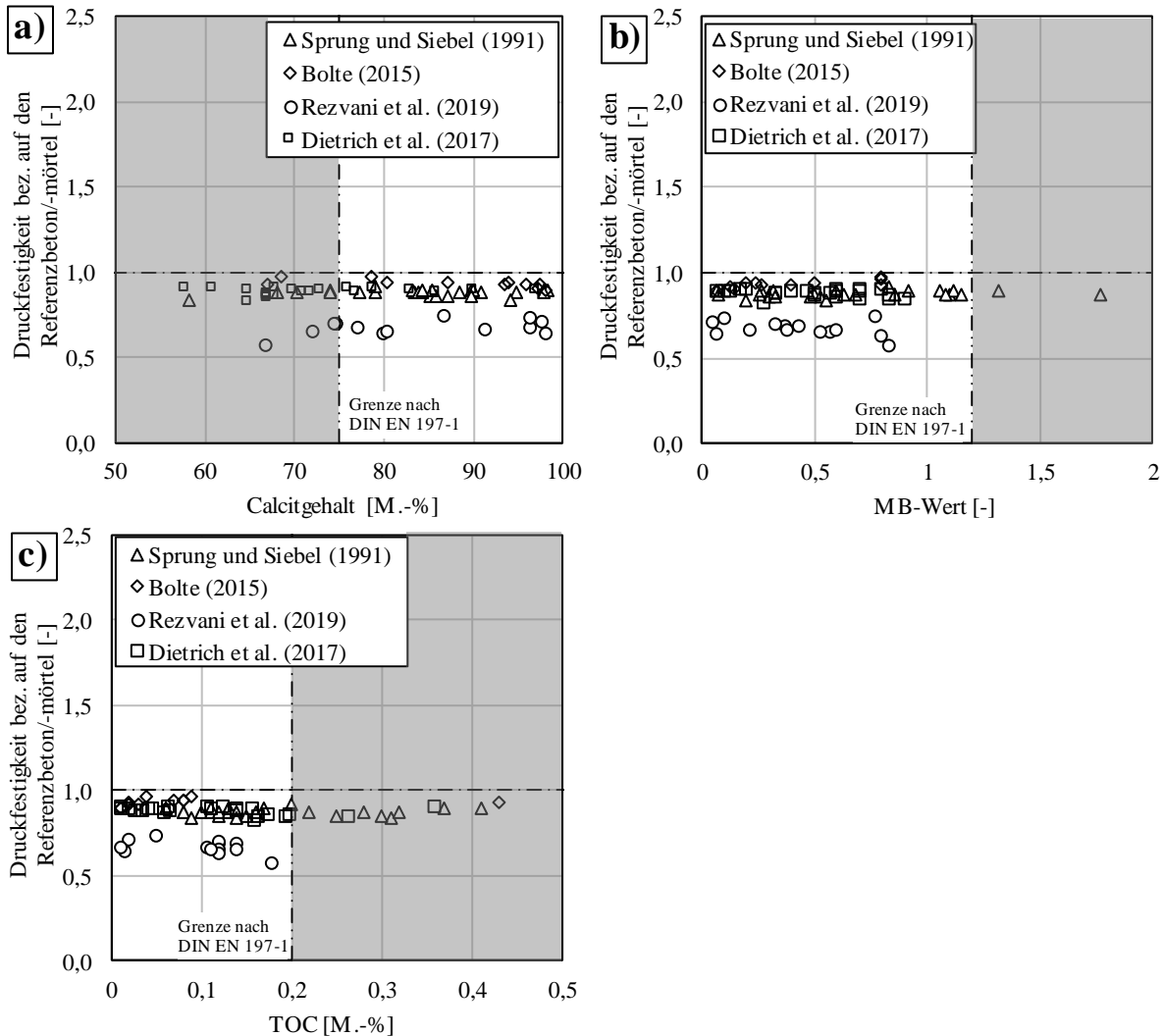


Abbildung 5-10 Einfluss a) des Calcitgehaltes, b) des MB-Wertes und c) des TOC-Wertes auf die Druckfestigkeit in Bezug auf den Referenzbeton mit dem Basiszement bei gleichem  $w/b$ -Wert mit Werten aus [27; 101; 114; 257]

Penttala und Komonen [103] zeigten in ihren Versuchen, dass vergleichbar zum Kalksteinmehl auch feine Quarzmehle im Vergleich zu normalfeinen Quarzmehlen bei geringen Zementgehalten eine Steigerung der Druckfestigkeit herbeiführen konnten, was neben dem Füllereffekt auch auf eine Verbesserung der Kontaktzone zurückzuführen ist.

### 5.3.2 Zugfestigkeit

Für viele bemessungsrelevante Eigenschaften von Betonbauteilen ist neben der Druckfestigkeit des Betons auch dessen Zugfestigkeit entscheidend. Besonders im Hinblick auf die Rissbildung sowie auf die Verbundwirkung von Beton und Bewehrungsstahl im Bauteil ist die Zugfestigkeit relevant. Bei Betonen ist die Zugfestigkeit stark mit der Druckfestigkeit  $f_c$  gekoppelt und beträgt etwa 1/10

der Betondruckfestigkeit [96]. Die Zugfestigkeit des Betons kann direkt als zentrische Zugfestigkeit  $f_{ct}$  oder indirekt über die Biegezugfestigkeit  $f_{ct,fl}$  oder Spaltzugprüfung  $f_{ct,sp}$  ermittelt werden. Die Zusammenhänge zwischen Biegezug-, Spaltzug- und zentrischer Zugfestigkeit sind in Gl. 5-1 dargestellt [80].

$$\text{Spaltzugfestigkeit } f_{ct,sp} = 1/8 \text{ bis } 1/15 \cdot f_c$$

$$\text{Biegezugfestigkeit } f_{ct,fl} = 1,7 \cdot f_{ct,sp} \quad \text{Gl. 5-1}$$

$$\text{Zugfestigkeit } f_{ct} = 0,9 \cdot f_{ct,sp}$$

In Abbildung 5-11 sind die Zugfestigkeit sowie die Druckfestigkeit von Betonen unterschiedlicher Herkunft aufgetragen. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Zugfestigkeit im Allgemeinen abhängig von der jeweiligen Druckfestigkeit ist, egal ob Zement oder Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl ersetzt wurde [68]. Einige Forschungen kamen zu dem Ergebnis, dass die Zugfestigkeit von Betonen, die Kalksteinmehl enthalten, geringfügig höher lag als bei den Referenzbetonen bei gleicher Druckfestigkeit [84; 180].

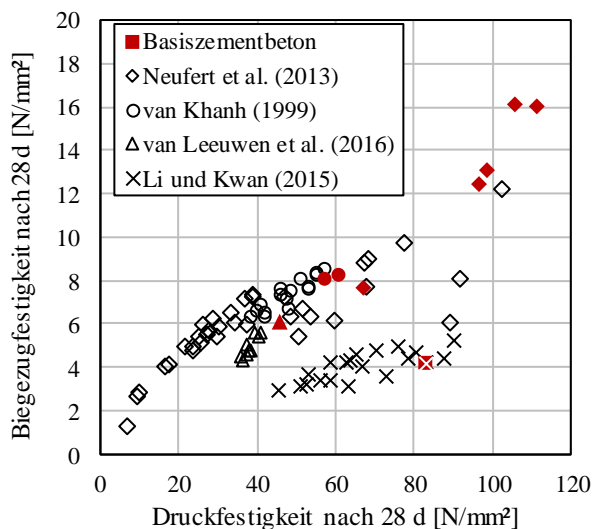


Abbildung 5-11 Vergleich von Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit von unterschiedlichen Betonen aus [17; 67; 84; 96]

Dies kann an der größeren, dem Zement für die Hydratation zur Verfügung stehenden Oberfläche liegen, sodass sowohl die Kontaktzone zwischen Gesteinskorn und Bindemittelstein durch die physikalischen Effekte des Kalksteinmehls deutlich dichter ist als auch die Kontaktzone selbst nicht so stark ausgebildet ist.

Ähnlich wie die Druckfestigkeit nimmt die Zugfestigkeit bei dem Beton mit dem Basiszement im Laufe des Betonalters aufgrund der Nacherhärtungsmöglichkeiten zu, während sie bei Betonen mit Kalksteinmehl aufgrund des früher erreichten maximalen Hydratationsgrades bereits nach einem Jahr stagniert [173].

### 5.3.3 Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul eines Materials ist der Verhältniswert zwischen der aufgetragenen Spannung und der daraus resultierenden Dehnung in Kraftrichtung im elastischen Bereich eines Materials unter Druck oder Zug, der sich bei Spannungsabnahme wieder zurückverformt. Für Beton sind die Elastizitätsmoduln für Zug und Druck näherungsweise gleich. Gemäß DIN EN 1992-1-1 soll in Abhängigkeit von der verwendeten Gesteinskörnung der Berechnungswert für den Elastizitätsmodul des Betons um 20 % erhöht werden, wenn eine besonders harte und steife Gesteinskörnung, z. B. Basalt, verwendet wird. Bei weicheren Gesteinskörnungen, wie z. B. Sandstein, ist hierbei der berechnete Elastizitätsmodul um 30 % abzumindern.

Powers hat bereits 1961 ein empirisches Modell zur Vorhersage des Elastizitätsmoduls (auch E-Modul genannt) von Zementstein in Abhängigkeit von der Porosität vorgestellt [258]. Dieses Modell wurde von Helmuth und Turk [258] probabilistisch belegt mit einer Auftretenswahrscheinlichkeit von Poren in einem vereinfachten Stapel von Zementsteinstäben, bestehend aus Poren ( $\varphi$ ,  $E = 0$ ) und Hydratationsprodukten ( $H$ ;  $H \neq 0$ ) [258]. Dabei ist der Elastizitätsmodul einer Kombination aus Hydratationsprodukten und Poren in Querrichtung vereinfacht  $E_{hcp} = E_H \cdot (1 - \varphi)$ . Mit einer Wahrscheinlichkeit von  $(1 - \varphi)^2$  berührt in der nächsten Scheibe, bestehend aus nebeneinanderliegenden Stäben, ein Hydratationsprodukt ebenfalls ein Hydratationsprodukt, woraus Powers Gleichung für den Elastizitätsmodul von Bindemittelstein  $E_{hcp}$  abgeleitet werden kann:

$$E_{hcp} = E_H \cdot (1 - \varphi)^3 \quad \text{Gl. 5-2}$$

Damit ist der Elastizitätsmodul ausschließlich abhängig von dem Elastizitätsmodul der reinen Hydratationsprodukte und der Porosität. Auch wurden Modelle zur Beschreibung des Elastizitätsmoduls in Bezug auf den  $w/z$ -Wert entwickelt, von dem auch die Porosität abhängig ist [259]. Die Porosität von Beton ist dabei sehr aufwändig zu bestimmen, was einen praktischen Einsatz nicht sinnvoll macht. Ein solcher Vergleich mit Versuchsdaten aus Kapitel 4.5.2 ist in Abbildung 5-12 dargestellt. Hier ist ein Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul von Beton und  $(1 - \varphi)^3$  auf Basis der gemessenen Porosität des Bindemittelsteins  $\varphi$  zu sehen, was auch in den Untersuchungen von Souza deutlich wird [260]. Auch ist der Elastizitätsmodul von der Luftfeuchtigkeit der Umgebung bzw. der relativen Feuchte im inneren des Betons abhängig [261]. Da hier jedoch ein Vergleich von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl bei konstantem Leimgehalt und sonst gleichbleibender Betonzusammensetzung geführt werden soll, werden alle Parameter, die nicht die Bindemittelphase betreffen, als vernachlässigbar und konstant angesehen.

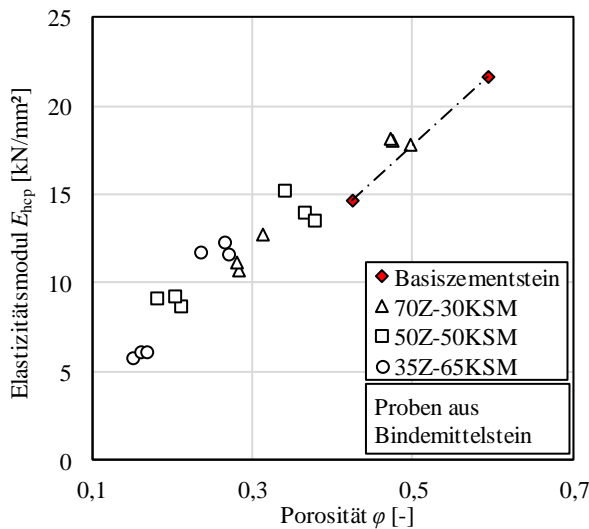


Abbildung 5-12 Vergleich zwischen Elastizitätsmodul des Bindemittelsteins  $E_{hcp}$  und  $(1-\phi)^3$  mit der Porosität der Quecksilberporosimetrie  $\phi$  des Bindemittelsteins aus Kapitel 4.5.2

Nach DIN EN 1992-1-1 [262] lässt sich der Elastizitätsmodul von Beton  $E_{cm}$  mit Gl. 5-3 näherungsweise über die Druckfestigkeit  $f_{cm}$  bestimmen. Die Druckfestigkeit ist dabei ein in der Praxis vergleichsweise einfach zu bestimmender Parameter des Betons.

$$E_{cm} = 22 \cdot \left( \frac{f_{cm}}{10} \right)^{0,3} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Da in Kapitel 4.5.1 gezeigt wurde, dass die Druckfestigkeit indirekt von der Porosität abhängt, kann auch hier ein Zusammenhang über die Druckfestigkeit hergestellt werden. Der Elastizitätsmodul von Beton wird mithilfe verschiedener Ansätze, die vorwiegend das Volumen der Gesteinskörnung, die Packungsdichte, sowie die mechanischen Eigenschaften des Bindemittelsteins und der Gesteinskörnung berücksichtigen, beschrieben [154]. Wird für einen Vergleich die Gesteinskörnung konstant gehalten, ist der Elastizitätsmodul wiederum ausschließlich von den Eigenschaften des Bindemittelsteins abhängig. Der Einfluss der Gesteinskörnung auf den Elastizitätsmodul sowie auf die Porosität des Zementsteins ist dann vernachlässigbar. Wird Kalksteinmehl als Teil der Gesteinskörnung angesehen, was aufgrund der Steifigkeit naheliegender ist, so steigt bei kalksteinmehlhaltigen Betonen der Anteil der Gesteinskörnung an, sodass auch der Elastizitätsmodul steigen muss. Dabei steigt auch die Druckfestigkeit, sodass eine Korrelation des Elastizitätsmoduls mit der Druckfestigkeit auch bei Betonen mit hohen Kalksteinmehlgehalten besteht.

Untersuchungen von Souza et al. [260], bei denen Zement durch Kalksteinmehl substituiert wurde, weisen eine Reduktion des Elastizitätsmoduls bei steigendem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel auf. Hierbei wurde der Wassergehalt konstant gehalten, sodass bei gleichem  $w/b$ -Wert höhere  $w/z$ -Werte erreicht wurden. Auch Rezvani [53] fand in seinen Untersuchungen am Bindemittelstein mit bis zu 70 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel einen solchen Zusammenhang. Betone von Meddah et al. [255], die ein ähnliches Verhalten aufwiesen, wurden mit  $w/b$ -Werten zwischen 0,79 und 0,45 und unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten von bis zu 45 M.-% hergestellt. Diesen Sach-

verhalt bestätigen auch die Ergebnisse in Kapitel 4.5.2. Der Elastizitätsmodul ist somit, bei gleichem Basiszement, maßgeblich sowohl vom Wassergehalt als auch vom Kalksteinmehlgehalt abhängig, da verbleibendes Überschusswasser einen großen Porenraum hinterlässt, während Kalksteinmehl mit seinem eigenen hohen Elastizitätsmodul die Steifigkeit erhöhen kann. Bei diesen Versuchsergebnissen wurde klar, dass eine direkte Zementsubstitution durch Kalksteinmehl zwar den Elastizitätsmodul reduzierte, bei gleichem  $w/z$ -Wert jedoch Betone mit höheren Kalksteinmehlgehalten auch größere Elastizitätsmoduln besaßen. Die selbstverdichtenden Betone von Nikbin et al. [68] mit unterschiedlichen Leim- und Kalksteinmehlgehalten weisen auch einen deutlichen Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul auf. Ein grafischer Vergleich der genannten Versuchsergebnisse, einschließlich derer aus Kapitel 4.5.2, ist in Abbildung 5-13 gegeben.

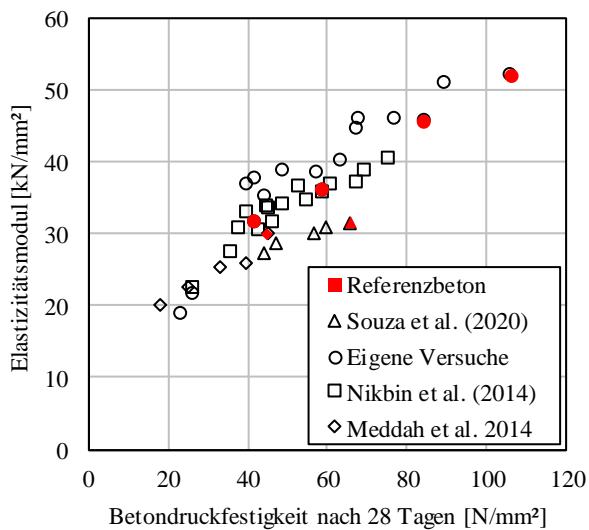


Abbildung 5-13 Elastizitätsmodul von Betonen mit Kalksteinmehl in Abhängigkeit von der Betondruckfestigkeit nach 28 Tagen (mit Daten aus [68; 255; 260])

In Abbildung 5-13 wird deutlich, dass sowohl bei unterschiedlichen Leim- und Kalksteinmehlgehalten als auch bei variierenden  $w/z$ -Werten der Elastizitätsmodul von Betonen mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit vergleichbar ist, teilweise sogar höher liegt als der der Referenz. Auch Li und Kwan [84] fanden bei ihren Betonen heraus, dass bei gleicher Druckfestigkeit vergleichbare Elastizitätsmodule erreicht werden konnten.

## 5.4 Dauerhaftigkeit

### 5.4.1 Art der äußeren Einflüsse

Betone müssen neben den Frischbetoneigenschaften und statisch relevanten mechanischen Eigenschaften auch eine ausreichende Dauerhaftigkeit gegenüber den Einflüssen der Umgebung und beton- und bewehrungsstahlschädigenden Einwirkungen besitzen. Eine Auflistung der Einwirkungen sowie deren Grenzwerte zur Einhaltung des Widerstandes ist in Anhang H gegeben. Eine Zusammenfassung der den Beton gefährdenden Mechanismen mit den zugehörigen Expositionsklassen ist nach [263] in Tabelle 5-1 dargestellt.

Tabelle 5-1 Angriffe auf den Beton aufgeteilt nach Mechanismen und Angriffsart nach [263]

Mechanismus	Betonkorrosion	Bewehrungskorrosion
Physikalisch	Frost-Tau-Wechsel <b>XF</b>	Tausalz (Chloride) <b>XD</b>
Chemisch	Sulfathaltige Wasser/Böden, Säuren <b>XA</b>	Chloride <b>XS/XD</b>
	Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) <b>W</b>	Gase <b>XC</b>
Mechanisch	Mechanischer Verschleiß <b>XM</b>	

Für eine ausreichende Dauerhaftigkeit können sowohl konstruktive Maßnahmen, wie Rissbreitenbegrenzung, Oberflächenschutzsysteme, Betondeckung, als auch betontechnologische Maßnahmen getroffen werden. Letztere beinhalten im Besonderen die Zementart und dessen Gehalt, den  $w/z$ -Wert sowie die Art der Gesteinskörnung, da die Dauerhaftigkeit häufig von der Porosität und von der Bindemittelzusammensetzung abhängig ist. Weiterhin muss ein fachgerechter Einbau mit einer ausreichenden Nachbehandlung eingehalten werden. Dass Kalksteinmehl auf diese Parameter einen Einfluss besitzt, wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits beschrieben.

Für eine gleichwertige Dauerhaftigkeit soll bei einer konstanten Zementart eine vergleichbare Druckfestigkeit erreicht werden, was in zahlreichen Veröffentlichungen und normativen Vorgaben Stand der Technik ist [27]. In der aktuellen deutschen Norm ist für die Einhaltung einer gewissen Expositionsklasse sowohl ein maximaler  $w/z$ -Wert als auch eine Mindestdruckfestigkeitsklasse angegeben. Da eine Druckfestigkeit, im Gegensatz zu einem  $w/z$ -Wert, langfristig nachweisbar ist, soll nachfolgend die Dauerhaftigkeit von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl hinsichtlich einer gleichwertigen Druckfestigkeit verglichen werden. Dies spiegelt auch das Prinzip der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit nach DIN EN 206-1 wider. Durch einen Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl wird anschließend der  $w/z$ -Wert angepasst. Eine direkte Vorhersage der Dauerhaftigkeit über einen Vergleich hinaus ist insofern schwierig, da für viele Dauerhaftigkeitsnachweise keine Grenzwerte existieren [162].

Tsivilis et al. [48] fanden für Portlandkalksteinzemente heraus, dass bei gleicher Druckfestigkeit auch eine vergleichbare Permeabilität sowohl für Gase als auch für Wasser erreicht werden konnte. Dies unterstützt die nachfolgenden Ausführungen.

#### 5.4.2 Karbonatisierungswiderstand

In der Umgebungsluft eines Betonbauteils befindet sich Kohlendioxid, das im Laufe der Lebenszeit des Betons in ihn eindiffundiert und dort mit verschiedenen Bestandteilen des Bindemittelsteins reagiert. Unter Diffusion wird das Eindringen von Gasen, in Lösung befindlicher Stoffe sowie Flüssigkeiten in bzw. durch verbundenen Porenraum wie z. B. einer Bindemittelsteinmatrix verstanden [162]. Infolge von Konzentrationsunterschieden  $\Delta C$  über die Distanz  $\Delta x$  mit einem materialspezifischen Diffusionskoeffizient  $D$  kann die Diffusionsstromdichte im Beton näherungsweise mit dem Fick'schen Gesetz nach Gl. 5-4 beschrieben werden [264]. Das Ergebnis der Diffusion ist ein mak-

roskopisch erkennbarer Stofftransport. Die Diffusion ist dabei von der Dichtigkeit des Betons abhängig, die wiederum von der Porosität sowie dem Grad der Verbundenheit des Porenraums abhängig ist und kann mit dem Diffusionswiderstand dargestellt werden.

$$J_x = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \text{Gl. 5-4}$$

Aufgrund der Umgebungsbedingungen können in den Beton Flüssigkeiten, Gase und auch in Lösung gegangene Feststoffe eindiffundieren. Eines der schädlichsten Gase für die Dauerhaftigkeit von Beton ist das in der normalen Umgebungsluft enthaltene Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ . Deshalb wird das Fick'sche Gesetz mit der Annahme eines konstanten Konzentrationsgefälles  $\Delta C$  vereinfacht, sodass sich die Diffusionsstrecke  $x_c$  nach der Zeit  $t$  zu Gl. 5-5 ergibt.

$$x_c = \sqrt{2 \cdot D \cdot \Delta C \cdot t} \quad \text{Gl. 5-5}$$

Im Beton ist die Diffusion jedoch aufgrund der partiellen Konnektivität des Porenraums sowie der Tortuosität der Poren eines Stoffes beeinträchtigt, sodass der Diffusionskoeffizient  $D_{K,medium}$  mit dem idealisierten Fick'schen Gesetz nach Knudsen für eine eindimensionale Diffusion mit Gl. 5-6 beschrieben werden kann [265]. Die partielle Konnektivität ergibt sich aus dem Verhältnis von dem Volumen des Feststoffs  $V_H$  zum Volumen des Stoffes einschließlich der Poren  $V_{ges}$ . Die Tortuosität wird durch das Quadrat aus der wahren Länge  $l_{eff}$  und der idealisierten Länge  $l$  der Poren berechnet. Der Knudsenkoeffizient  $D_{K,pore}$  ergibt sich aus der Wurzel des Verhältnisses der idealen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$  zu der molaren Masse des eindringenden Gases  $M$ . Dabei steht  $r$  für den Porendurchmesser.

$$D_{K,medium} = \frac{2V_H}{3V_{ges}} \cdot \frac{l}{\left(\frac{l_{eff}}{l}\right)^2} \cdot r \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Gl. 5-6}$$

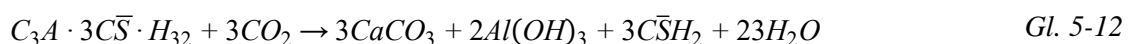
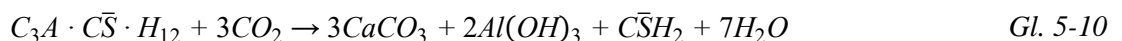
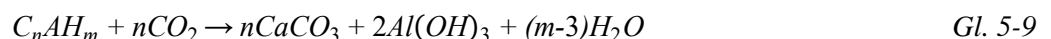
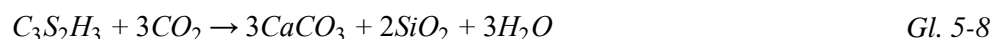
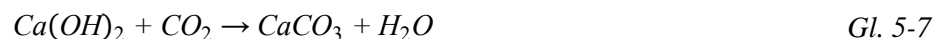
Das bei der Hydratation entstandene Portlandit ist maßgeblich für den Karbonatisierungswiderstand verantwortlich, wirkt sich jedoch, aufgrund der großen Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung, negativ auf die Porosität und den Widerstand bei chemischem Angriff aus. Dieses stark alkalische Milieu bildet eine Passivierungsschicht um den eingebauten Stahl, der erst bei einem pH-Wert unter 11 zu korrodieren beginnt [263]. Daneben leisten im Zement enthaltene Alkalimetalle als gelöste Hydroxide ebenfalls einen Beitrag zum Karbonatisierungswiderstand [23]. Bei der Diffusion von  $\text{CO}_2$  in die Bindemittelsteinmatrix kann, unter Vorhandensein von Porenwasser, das  $\text{CO}_2$  als Kohlensäure gelöst werden und sowohl mit den CSH-Phasen als auch vorrangig mit dem Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) bei einer Neutralisationsreaktion zu Karbonaten und anderen Sekundärprodukten reagieren und den pH-Wert senken. Bei sinkenden Calciumionenkonzentrationen in der Porenlösung können auch Calciumionen aus CSH-Phasen und anderen Hydratationsprodukten gelöst werden [266; 267]. Diese Reaktion von Carbonationen mit dem gelösten Calcium in der Porenlösung und die Bildung von Calciumcarbonaten wird Karbonatisierung genannt. Die Karbonatisierungsfrent wandert dabei von der Bauteiloberfläche ins Bauteilinnere und ist sowohl von der chemischen



Zusammensetzung des Bindemittelsteins als auch von der Porosität, dem Diffusionskoeffizienten (Dichtigkeit) und der  $\text{CO}_2$ -Konzentration abhängig.

Durch die Karbonatisierung wird Wasser freigesetzt, die Mikrostruktur neu geordnet und, durch die größeren Reaktionsprodukte, die Porosität verringert [263; 268–271]. Im karbonatisierten Bereich wird die spezifische Oberfläche nach BET um bis zu 50 % reduziert [272]. Dabei können je nach Randbedingungen unterschiedliche Modifikationen von Calciumcarbonat gebildet werden [273], die in ihrem Volumen in Abhängigkeit von ihrer Kristallstruktur um 3 % (Aragonit), 12 % (Calcit) oder 19 % (Vaterit) zunehmen [263; 274]. Dabei wurde von Xiao et al. [275] eine Steigerung der Druckfestigkeit der Randzone von bis zu 25 % bei abnehmender Duktilität gemessen. Damit verbunden ist jedoch eine Volumenreduktion von bis zu 4 % aufgrund der Austrocknung des freiwerdenden Wassers der Matrix und demnach eine Schwinddifferenz zwischen Randzone und Kernbereich des Betonbauteils. Dies kann zu Rissen führen, die als Karbonatisierungsschwinden bekannt sind. Eine Volumenvergrößerung wurde von Ruiz-Agudo et al. [276] durch den Abbau des Kristallisationsdrucks bei Auflösung von Portlandit und Niederschlag von Calcit beobachtet. Seine Ergebnisse decken sich mit der Hypothese von Powers [277]. Durch Trocknungsschwinden bedingte Risse können bei der Karbonatisierung ausgeweitet werden und die Karbonatisierungsgeschwindigkeit beschleunigen. Insbesondere bei porösen Betonen ist dieses Verhalten zu beobachten [278]. Zudem ist das Karbonatisierungsschwinden abhängig von der relativen Umgebungsfeuchte (RH) [118; 274]. Grube [279] setzt als Größenordnung des Karbonatisierungsschwindens bis zu 50 % des Trocknungsschwindens an, das jedoch nur in der Randzone des Betons auftritt, die bereits karbonatisiert ist. Da die  $\text{CO}_2$ -Diffusion vom Diffusionskoeffizienten und von der Menge der karbonatisierbaren Bestandteile in der Bindemittelsteinmatrix abhängig ist, zudem nur die Betonrandzone betrifft und diese aufgrund der Dauerhaftigkeit nur wenige Millimeter beträgt, kann das Karbonatisierungsschwinden bei gewöhnlichen Betonen vernachlässigt werden. Es können auch unhydratisierte Klinkerphasen karbonatisieren, was ebenso eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine Karbonatisierung der CSH-Phasen bewirkt keine Änderung des pH-Wertes, was in der  $\text{CO}_2$ -Bindekapazität nicht zu unterschätzen ist. Die relevantesten Reaktionsgleichungen der Karbonatisierung sind in den Gleichungen Gl. 5-7 – Gl. 5-12 dargestellt. Bei diesen chemischen Reaktionen wird der pH-Wert von etwa 13,6 auf unter 9 abgesenkt [263; 280].



Während die Karbonatisierung von Calciumhydroxid, aufgrund der größeren Reaktionsprodukte, die Porosität verringert, kann die Karbonatisierung der CSH-Phasen die Porosität erhöhen. Die Karbonatisierungsprodukte sind jedoch im Allgemeinen größer als das zu karbonatisierende Material [162]. Aus diesem Grund wird der Diffusionswiderstand von Calciumhydroxid-reichen Betonen mit Portlandzement höher, während der Diffusionswiderstand von CSH-reicheren Betonen mit Hütensand- oder Flugaschezement verringert wird [281].

Dadurch verliert der Beton seine korrosionsschützende Wirkung auf den im Stahlbeton vorhandenen Bewehrungsstahl, wodurch dieser korrodieren kann. Durch das Eindringen von Wasser und die daraus entstehende expansive Oxidation des Stahls kann die Betondeckschicht abplatzen, wodurch eine Schädigung beschleunigt wird und zum Versagen des Betonbauteils führen kann. Um dies zu verhindern, ist für die geplante Nutzungsdauer eines Betonbauwerks eine ausreichend dicke und dichte Betondeckschicht auszuführen. PH-Werte über 9 können durch Aufsprühen einer Phenolphthaleinlösung sichtbar gemacht werden. Die Dicke des Bereichs von der Betonoberfläche bis zu dem durch die Lösung eingefärbten Bereich an einer Betonbruchfläche wird Karbonisierungstiefe genannt. Obwohl in Abbildung 5-14 eine scharfe Abgrenzung von karbonatisiertem und nicht karbonatisiertem Bereich durch die Farbindikation sichtbar ist, ist dieser Übergang, chemisch betrachtet, fließend [164; 282; 283].

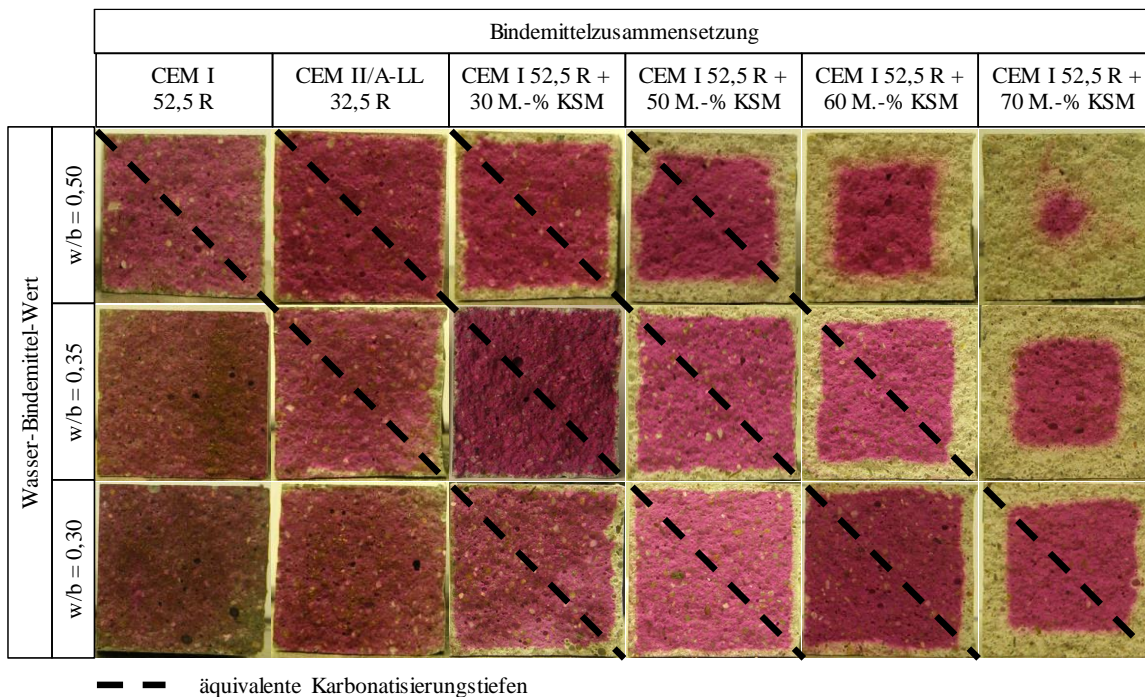


Abbildung 5-14 Karbonisierung von Mörtelproben im Alter von 140 Tagen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten aus [104]

Bei kalksteinmehlhaltigen Betonen mit gleichem w/b-Wert reduziert sich der Karbonatisierungswiderstand mit abnehmendem Portlandzementklinkeranteil im Bindemittel. Sowohl von Barker und Matthews [30] als auch von Dhir et al. [182] konnte keine Mitwirkung von Kalksteinmehl beim Karbonatisierungswiderstand nachgewiesen werden. Jedoch zeigten die untersuchten Betone, dass

bei gleicher Druckfestigkeit aufgrund physikalischer Effekte des Kalksteinmehls der Karbonatisierungswiderstand mit dem des Referenzbetons aus Portlandzement vergleichbar ist. Barker bewies zudem, dass die Karbonatisierungstiefen von Betonen mit Kalksteinmehl mehr mit der Druckfestigkeit als mit dem  $w/z$  bzw. dem  $w/b$ -Wert korrelierten.

Im Hinblick auf den Widerstand gegen Karbonatisierung wirken bei kalksteinmehlreichen Betonen zwei Prinzipien entgegengesetzt: Zum einen wird der Hohlraumgehalt und die Porosität im Bindemittelstein verringert, was die Gaspermeabilität verringert. Zum anderen ist die  $\text{CO}_2$ -Bindekapazität aufgrund des relativ gesehen geringeren Zementgehalts reduziert, was die Karbonatisierung begünstigt [172]. Da jedoch der Einbau von feinem Kalksteinmehl in den Bindemittelstein die Gewundenheit des Porenraums erhöht und die Verbundenheit teilweise gestört wird, kann sich der Karbonatisierungswiderstand teilweise erhöhen.

In Untersuchungen von Hawkins et al. [239] und Tsivilis et al. [48] an unterschiedlichen Betonen wurde deutlich, dass bei Portlandkalksteinzementen, aufgrund der feineren Aufmahlung des Bindemittels, die Porosität und damit auch der Karbonatisierungswiderstand erst ab 15 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel schlechter wurde. Matthews [284] stellte in seinen Untersuchungen eine deutliche Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Karbonatisierungstiefe fest. Auch Lollini et al. [209] kamen zu dem Ergebnis, dass an Betonen mit bis zu 30 M.-% Kalksteinmehl, bei gleicher Druckfestigkeit auch ein vergleichbarer Karbonatisierungswiderstand erreicht wurde. Tsivilis et al. [48] zeigte in seinen Untersuchungen, dass Portlandkalksteinzemente im Vergleich zu Portlandzementen eine geringfügig höhere Gaspermeabilität aufwiesen. In einer anderen Veröffentlichung kamen Tsivilis et al. [52] zu dem Ergebnis, dass die durch gemeinsame Mahlung hergestellten Portlandkalksteinzemente ein besseres Karbonatisierungsverhalten aufweisen konnten als der korrespondierende Portlandzementklinker bei gleicher Druckfestigkeit. Dieses Ergebnis bezog sich sowohl auf den Widerstand gegen Karbonatisierung als auch auf den Masseverlust von Bewehrungsstahl infolge Korrosion.

In den Untersuchungen von Palm et al. [23] wiesen Betone, die mit einem CEM II hergestellt wurden, vergleichbare Karbonatisierungstiefen auf wie Betone, die nur Portlandzement enthielten. Dabei wurden die Druckfestigkeiten bei gleichen  $w/z$ -Werten erreicht. Elgalhud et al. [203] zeigten in einer umfassenden Literaturrecherche, dass CEM II-Zemente mit Kalksteinmehl bei der gleichen Druckfestigkeit geringfügig höhere Karbonatisierungstiefen aufweisen können als Portlandzemente. Dies ist trotz der höheren Mahlfeinheit der Zemente auf den vergleichsweise hohen Wasser-Portlandzementklinker-Wert zurückzuführen, der zu einem feineren, aber in Summe größeren Porenvolumen führt.

Die Betone von Barker und Matthews [30], die mit und ohne Kalksteinmehl hergestellt wurden, zeigten bei gleichen Druckfestigkeiten vergleichbare Karbonatisierungstiefen. Meddah et al. [255]

kamen sogar zu dem Ergebnis, dass Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit geringfügig höhere Widerstände gegen Karbonatisierung aufwiesen als die Referenz. Dies wird, wie in Abbildung 5-15 erkennbar, von Hainer [162; 285] und Neufert et al. [17] bestätigt.

Proske et al. [264] hingegen zeigten, dass zwar der Karbonatisierungswiderstand bei gleicher Druckfestigkeit geringfügig höher als bei der Referenz liegt, der  $\text{CO}_2$ -Diffusionskoeffizient jedoch mit zunehmendem Kalksteingehalt bei gleicher Druckfestigkeit abnimmt. Weiterhin zeigten Proske et al. [264] und Palm et al. [23], dass bei gleichem  $w/z$ -Wert die Betone mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt geringere Karbonatisierungstiefen aufweisen.

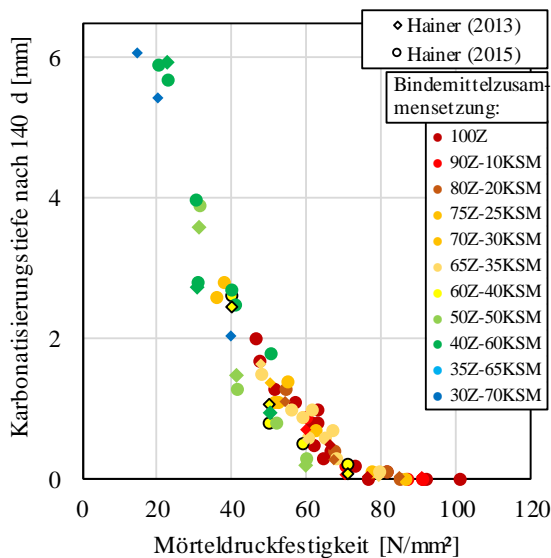


Abbildung 5-15 Korrelation zwischen dem Karbonatisierungswiderstand nach 140 Tagen Normallagerung und der Mörteldruckfestigkeit mit Daten aus [162; 285]

Inwieweit die  $\text{CO}_2$ -Konzentration der Umgebungsluft einen Einfluss auf die Karbonatisierungsgeschwindigkeit ausübt, wird kontrovers diskutiert [273; 286]. Häufig wird, zur schnelleren Prüfung der Karbonatisierungstiefe, ein beschleunigtes Verfahren mit bis zu 50 Vol.-%  $\text{CO}_2$  verwendet, um den äußerst langsamen Prozess der  $\text{CO}_2$ -Diffusion zu beschleunigen [162; 287]. Auch beim Vergleich der Karbonatisierungstiefen von beschleunigten Verfahren zeigen die Betone in Abbildung 5-16 mit bis zu 75 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel ein vergleichbares Verhalten beim Karbonatisierungswiderstand in Bezug auf den Referenzbeton mit Portlandzement bei gleicher Druckfestigkeit der Probekörper.

Die Versuche von Dietrich et al. [114] erbrachten keinen Zusammenhang zwischen der Kalksteinmehlzusammensetzung und dem Karbonatisierungswiderstand daraus hergestellter Betone. Jedoch kann der natürlich im Kalkstein enthaltene Alkalimetallgehalt gelöst und zu einer höher alkalischen Porenlösung führen, wodurch der Karbonatisierungswiderstand erhöht wird [23]. Außerdem kann die Mahlfinheit des Kalksteinmehls einen Einfluss auf den Karbonatisierungswiderstand besitzen. Aufgrund zu hoher im Beton enthaltener Luftgehalte führte die Verwendung von zu grobem Kalksteinmehl bei sehr feinem Zement zu einer deutlichen Reduktion der Druckfestigkeit und ebenfalls

zu geringeren Karbonatisierungswiderständen [104]. Demnach sollte das verwendete Kalksteinmehl etwa die Mahlfeinheit des Basiszements aufweisen.

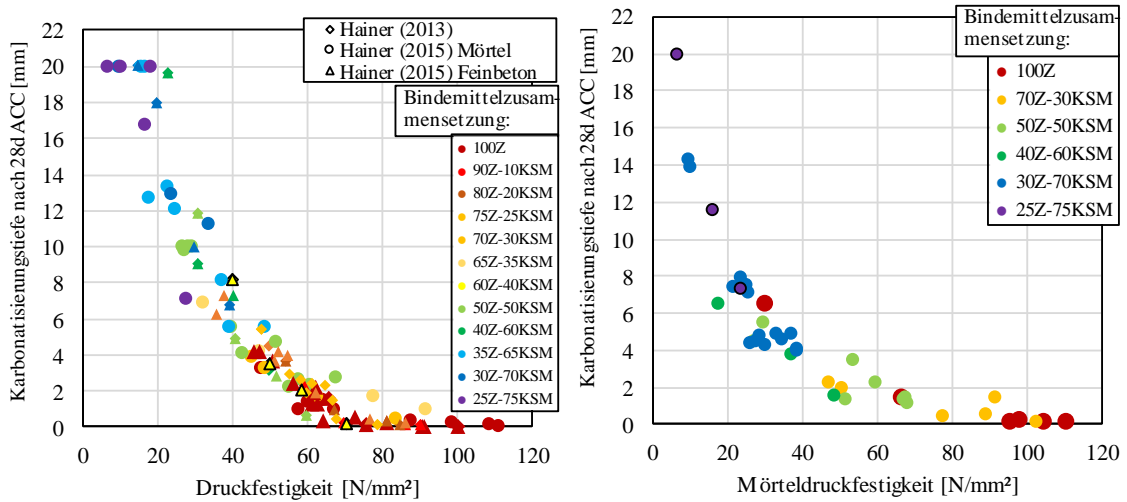


Abbildung 5-16 Zusammenhang zwischen der Karbonatisierungstiefe im Schnelltest nach 28 Tagen bei 2 Vol.-% CO<sub>2</sub> und der Druckfestigkeit nach 28 Tagen mit Daten aus [162; 285] (links) und mit Daten aus [17] (rechts)

Im Allgemeinen weisen kalksteinmehlhaltige Betone auf Basis eines CEM I aufgrund der hohen Gehalte an karbonatisierbaren Bestandteilen des Bindemittelsteins im Vergleich zu Kombinationen mit anderen Zementarten deutlich geringere Karbonatisierungstiefen auf. Aufgrund des Verbrauchs von Calciumhydroxid bei der Reaktion mit Hüttensand oder puzzolanischen Zusatzstoffen ist der verbleibende Calciumhydroxidgehalt in Betonen, die Hüttensand oder puzzolanische Zusatzstoffe enthalten, reduziert, wodurch sich auch der Karbonatisierungswiderstand reduziert [288]. Abbildung 5-17 verdeutlicht jedoch, dass auch bei hüttensandhaltigen Zementen Kalksteinmehl eine rein physikalische Wirkung auf den Karbonatisierungswiderstand besitzt und bei vergleichbaren Druckfestigkeiten der Betone gleichwertige Karbonatisierungstiefen erreicht werden.

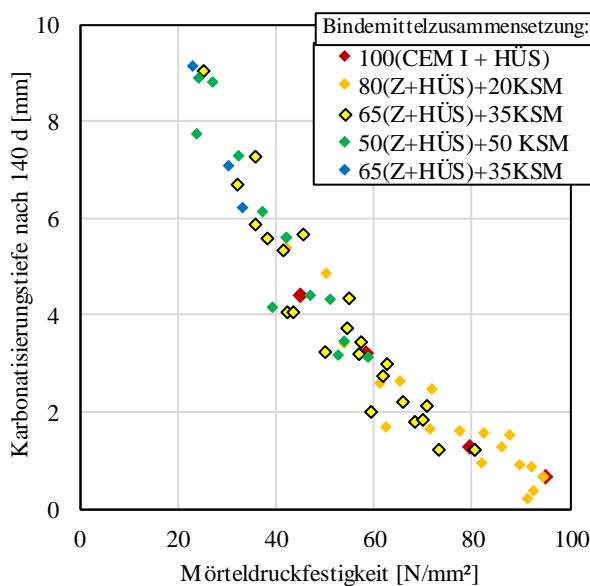


Abbildung 5-17 Vergleich der Karbonatisierungstiefe mit der Druckfestigkeit von Betonen, die CEM I, Hüttensand und Kalksteinmehl enthalten [289]

Die große Streuung der Ergebnisse ist vorwiegend durch die unterschiedlich feinen Hüttensande sowie den Hüttensandgehalt zu begründen. Damit kann Kalksteinmehl auch sehr gut in Betonen eingesetzt werden, die einen Portlandkompositzement enthalten.

Die Karbonatisierungsgeschwindigkeit und demnach auch die Karbonatisierungstiefe reduzierte sich nach Lagerblad nach einer bestimmten Zeitspanne um 30-50 %, wenn die Betonoberfläche bestrichen oder tapeziert wurde [282].

### 5.4.3 Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel

Wenn Beton in Bauteilen verwendet wird, die direkt den Umgebungseinflüssen und Temperaturschwankungen ausgesetzt sind, durchläuft er im Laufe seiner Nutzung eine Vielzahl von Frost-Tau-Wechsel (FTW). Wenn Wasser gefriert, erfährt es eine Volumenzunahme von etwa 9 Vol.-%, sofern kein äußerer Druck dies verhindert [290]. Diese „Anomalie des Wassers“ kann in wassergefüllten Poren in der Bindemittelsteinmatrix im Beton zu einer Sprengwirkung führen, die das Bindemittelsteingefüge bis hin zur vollständigen Zerstörung des Betons beschädigt. Besonders kritische Bauteile sind Wasserbauteile und Verkehrsflächen mit schadhafte Fugen sowie Bauteile in Wasserwechselzonen, da der Sättigungsgrad der Poren einen großen Einfluss auf die Schädigung durch Frost-Tau-Wechsel besitzt [291]. Dabei ist der Wechsel zwischen Frieren und Tauen schädlicher als ein dauerhaft gefrorener oder warmer Zustand. Die Anzahl der FTW ist für die Schädigung des Betons von untergeordneter Bedeutung, wenn das Bauteil zwischen den Frostphasen austrocknen kann. Bei dauerhaft gesättigten Poren ist die Schädigung durch FTW am größten. Dabei ist, wie in Tabelle 5-2 dargestellt ist, der Gefrierpunkt des Porenwassers abhängig von der Porengröße.

Tabelle 5-2 Gefrierpunkt von Poren in Abhängigkeit vom Porendurchmesser [292]

Porenart	Porendurchmesser	Gefrierpunkt
Verdichtungsporen, Lunker	> 1 mm	leer
Luftporen	50 µm - 300 µm	teilgefüllt
Kapillarporen	30 nm - 30 µm	-3 ... -20 °C
Gelporen	< 30 nm	-20 ... -90 °C

In Tabelle 5-2 ist zu erkennen, dass bei üblichen Frosttemperaturen vor allem die Kapillarporen einen signifikanten Anteil an der schädigenden Wirkung der Eisbildung aufweisen. Eingetragene Luftporen sind grobe Poren, die wenig zur Frostschädigung beitragen. Bei einer optimalen Verteilung im Bindemittelsteingefüge können sie sogar den Frostwiderstand erhöhen und somit die Schädigung reduzieren. Die dabei nur selten gesättigten Poren dienen als Ausgleichsvolumen zum Eisdruck. Kapillarporen entstehen vor allem aufgrund von Überschusswasser, das bei der Hydratation des Zements nicht chemisch gebunden wurde. Diese röhrenförmigen Poren sind hauptverantwortlich für den Frostwiderstand des Betons und werden maßgeblich vom  $w/z$ -Wert, der Hydratationsgeschwindigkeit sowie der Art und Dauer der Nachbehandlung beeinflusst. Gelporen hingegen sind etwa zehnmal größer als Wassermoleküle und demnach deutlich kleiner als Kapillarporen. In diesen

Poren steht das gesamte Wasser unter Einfluss der Oberflächenenergie und gefriert somit erst bei sehr niedrigen Temperaturen [292; 293].

Mithilfe der Kelvin-Gleichung kann ermittelt werden, bei welcher Luftfeuchtigkeit welcher Porendurchmesser gerade noch mit flüssigem Wasser gefüllt ist. Durch sie kann auch gezeigt werden, dass bei gleichem Dampfdruck der Schmelz- bzw. Gefrierpunkt für unterschiedlich große Poren variieren und bei zunehmendem Porenradius abnehmen kann. Bei atmosphärischem Druck gefriert Wasser bei 0 °C.

Im Laufe der Abkühlung des Betons frieren die großen, wassergefüllten Poren zuerst ein. Der Kapillareffekt führt dazu, dass die umgebenden kleineren Gelporen dennoch mit flüssigem Wasser gefüllt sind. Dadurch entsteht ein thermodynamisches Ungleichgewicht, das durch ein Saugen und Gefrieren des Wassers in den Gelporen ausgeglichen wird. Dadurch schwinden die Gelporen und der Eisdruck in den Kapillarporen steigt - ein mechanisches Ungleichgewicht stellt sich ein. Dieses Phänomen wird auch Eislinsenpumpe genannt [293]. Durch diesen Effekt kann auch Wasser aus der Umgebung in den Beton gesaugt werden, indem beim Frieren die Gelporen zusammengezogen werden und beim Auftauen Wasser, ggf. mit Taumitteln, aus der Umgebung saugen. Litvan [294] zeigte, dass auch oberflächennahes Eis einen solchen Saugeffekt hervorrufen kann, der besonders bei hoher Porosität, hohem Sättigungsgrad und hoher Gefriereschwindigkeit signifikant wird. Durch die aufgrund der Schädigung entstehenden und aufgeweiteten Mikrorisse kann weiteres Wasser in den Beton gesaugt werden und weitere Schädigungen, insbesondere an der Kontaktzone zwischen Gesteinskorn und Bindemittelsteinmatrix, hervorrufen [295]. Außerdem kann sich das Eis in den immer kleiner werdenden, gefrierenden Poren nicht mehr ausdehnen, was zu einem hydraulischen Sprengdruck führt.

Die Schädigung, die vom gefrierenden Wasser ausgeht, ist dabei maßgeblich von der Bildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit von Eiskristallen abhängig. Dabei kann sich das Eis in Poren bilden oder durch Poren hindurchgedrückt werden, um die Volumenzunahme beim Gefrieren auszugleichen. Obwohl Wasser eher langsam gefriert, kann dieses durch das Hineindrücken von einer kleinen in eine große Pore, aufgrund der Dampfdruckunterschiede bezogen auf den Porenradius schlagartig gefrieren. Dabei können äußerst große Drücke entstehen, die eine hohe Zugkraft auf die Bindemittelsteinmatrix ausüben [290]. Der Effekt des Unterkühlens ohne die Bildung von gefrorenem Wasser führt dazu, dass der Gefrierpunkt unterhalb des Schmelzpunktes liegt und tritt in der Regel beim Fehlen von Kristallisationskeimen auf [290; 293]. Da die wässrige Lösung in den Poren im Zementstein des Betons sowohl Alkalien ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) als auch gelösten Kalk oder Chloride enthalten kann, ist die Unterkühlung ein im Betonbau gängiges Phänomen [290].

Durch diese makroskopischen Spannungen der Eisbildung entstehen mikroskopische Gefügeänderungen. Die Schädigungen der Oberfläche, auch Pop-Outs genannt, zeigen sich im Besonderen an Fassaden und Brückenbauteilen und können bis zu einer Freilegung der Bewehrung führen, wodurch diese nicht mehr vor Korrosion und anderen schädigenden Einwirkungen geschützt ist.

Demzufolge ist eine Reduktion der Kapillarporen essentiell, um den Frost-Tau-Widerstand des Betons zu erhöhen. Zudem kann bei stark frostbeanspruchten Betonbauteilen ein Luftporenbildner verwendet werden, um künstliche, große und homogen verteilte Luftporen in die Bindemittelsteinmatrix im Beton einzutragen [292].

Wie bereits in Kapitel 4.6.2 gezeigt wurde, verändert eine Verwendung von Kalksteinmehl bei gleichen  $w/z$ -Werten die Porenradienverteilung von Zementstein und Beton nicht signifikant. Da jedoch nach Kapitel 4.6.3 bei gleichem  $w/z$ -Wert die Gesamtporosität von Bindemittelstein mit Kalksteinmehl aufgrund der Substitution von Zementstein durch Kalksteinmehl sinkt, ist es naheliegend, dass Kalksteinmehl bei gleichem  $w/z$ -Wert keinen signifikanten Einfluss auf den Frost-Tau-Widerstand von Betonen besitzt.

Für die Prüfung nach DIN EN 12390-9 bzw. nach dem Prinzip der Gleichwertigkeit von Beton nach DIN CEN/TR 16563 werden Grenzwerte für den Widerstand gegen FTW angegeben. Durch die wiederholten Wechsel von Frost und Tau treten im Beton zwei Arten von Schädigungen auf. Zum einen führen die Wechsel zu einer inneren Schädigung, die durch eine Reduktion des dynamischen Elastizitätsmoduls deutlich wird. Zum anderen kann die äußere Abwitterung von feinen Mörtel- oder Bindemittelsteinplättchen durch die Sprengwirkung des frierenden Wassers durch die abgewitterte Masse bestimmt werden.

Die Grenzwerte, die für eine ausreichende Dauerhaftigkeit des Betons nicht überschritten werden dürfen, sind in Anhang H aufgeführt und beruhen auf langjähriger Erfahrung mit Außenbauteilen [27; 201]. Die Abwitterung gilt dabei als äußere, sichtbare Schädigung und die Reduktion des dynamischen Elastizitätsmoduls als innere Schädigung des Bindemittelsteingefüges [114]. Die Prüfung des Widerstandes gegen FTW kann nach DIN EN 12390-9 an in Wasser getauchten 100 mm großen Würfeln oder an den Hälften von 150 mm großen Würfeln erfolgen. Die Prüfoberfläche ist dabei dauerhaft mit Wasser benetzt bzw. wassergesättigt, um das kapillare Saugen zu ermöglichen. Mithilfe von vielen Frostzyklen und kontrolliertem Wassersaugen durch gesättigte Oberflächen kann der Frostwiderstand von Betonen bestimmt werden [296], der auf der sicheren Seite liegt. Betone unterliegen in der Praxis jedoch selten einer Wassersättigung bei Frosteinwirkung. Daneben berücksichtigen die Laborversuche nicht die herstellungstypischen Einflüsse aus der Praxis wie die Nachbehandlung, Oberflächenbearbeitung und Verdichtung. Dabei ist der Widerstand gegen FTW maßgeblich abhängig von der Druckfestigkeit und der Porosität, die den Spaltkräften beim Einfrieren des Porenwassers widerstehen [182]. Bereits in Kapitel 4.6.3 wurde eine Korrelation zwischen der Druckfestigkeit und der Porosität festgestellt [23]. Außerdem ist eine wechselseitige Beziehung zwischen der Porosität und der Wasserabsorption (kapillarem Saugvermögen) bekannt. Die Wasserabsorption ist ein signifikanter Parameter zur Einschätzung des Widerstandes gegen FTW [295]. Zemente mit einem Kalksteinmehlgehalt von bis zu 20 M.-% sind nach der DIN EN 197-1 bzw. -5 für alle Expositionsklassen mit Frosteinwirkung zugelassen. Sprung und Siebel [27; 65] zeigten in einem umfangreichen Forschungsvorhaben, dass hinsichtlich des FTW vor allem der  $\text{CaCO}_3$ -, der



Ton- sowie der TOC-Gehalt des verwendeten Kalksteinmehls relevant sind. Ihre Betonproben wurden mit einem Portlandzementklinker der Festigkeitsklasse 42,5 mit 15 M.-% bzw. 25 M.-% Kalksteinmehl hergestellt und 100 FTW unterzogen. Aus diesen Versuchen wurden die in der DIN EN 197-1 eingeführten Grenzwerte der Zusammensetzung des Kalksteinmehls ermittelt. Auch Bolte [101] wies nach, dass bei der Entwicklung eines CEM II-A/B-L/LL der Zementklinker durch bis zu 24 M.-% Kalksteinmehl substituiert werden kann, ohne an Dauerhaftigkeit gegen Frost-Tau-Wechsel zu verlieren. Erst ab einem Kalksteinmehlanteil von 34 M.-% empfiehlt Bolte eine Absenkung des Wassergehalts, um durch eine Verringerung der Porosität eine vergleichbare Druckfestigkeit zum Referenzbeton zu erreichen. Auch Schmidt et al. [297] kamen zu dem Ergebnis, dass bei geringen Kalksteinmehlgehalten ein CEM II/A-LL gleichwertig zu einem CEM I bei gleicher Druckfestigkeit sein kann.

Tikkanen et al. [298] zeigten auf, dass eine Substitution des Zements durch Kalksteinmehl den Widerstand gegen FTW stark schwächte, während eine Substitution der Gesteinskörnung den Widerstand erhöhte. Bei höheren  $w/z$ -Werten und gleichem  $w/b$ -Wert stieg das Volumen des nicht hydratisierten Wassers an, welches frostanfällige Kapillarporen bildete. Eine Addition von Kalksteinmehl zum Zement hatte dagegen den gegenteiligen Effekt und erhöhte den Widerstand gegen eine Frostbeanspruchung. Dieser Effekt verstärkte sich, als ein CEM III als Basiszement verwendet wurde. Aus den Ergebnissen wurde deutlich, dass die Gesamtporosität von Betonen mit Kalksteinmehl als Zementsubstitution, bzw. der Substitution der Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl, bei gleicher Druckfestigkeit sank, was eine geringe Füllerwirkung bewies, vor allem aber einer Verdünnung des Zementsteins bei gleichem  $w/z$ -Wert mit Kalksteinmehl geschuldet war. Bei einer Substitution des Zements durch Kalksteinmehl stieg die Porosität und das kapillare Saugvermögen aufgrund des Verdünnungseffektes des Zements stark an. Auch andere Forschungen untersuchten die direkte Substitution von Zement durch Kalksteinmehl. Dabei nahm der Widerstand gegen FTW mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt ab. Durch die Substitution durch Kalksteinmehl sank auch die Druckfestigkeit aufgrund des Verdünnungseffektes [182; 239]. Es wurde jedoch deutlich, dass bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit, in Abhängigkeit von der Druckfestigkeit des Referenzbetons, auch hier vergleichbare Widerstände gegen FTW gegeben sind [27; 36; 182].

Neufert et al. [17] und Palm et al. [23] verglichen den  $w/z$ -Wert mit der Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls nach 28 FTW. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 5-18 links dargestellt. Es wird deutlich, dass ein Vergleich von  $w/z$ -Wert und Widerstand gegen FTW bei Betonen mit Kalksteinmehl eine gute Aussagekraft besitzt. Der Vergleich der Änderung des relativen Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Betondruckfestigkeit ist in Abbildung 5-18 rechts abgebildet. Hierbei wird ebenfalls klar, dass Betone mit gleicher Druckfestigkeit mindestens einen gleichwertigen Widerstand gegenüber Frost-Tau-Wechsel besitzen.

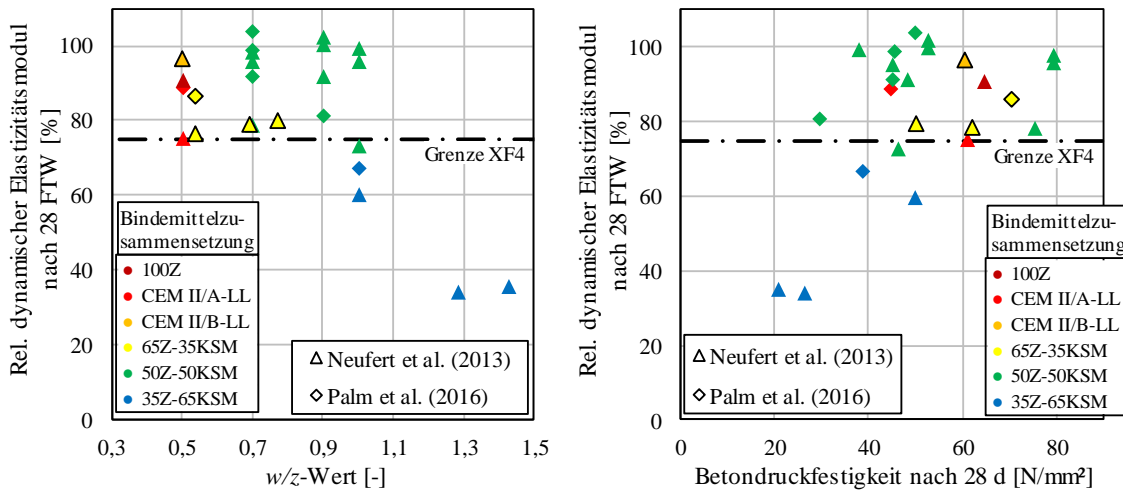


Abbildung 5-18 Zusammenhang zwischen der Änderung des dynamischen Elastizitätsmoduls nach 28 Frost-Tau-Wechseln und dem w/z-Wert (links) und der Betondruckfestigkeit (rechts) [17; 23]

Palm et al. [23] führten Versuche zum Widerstand gegen FTW von kalksteinmehreichen Bindemitteln durch. Sie fanden heraus, dass bei nahezu gleichen Druckfestigkeiten, erreicht durch einen abgesenkten  $w/b$ -Wert von 0,35 ( $w/z = 0,70$ ), Betone mit bis zu 50 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel deutlich bessere Widerstände gegen die Frostbeanspruchung aufwiesen als die Referenz aus reinem CEM I mit  $w/z = 0,50$ . Hierbei zeigten jedoch Kalksteinmehle mit einem hohen Tongehalt (MB-Wert) einen größeren Widerstand gegen FTW als reinere Kalksteinmehle. Dies wird mit einer luftporeninduzierten Wechselwirkung zwischen Tonmineralien und Betonverflüssigern begründet sowie mit einem höheren Luftporengehalt. Auch Müller et al. [104] fanden bei ihren Versuchen diese Interaktion der Tonmineralien mit dem verwendeten Betonverflüssiger, die zu hohen Luftporengehalten führte. Betone mit dem reineren Kalksteinmehl überschritten in Bezug auf das innere Versagen, gemessen am dynamischen Elastizitätsmodul, die Grenzwerte. Ebenso zeigten die Versuche von Barker und Matthews [30] bei gleichen Druckfestigkeiten vergleichbare Widerstände gegen Frost-Tau-Wechsel bei Betonen mit und ohne Kalksteinmehl.

Auch in anderen Untersuchungen wurde die Druckfestigkeit als Vergleichsparameter für die Leistungsfähigkeit von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl bei sonst nahezu gleicher Betonzusammensetzung verwendet. Dhir et al. [182], Sprung und Siebel [27], Müller et al. [15] und Huang et al. [295] dokumentierten in ihren Untersuchungen eine Gleichwertigkeit von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit in Bezug auf den Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel. Demnach kann hier für die Bewertung der gleichwertigen Leistungsfähigkeit eine vergleichbare Druckfestigkeit herangezogen werden.

Die in Abbildung 5-19 dargestellten Versuchsergebnisse von Dhir et al. und Tikkanen et al. [298] zeigen deutlich, dass bei Betonen, die eine ausreichende Druckfestigkeit aufweisen und innerhalb der Grenzwerte der Norm liegen, die Frostbeständigkeit gegeben ist. Dabei weisen Betone gleicher Druckfestigkeit ein etwa gleiches Verhalten bei Frost-Tau-Wechseln auf. Auch die Untersuchungen von Neufert et al. [17] und Palm et al. [23] kommen zu ähnlichen Resultaten.

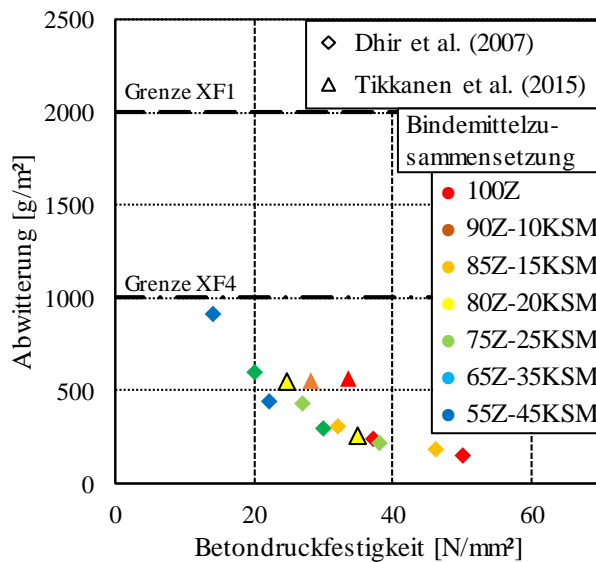


Abbildung 5-19 Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel und der Betondruckfestigkeit mit bis zu 45 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel [182; 298]

Auch bei der Verwendung von Luftporenbildnern für stark frostbeanspruchte Betonbauteile besteht nach Cochet und Sorrentino [299] und Livesey [254] eine Korrelation zwischen der Druckfestigkeit und dem Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel.

Ebenso bewiesen Huang et al. [295] an nicht fließfähigen, walzverdichteten Betonen, wie sie im Straßenbau verwendet werden, dass bei gleicher Druckfestigkeit ein gleichwertiger Widerstand gegen FTW von Betonen mit CEM I und Betonen mit bis zu 30 M.-% Kalksteinmehl besteht. Dabei wurden weder die Grenzwerte für die Abwitterung und den dynamischen Elastizitätsmodul noch die Werte des Referenzbetons mit CEM I überschritten. Lediglich bei 20 M.-% Kalksteinmehl lag die Frostbeständigkeit unterhalb der Referenz, was jedoch auf eine mangelhafte Verdichtung zurückzuführen ist.

Obwohl Betone mit Kalksteinmehl eine vergleichbare Dauerhaftigkeit aufweisen wie ihre korrespondierenden Referenzbetone mit dem Basiszement, unterscheidet sich das Verhalten der Betone in Abhängigkeit von der mineralogischen Zusammensetzung stark. Der Tongehalt des Kalksteinmehls ist entscheidend für den Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel, da Tonminerale bei hohen Sättigungsgraden und Frosteinwirkung stark quellen können und somit zur inneren Schädigung durch frostinduzierte Expansion beitragen [65; 239; 297]. Dafür geben Siebel und Sprung [65] einen maximalen Tongehalt von noch geeigneten Kalksteinmehlen mit einem Methylenblau-Wert von 0,12 g/kg an. Wird dieser Wert eingehalten, so ergeben sich keine nachteiligen Einflüsse auf das Frostverhalten daraus hergestellter Betone. Tonminerale können jedoch auch Wechselwirkungen eingehen und zu einer höheren Porosität mit größeren Porenradien führen, die den Widerstand gegen FTW erhöhen [23]. Abbildung 5-20 veranschaulicht bei gleicher Druckfestigkeit den Einfluss des Calcitgehalts und des Tongehalts in Bezug auf den Widerstand gegen Schädigungen aufgrund

von FTW. Dolomithaltige Kalksteinmehle bzw. Dolomitmehle können sich positiv auf die Frostbeständigkeit auswirken [114]. Dabei wurde auch deutlich, dass ein hohes Verhältnis von quarzischen zu tonhaltigen Verunreinigungen im Kalksteinmehl negative Auswirkungen hat.

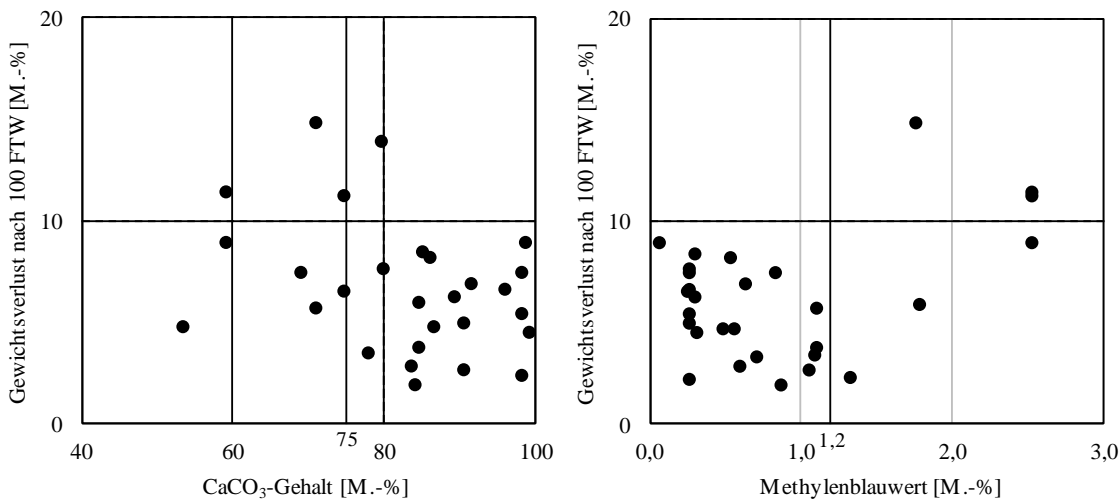


Abbildung 5-20 Einfluss des Calcitgehalts (links) und des Tongehalts (rechts) auf den Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel bei vergleichbarer Druckfestigkeit nach 100 FTW (15 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel;  $f_c \sim 43 \pm 3 \text{ N/mm}^2$ ) [65]

Nur Bolte [101] fand hingegen keinen signifikanten Einfluss des Typs des Kalksteinmehls. Dies kann an den geringen Mengen von Kalksteinmehl liegen. Auch die Mahlfeinheit kann sich negativ auf den Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel auswirken, da feine, hochporöse Stoffe (Tonminerale, poröse Formen des Kalksteins) feiner aufgemahlen und verteilt werden können und sich somit negativ auf den FTW auswirken [27; 65].

#### 5.4.4 Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel mit Tausalzbeanspruchung

Insbesondere auf Verkehrsflächen, auf denen Streusalze oder andere Taumittel verwendet werden, ist neben dem Einfluss von Frost-Tau-Wechseln auch die Verwendung von Taumitteln während der Frost-Tau-Wechsel zu berücksichtigen. Diese Taumittel können in Verbindung mit FTW einen deutlichen größeren Einfluss auf die Schädigung besitzen als der reine Wechsel zwischen dem gefrorenen und getauten Zustand. Durch die Verwendung von Taumitteln und deren Lösung wird der Gefrierpunkt des Porenwassers herabgesetzt, der Porensättigungsgrad jedoch erhöht. Dies kann den kritischen Sättigungsgrad übersteigen [290; 300; 301]. Aufgrund der Verringerung des Dampfdrucks durch in Wasser gelöstes Salz wird die Kondensation von Wasserdampf begünstigt. Infolgedessen wird der Sättigungsgrad von salzwasserhaltigen Poren erhöht. Da die Schädigung des Frostes proportional zum Sättigungsgrad eintritt, ist ein höherer Sättigungsgrad ungünstiger. Durch das präventive Verwenden von Taumitteln wird das Phänomen des Unterkühlens verstärkt, woraus ebenfalls höhere Schädigungen aufgrund der Phasenänderung resultieren können [290]. Die Verwendung von Taumitteln hat sowohl negative als auch positive Effekte auf den Widerstand gegenüber Frost-Tau-Wechseln von Beton. Dabei ist der Anwendungszeitpunkt sowie die Feuchtigkeit des Taumittels entscheidend [290].

Der Eintrag von Salz in den Beton kann die Entstehung eines Salzgradienten zur Folge haben. Das Resultat sind über den Betonquerschnitt hinweg unterschiedliche Gefrieremperaturen und -zeitpunkte [301]. Dieses Schichtfrieren kann zu einer Volumendehnung und einem daraus resultierenden Zwang der gefrierenden Bereiche führen, was wiederum weitere Schädigungen zur Folge hat. Bei sehr hohen Salzkonzentrationen kann die benötigte Wärmeenergie, die zum Schmelzen von Schnee und Eis durch Salz erforderlich ist, die Temperatur in den Betonrandbereichen derart stark senken, dass dadurch eine Art Schockfrost entsteht, das die oberflächennahe Schicht beschädigt. Die dabei auftretenden Zugspannungen überschreiten in der Regel die Zugfestigkeit des Betons. Durch das Kristallisieren von Salzkristallen in größeren Poren kann es, ähnlich wie beim Kristallwachstum des autogenen Quellens bei der Zementhydratation, zu einem Druck innerhalb der Porenstruktur kommen. Dies ist allerdings nur bei einer übersättigten Salzlösung der Fall, wenn z. B. das Wasser aus den Poren verdunstet und das Salz zurückbleibt. Das korrespondierende Eiskristallwachstum ist dabei für die Oberflächenabwitterung verantwortlich.

Als Vorteil von Salzen in der Porenlösung ist der mitunter deutlich abgesenkte Gefrierpunkt der Porenlösung zu nennen, wodurch die Umwandlung des Porenwassers zu Eis erst bei tieferen Temperaturen einsetzt. Dadurch kann, auch bei einer geringen Eiskristallbildung, der Schädigung durch Frost vorgebeugt werden. Da der Frost-Tausalz-Angriff nur die oberflächennahen Bereiche betrifft, ist hierbei nur die Oberflächenabwitterung zu berücksichtigen [301]. Der Grenzwert der Abwitterung liegt dabei, wie in [201; 301] und Anhang H gezeigt, höher als beim reinen Frost-Tau-Wechsel. Für einen höheren Widerstand gegen Frost-Tau- sowie Frost-Tausalz-Wechsel können in den Beton künstlich Luftporen eingetragen werden, die Platz für die sich ausdehnenden Eisvolumen bieten. Dieses Verhalten ist schematisch in Abbildung 5-21 dargestellt.

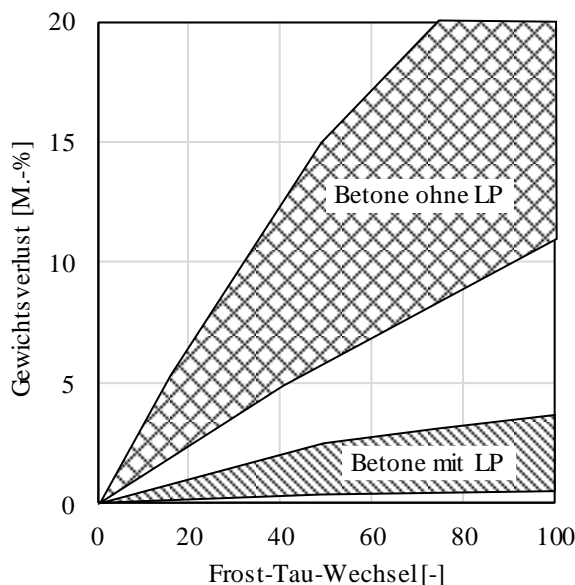


Abbildung 5-21 Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Frost-Tau-Wechsel von Betonen mit und ohne (künstliche) Luftporen nach [301]

Bislang ist bezüglich der Verwendung von Luftporenbildnern in Betonen mit Kalksteinmehl nur wenig Literatur vorhanden. In der Regel wird davon ausgegangen, dass ein Beton, der den üblichen

Test der Frost-Tau-Prüfung besteht, auch die Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes mit eingetragenen Luftporen besteht. Siebel und Sprung [65] zeigten, dass kalksteinmehreiche Betone, die mithilfe von Luftporenbildnern extra eingetragene Luftporen enthalten, innerhalb der normativen Grenzen der Abwitterung liegen und im Vergleich zum Referenzbeton gleichwertig sind. Die Betone von Siebel und Sprung erreichten dabei die gleiche Druckfestigkeit. Auch Dhir et al. [182] kamen zu einem solchen Ergebnis. Des Weiteren zeigte Siebel [301] mit unterschiedlichen Betonen mit und ohne Luftporenbildner, dass der Widerstand gegen Frost-Tausalz-Wechsel stark mit der Druckfestigkeit des Betons korreliert, die Zusammensetzung der Gesteinskörnung jedoch auch einen deutlichen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit besitzen kann. Auch Müller [199] beschrieb einen deutlichen Einfluss der Art der Herstellung und damit auch der Granulometrie von Portlandkalksteinzementen auf die Frostbeständigkeit, bei konstant gehaltener Druckfestigkeit. Bei Bolte [101] und Matthews [284] verfügen die Betone mit eingetragenen Luftporen und bis zu 25 M.-% Kalksteinmehl ebenfalls über ausreichende und vergleichbare Widerstände gegen Frost-Tau(-salz)-Wechsel.

### 5.4.5 Chlorideindringwiderstand

Betonbauteile in Küstennähe sowie Verkehrsflächen aus Beton werden von in Tau- und Meersalz enthaltenen Chloriden angegriffen. Dieser Angriff von Chloridionen auf die in Beton eingebetteten Metalle führt zu einer chloridinduzierten Korrosion. Dies wird in den Expositionsklassen XD und XS berücksichtigt [39]. Der Beton verliert dabei keine Festigkeit, weswegen der Widerstand gegen Chlorideindringung nur hinsichtlich des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung von Bedeutung ist. Der Chlorideindringwiderstand von Beton muss bei Bauteilen, die selten in Verbindung mit Salzlösungen kommen, ständig in Salzlösungen liegen oder Luft-Salzlösung-Wechseln ausgesetzt sind, entsprechend ansteigen. Fest steht, dass die vom Chlorid induzierte Bewehrungskorrosion regelmäßig zu Schäden führt. Prägnante Beispiele hierfür sind Brückenkappen sowie tragende Bauteile im Spritznebelbereich direkt an Verkehrsflächen [47]. Diese müssen sehr häufig unter großem Aufwand instandgehalten, instandgesetzt bzw. ersetzt und erneuert werden. Die Chlorideindringung ist dabei sowohl vom Diffusionsverhalten der Chloridionen in den Beton als auch von der Bindekapazität des Betons in Bezug auf die Einbindung von Chloridionen abhängig [302].

Die Diffusionsprinzipien sind dabei vergleichbar mit denen der Karbonatisierung, jedoch führt ein Chlorideintrag in der Regel zu einer Lochfraßkorrosion, während Karbonatisierung eine flächige Korrosion herbeiführt. Dies wird in Abbildung 5-22 deutlich.



Abbildung 5-22 Unterschiede zwischen der Korrosion durch Karbonatisierung und Chlorideindringung [303]

Um den Chloridwiderstand von Beton bestimmen zu können gibt es mehrere Verfahren, die im Allgemeinen den Chloriddiffusionswiderstand, das kapillare Saugvermögen sowie die elektrische Leitfähigkeit des Betons berücksichtigen [304]. Die Chloridbindekapazität ist maßgeblich vom Gehalt an CSH-Phasen (physikalische Bindung) [305] aber auch vom Aluminiumgehalt aus  $C_3A$  und Puzzolanen (chemische Bindung) im Bindemittelstein abhängig [302]. Bei Zementsubstitution sinkt das Volumen an CSH-Phasen, während es bei einer Sandsubstitution konstant bleibt. Die Chloriddiffusion selbst ist ein komplexer Mechanismus, der von vielen, teilweise unabhängigen Faktoren des Bindemittelsteins bzw. Betons abhängig ist [306]. Dabei wird der Diffusionswiderstand von mehreren Material- und auch Umgebungsparametern wie Temperatur, Zementleimzusammensetzung und -porosität sowie von der Präsenz anderer Kationen beeinflusst. Der Widerstand gegen Chloride bzw. gegen das Eindringen von Chloriden kann gemäß dem Forschungsstand über den Konzentrationsgradienten der Ionen als elektrische Konduktivität des Betons oder über die Diffusionstiefe von Chloridionen bestimmt werden. Im Allgemeinen kann die Diffusion von Chloriden im Beton mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben werden. Darauf basieren auch die meisten Diffusionsmodelle von Beton.

Der Widerstand gegen Chloride wird nach den Grenzwerten der DIN 1045-2 sowie den zugehörigen Prüf- und Anwendungsnormen durch den Chloriddiffusionskoeffizienten beschrieben [39; 201]. Generell steigt der Widerstand gegen Chlorideindringung mit sinkendem  $w/z$ -Wert und kann bei Verwendung von puzzolanischen oder latent hydraulischen Betonzusatzstoffen weiter gesteigert werden [23; 45; 85; 115]. Die Porosität der Matrixphase im Beton reduziert sich während der Chloriddiffusion durch die Bildung von Monochloroaluminat-Hydraten (Friedel's-Salz) und durch die Kristallisation von Calciumchloriden [306]. Eindringende Chloride können auch die Mikrostruktur der Matrix ändern, in die CSH-Phasen eingebunden werden (adsorbiert) oder mit CSH oder verbleibendem  $C_3A$  reagieren [306]. Das Penetrationsverhalten von Chloridionen ist stark von den Eigenschaften des Zementstein abhängig, zu dem sowohl mineralische Füller als auch die Gesteinskörnung auf der Ebene der Mikrostruktur nicht gehören, da diese keine signifikante Porosität oder Oberfläche aufweisen [306].

Interessant ist jedoch, dass bei einem Vergleich der Widerstände gegen Chloride mit der erreichten Druckfestigkeit der Betone gezeigt werden kann, dass auch Betone mit sehr hohen Kalksteinmehlgehalten gleichwertig gegenüber Betonen sind, die kein Kalksteinmehl, sondern nur den Basiszement enthalten. Dies bestätigten auch Versuche von Thomas und Hooton [47] an Straßenbaubetonen mit CEM I und CEM II. Auch Uysal et al. [70] zeigten, dass Zemente mit bis zu 10 M.-% Kalksteinmehl gleichwertige Eigenschaften aufweisen können, ohne dass der  $w/b$ -Wert verändert werden muss. Bei höheren Gehalten tritt infolge des Verdünnungseffektes eine deutlich erhöhte Porosität auf, die den Widerstand gegen Chloride stark reduziert. Matthews [284] kam zu dem Ergebnis, dass der Chlorideindringwiderstand bei einer Zementsubstitution von 5 M.-% durch Kalksteinmehl aufgrund des Füllereffekts gesteigert werden konnte. Der Widerstand nahm jedoch bei 25 M.-% Kalksteinmehlanteil signifikant ab. Ein ähnliches Verhalten belegen auch Versuche von Tsvilis et al. [52]. Seine Versuche machen deutlich, dass bei einer direkten Substitution von Zement durch Kalksteinmehl nur bei geringen Kalksteinmehlgehalten eine Gleichwertigkeit der Betone erreicht wird. Bei zunehmendem Kalksteinmehlgehalt und gleichem Wassergehalt wird der Chloridwiderstand von Betonen aufgrund der steigenden Porosität schlechter. Werden jedoch Portlandkalksteinzemente basierend auf der gleichen Druckfestigkeit verglichen, zeigen daraus hergestellte Betone einen mindestens gleichwertigen Chloridwiderstand [307].

Wenn jedoch Kalksteinmehl zum Zement hinzugegeben wird bzw. ein Teil der Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl ersetzt wird, dann steigt bei gleichem  $w/z$ -Wert die Druckfestigkeit und die Porosität wird verringert. Dadurch sinkt auch der Chloriddiffusionskoeffizient bzw. die Chlorideindringtiefe (je nach Messmethode) und gleicht sich dem des Referenzbetons an. Hierbei treten, vergleichbar mit der Karbonatisierung, zwei gegensätzliche Effekte auf. Zum einen besitzen Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit einen geringfügig höheren  $w/z$ -Wert, wodurch mehr Wasser als für die Zementhydratation notwendig ist eingetragen wird und diffusionsoffene Kapillarporen hinterlässt. Zum anderen erhöht jedoch Kalksteinmehl die Gewundenheit des Porenraums, wodurch der Diffusionsweg größer wird. Außerdem steigt aufgrund des höheren  $w/z$ -Wertes der Hydratationsgrad des Zements, was die Bindekapazität von Chloridionen erhöht. Dies zeigen Versuche von Meddah et al. [255] an Betonen mit bis zu 45 M.-% Kalksteinmehl, die bei der Chloriddiffusion bei gleicher Druckfestigkeit gegenüber dem Referenzbeton mit dem Basiszement gleichwertig sind. Die Wasserabsorption von Betonen stellt ein starkes Indiz für den Widerstand von Betonen gegen Chlorideindringung dar. Huang et al. [295] zeigten in ihren Untersuchungen, dass bei Betonen mit bis zu 30 M.-% Kalksteinmehl die Wasserabsorption mindestens gleichwertig, teilweise sogar besser ist als die der Referenz. Die Chloriddiffusion kann auch durch den schnellen Chlorid-Permeabilitäts-Test (engl. Rapid Chloride Permeability Test, RCPT) durchgeführt werden. Dabei wird durch eine Ladungsänderung im chloridfreien Bereich des Systems gemessen, wie viele Chloridionen durch eine Betonscheibe hindurch diffundiert sind. Li und Kwan [84] zeigten auch



bei diesem Messverfahren, dass die gesamte hindurchdiffundierte Ladung der Chloridionen bei steigendem Kalksteinmehlgehalt und gleicher Druckfestigkeit der Betone geringer wird. Auch Nadelman [91] stützt diese These. Zum Erreichen der gleichen Druckfestigkeit musste sie den  $w/b$ -Wert ihrer Betone absenken. Dabei wiesen die Betone einen ausreichend großen Widerstand gegenüber dem Kristallisationsdruck der eindringenden Chloridionen sowie gegenüber dem kapillaren Saugen auf [91]. Auch die Betone von Palm et al. [23] zeigten ein solches Verhalten. Elgalhud et al. [307] führten eine umfassende Studie zum Widerstand von Betonen mit Kalksteinmehl gegen Chloride durch. Sofern kein Portlandkalksteinzement verwendet wurde, sondern das Kalksteinmehl separat zugegeben wurde, erreichten Betone mit Kalksteinmehl bei höherer Druckfestigkeit eine geringere Porosität und auch einen größeren Widerstand gegen das Eindringen von Chloriden. Bei gleicher Druckfestigkeit sind sie jedoch gleichwertig im Vergleich zur jeweiligen Referenz. Die Ergebnisse von Dhir et al. [306], dargestellt in Abbildung 5-23, zeigen ein ähnliches Verhalten, im Vergleich zur Druckfestigkeit. Auch Hornain beschreibt eine Vergleichbarkeit der Druckfestigkeit mit dem Chloriddiffusionskoeffizienten von Betonen mit Kalksteinmehl. Die Betone von Palm et al. [23] und Müller et al. [104], die bis zu 50 M.-% Kalksteinmehl enthielten, wiesen bei gleicher Druckfestigkeit ebenfalls einen gleichwertigen Chloriddiffusionskoeffizienten auf.

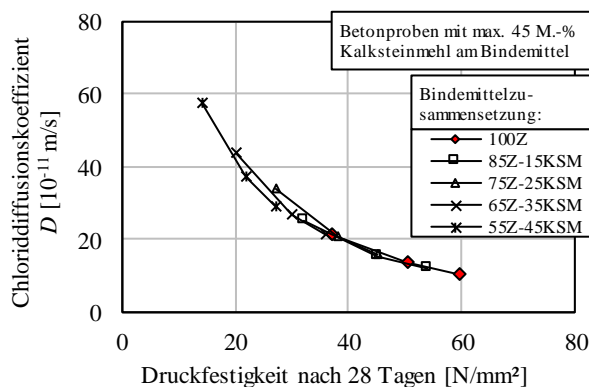


Abbildung 5-23: Darstellung des Chloriddiffusionskoeffizienten von Betonen mit bis zu 45 M.-% Kalksteinmehl im Vergleich zur Betondruckfestigkeit mit Daten aus [182]

Jedoch ist die Porosität von kalksteinmehlhaltigen Mörteln und Betonen, bezogen auf den Bindemittelstein, geringer als bei reinen Bindemittelsteinproben [306]. Dies verdeutlicht, dass die Porosität der Kontaktzone (ITZ) der Betone mit Kalksteinmehl sowohl durch eine homogenere CSH-Keimbildung als auch durch eine Erhöhung der Packungsdichte um das Gesteinskorn herum reduziert wird. Dagegen zeigen die Untersuchungen von Lollini et al. [209], dass bei gleicher Druckfestigkeit die Chlorideindringwiderstände im Rapid Chloride Migration Test bei Betonen mit Kalksteinmehl geringfügig höher liegen als beim Referenzzement. In Abbildung 5-24 sind die Unterschiede einer Sandsubstitution und einer Basiszementsubstitution durch Veränderung des Leimvolumens über die jeweilige Druckfestigkeit der Betone aufgetragen. Dabei erreichen die kalksteinmehlhaltigen Betone, selbst bei einer Klinkersubstitution, etwa gleichwertige Widerstände gegen Chloridionen wie der Basiszementbeton.

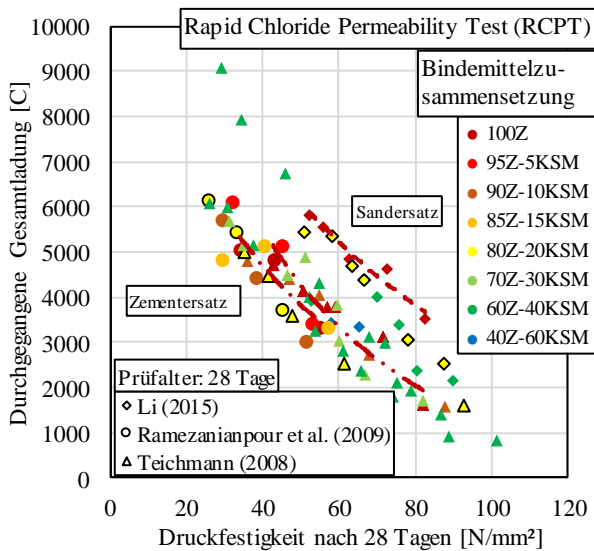


Abbildung 5-24 Unterschied des Widerstandes gegen Chloride bei Betonen mit Kalksteinmehl als Zementersatz (links) und bei Betonen mit Kalksteinmehl als Sandersatz (rechts) mit Daten aus [84; 143; 230]

Elgalhud zeigte außerdem, dass der Einfluss der Mahlfineinheit des verwendeten Kalksteinmehls auf das Chlorideindringverhalten eher über einen Vergleich mit der Druckfestigkeit als über einen Vergleich mit einem  $w/z$ - oder  $w/b$ -Wert dargestellt werden kann [307].

Die Mineralogie bzw. die Zusammensetzung des Kalksteinmehls spielt bei dem Widerstand gegen Chloridangriff eine untergeordnetere Rolle [114]. Das verwendete Kalksteinmehl selbst sollte jedoch keine signifikante Porosität aufweisen, wie dies bei künstlich hergestellten Kalksteinmehlen der Fall ist [306].

Bonavetti zeigte in ihren Versuchen sehr deutlich, dass auch die Nachbehandlung einen großen Einfluss auf den Chloridwiderstand besitzen kann. Bei Wasserlagerungen zeigen Betone mit Kalksteinmehl ein geringfügig schlechteres, während bei Luftlagerung ebendiese Betone ein günstigeres Verhalten gegenüber der Referenz bei gleicher Druckfestigkeit aufweisen [148].

Abschließend kann festgehalten werden, dass Portlandzement im Vergleich zu Zementen mit Puzzolanen oder Hüttensand im Allgemeinen keinen guten Widerstand gegen Chloride aufweist [23; 45; 85; 115]. Insbesondere die Verwendung von Zementen mit Hüttensand kann den Widerstand gegen Chloride signifikant erhöhen [308]. Die permeable Porosität nimmt bei Verwendung von Puzzolanen oder Hüttensand im Vergleich zu Kalksteinmehl ab [115]. Praxisnahe Versuche an Verkehrsflächen in Kanada zeigten jedoch, dass bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit die Chlorideindringwiderstände von Betonen mit und ohne Puzzolanen und Kalksteinmehl jeweils denen nur mit Puzzolanen glichen [309]. Demnach führt die Verwendung von Kalksteinmehl auch bei ternären Bindemitteln bei gleicher Druckfestigkeit zu keiner Verschlechterung des Widerstandes gegen Chlorideindringung.

#### 5.4.6 Widerstand gegen chemischen Angriff

Betonbauteile, die chemisch durch Grundwasser, Boden oder Abwasser angegriffen werden, müssen nach der Expositionsklasse XA für den chemischen Angriff bemessen werden. Dabei beschreiben die Unterklassen 1-3 verschieden starke Schädigungskonzentrationen in dem den Beton umgebenden Medium. Beim chemischen Angriff auf Beton dringen Säuren und Salze aus dem umliegenden Milieu in den Beton ein und führen zu einer inneren Gefügeschädigung und einer Herauslösung des Bindemittelsteins. Starke Säuren, wie die Schwefelsäure, reagieren mit der Tonerde und dem Eisenoxid im nicht reagierten Bindemittel und im Bindemittelstein und bilden wasserlösliche Salze, die den Bindemittelstein von der Oberfläche her auflösen. Auch andere Säuren, wie Kohlensäure oder Salzsäure, sowie Salze, wie Magnesium- oder Ammoniumsalze, können in dem Beton eine Schädigung hervorrufen. [310]. Der Angriff ist maßgeblich von der Konzentration des angreifenden Stoffes sowie dessen pH-Wert abhängig. Generell wird bei dem chemischen Angriff in lösende und treibende Angriffe unterschieden [311]. Beim lösenden Angriff bewirkt eine Reaktion des schädigenden Stoffes mit dem Bindemittelstein dessen Auflösung, die vorwiegend von Säuren, Salzen, Fetten und Ölen hervorgerufen wird. Das Treiben wird in der Regel durch in den Beton eindringendes Sulfat oder Nitrat und dessen Reaktion mit den Aluminaten und Carbonaten im Bindemittelstein und in der Gesteinskörnung verursacht. Häufig wirken beide Mechanismen parallel [312]. In das durch die Lösung entstandene poröse Gefüge des Bindemittelsteins kann Sulfat vereinfacht eindringen und den Beton schädigen. Insbesondere in Betonen, die mit Abwässern in Berührung kommen, wird der Sulfatangriff maßgebend. Aufgrund der biogenen Abbauprozesse im Abwasser wird Schwefelwasserstoff frei, der im Wasser zu Schwefelsäure reagiert [310–312]. Da der treibende Angriff deutlich größere Schädigungen hervorruft als die die Randzone betreffende Auflösung des Bindemittelsteins [312], wird nachfolgend nur auf den Widerstand des Betons gegen den Angriff durch Sulfat eingegangen.

Da die Schwefelsäure sowohl als Säure vorliegt als auch Sulfat in den Beton eintragen kann, wird der Widerstand von Betonen und Bindemittelsteinen in der Regel unter dem Einfluss von Natrium- bzw. Magnesiumsulfat bei unterschiedlichen Temperaturen hinsichtlich des Sulfatreibens geprüft. Mit dem Säuregrad nach Baumann-Gully sowie dem Sulfatgehalt wird der Angriffsgrad eines Bodens oder Wassers nach DIN 4030-1/-2 beurteilt [310].

Die Prüfmethode für den dafür erforderlichen Widerstand des Betons gegen den chemischen Angriff sind im DIBt-Sachstandsbericht über den Sulfatangriff auf Beton geregelt [313]. Dabei wird primär der Angriff des Sulfats auf den Beton geprüft, der stellvertretend für den chemischen Angriff steht. Der chemische Angriff bewirkt eine Betonkorrosion und beeinflusst die Bewehrung nur indirekt [39]. Das schematische Vorschreiten der Sulfatreaktion ist in Abbildung 5-25 dargestellt.

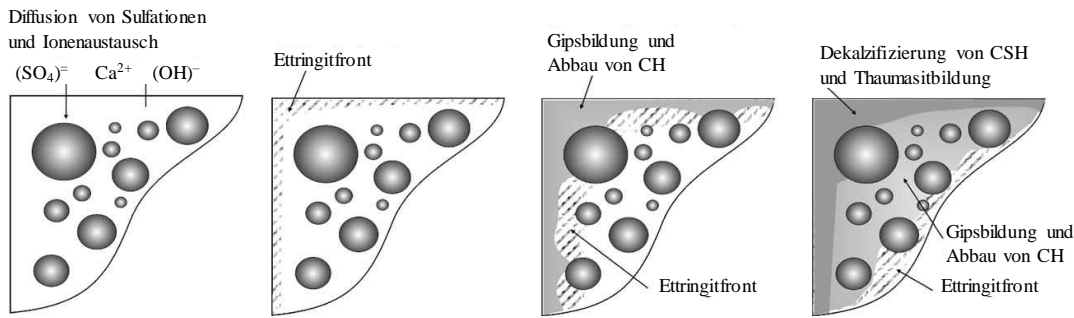


Abbildung 5-25 Zeitlicher Ablauf der schädigenden Reaktionen zwischen Hydratationsprodukten und eindringenden Sulfationen [314]

Wenn Sulfationen in den Beton eindringen, insbesondere in den Bindemittelstein, können volumensensitive Phasen wie Ettringit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ) oder bei einem hohen Sulfatgehalt auch Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) gebildet werden [51; 312; 314]. Beim Vorhandensein von Carbonaten, vorrangig Calciumcarbonat, ist auch eine Bildung von Thaumasit ( $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) möglich. Die Bildung dieser Sulfatreaktionsprodukte bedingt eine starke Volumenzunahme um mehrere Volumenprozent, die eine erhebliche Sprengwirkung besitzt und dadurch den Bindemittelstein mitunter vollständig zerstören kann. Diese Art der Zerstörung wird Sulfatreiben genannt [310]. Bei der Kristallisation von Ettringit sind Spaltdrücke bis zu 350 MPa möglich, die das Gefüge im Bindemittelstein im Beton zerstören [315]. Welche Reaktionsprodukte entstehen, ist maßgeblich von der Zusammensetzung des Bindemittelsteins, im Besonderen dem Aluminatgehalt, aber auch von den Umgebungsbedingungen, wie der Sulfatkonzentration und der Temperatur, abhängig [316]. Der Widerstand ist darüber hinaus maßgeblich von der Porosität abhängig [146]. Demnach ist bei sehr geringen  $w/z$ -Werten und  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalten nur eine sehr geringe Schädigung aufgrund eines chemischen Angriffs erkennbar [146]. Der  $w/z$ -Wert alleine ist dabei jedoch völlig ungeeignet zur Beschreibung des Widerstandes gegen Sulfatangriff. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Bindemittelsteins werden unterschiedliche Sulfatreaktionsprodukte gebildet, die in Abbildung 5-26 dargestellt sind.

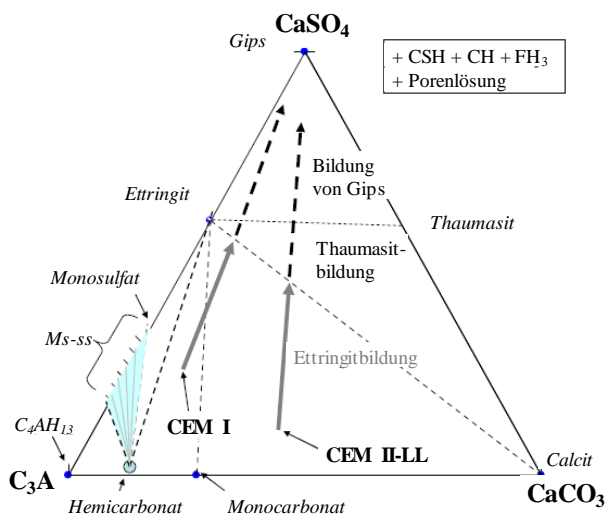


Abbildung 5-26 Bildung von treibenden Produkten der Sulfatreaktion in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Bindemittels [50]

Die Schädigung bei Sulfatangriff ist bei kalksteinreichen Zementen modifiziert [317]. Aufgrund der Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit dem Aluminat im Portlandzementklinker zu Calciumkarboaluminaten kann dem Kalksteinmehl ein gewisser Beitrag zum Widerstand gegen Sulfatangriff zugesprochen werden, der über den Füllereffekt und eine Reduktion der Porosität hinaus geht [184]. Daneben kann in Umgebungen, in denen sich die angreifende Säure nur sehr langsam erneuert, Kalkstein als Mehl oder als Gesteinskörnung vorteilhaft sein, da es die Säure durch die Bildung von Sulfocarbonaten neutralisiert und als Opfermaterial fungiert [318].

In gewöhnlichen Portlandzementen entsteht durch die Schwefelreaktion vorwiegend Ettringit, während bei kalksteinreichen Bindemittelsystemen neben Ettringit, aufgrund des geringeren freien  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, auch schädigendes Thaumasit gebildet wird [316]. Auch die Lagerungsart spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Während bei einer Lagerung in  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen deutlich größere Schädigungen nachgewiesen werden, sind die Schäden an den Proben in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen geringer [317]. Thaumasit bildet sich insbesondere bei kalten und nassen Umgebungsbedingungen [317] und wurde von Matthews [284] unabhängig vom Kalksteingehalt im Beton festgestellt.

Die Prüfung der Schädigung wird meist über die Längenänderung von Proben ermittelt, die in stark schwefelhaltigem Wasser gelagert werden. Dabei erfahren die Proben aufgrund der chemischen Reaktion des Bindemittelsteins und des Sulfats eine Expansion bis hin zu makroskopischen Rissen und der vollständigen Zerstörung der Probekörper.

Insbesondere der Widerstand gegen Sulfatangriff von Betonen mit unterschiedlichen Gehalten an Kalksteinmehl wurde in den Forscherkreisen um Hooton [60; 253; 319] und Irassar [146; 314; 320] intensiv untersucht. Dabei wurde sowohl die Gesteinskörnung als auch der Zement durch Kalksteinmehl ersetzt. Hierbei zeigte sich, dass bei einer direkten Substitution von Zement durch Kalksteinmehl der Widerstand gegen Sulfatangriff aufgrund des Verdünnungseffektes und des steigenden  $w/z$ -Wertes bei gleichbleibendem  $w/b$ -Wert geringer wird. Dies ist mit einem erhöhten freien Wasservolumen zu begründen, was eine verringerte Druckfestigkeit und einen vergrößerten Porenraum zur Folge hat. Zudem ist die Schädigung durch Sulfatangriff vom  $\text{Ca/Si}$ -Verhältnis in den CSH-Phasen abhängig. Je höher dieses ist, desto anfälliger ist der Bindemittelstein gegen den Angriff von Sulfat [321]. Das  $\text{Ca/Si}$ -Verhältnis ist dabei abhängig vom  $w/z$ -Wert und kann durch Verwendung von Betonzusatzstoffen mit reaktivem Silizium gesteuert werden [315; 322]. Der Verdünnungseffekt des Kalksteinmehls kann zu einer positiven Wirkung führen, wird jedoch von der geringeren Druckfestigkeit aufgrund des höheren  $w/z$ -Wertes überlagert. Kalksteinmehl kann beim Angriff von Sulfat die Bildung von Thaumasit begünstigen und große Schädigungen des Betons hervorrufen [146; 317]. Barker und Hobbs [317] und Heinz und Urbonas [316] zeigten, dass auch bei geringen Temperaturen kalksteinmehlhaltige Bindemittelsteine ähnliche Grade der Expansion und Zerstörung durch Sulfatangriff zeigen, obwohl der Schädigungsmechanismus ein anderer ist.

Versuche von Barker und Hobbs [317] zeigen ein vergleichbares Verhalten von Portlandzement und Portlandkalksteinzementen mit 15 M.-% Kalksteinmehl bei unterschiedlichen Lagerungsarten und  $w/z$ -Werten bei sonst gleicher Druckfestigkeit. Nadelman [91] zeigte in ihren Versuchen, dass Kalksteinmehl bei hohen  $w/b$ -Werten den Widerstand gegen einen chemischen Angriff verschlechtert, bei geringen  $w/b$ -Werten jedoch deutlich verbessert. Hierbei wurde der Angriff mit Natriumsulfat und Calciumnitrat verursacht, wobei unterschiedliche, jedoch bei Betonen mit Kalksteinmehl geringere Schädigungsmechanismen auftraten. Dies wurde auf eine geringere Permeabilität zurückgeführt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Versuche an Betonen mit bis zu 15 M.-% Kalksteinmehl und  $w/b$ -Werten von 0,6 und 0,42, die direkt dem Meerwasser ausgesetzt waren [34]. Tosun-Felekoglu [323] fand heraus, dass auch Betone aus kalksteinreichen Zementen gute Widerstände gegen Sulfatangriff bei niedrigen Temperaturen trotz erhöhter Thaumasitbildungsgefahr aufweisen. Hierbei wurde jedoch der Zement durch Kalksteinmehl substituiert, wodurch der  $w/z$ -Wert erhöht und die Druckfestigkeit stark reduziert wurde. Auch die Versuche von Hartshorn et al. [324; 325] machten deutlich, dass der Widerstand gegen Sulfateindringung mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt in Portlandkalksteinzementen mit gleichem  $w/z$ -Wert steigt. Wird dabei nur der Zement durch Kalksteinmehl ersetzt, dann zeigt sich eine schädigende Expansion aufgrund treibender Sulfatminerale, wie in Abbildung 5-27 zu sehen ist, da infolgedessen der  $w/z$ -Wert steigt und die permeable Porosität größer wird, die Widerstandsfähigkeit aufgrund geringerer Druckfestigkeiten jedoch abnimmt.

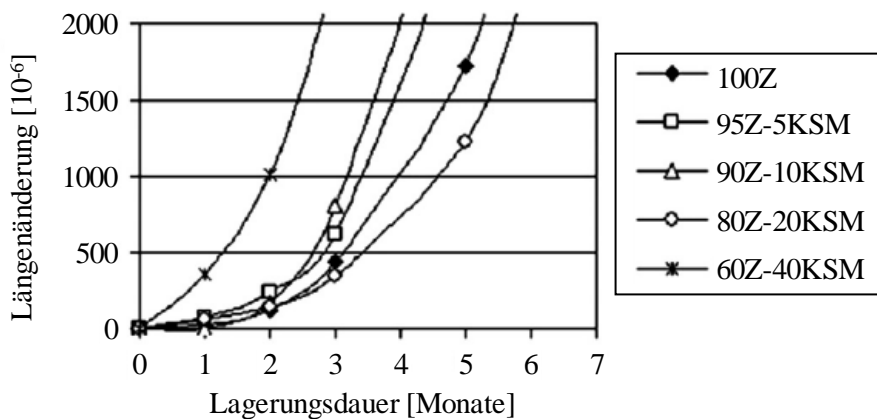


Abbildung 5-27 Expansion von Mörtel mit Kalksteinmehl als Zementsubstitution durch schädigende Sulfatreaktionen aus [323]

Wird jedoch Kalksteinmehl hinzugegeben, ohne dem Zementgehalt zugerechnet zu werden, kann das Kalksteinmehl günstig wirken [184]. Beim Ersatz von Sand bzw. Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl sinkt die Expansion durch Schwefelreaktionen im Beton, da der Zement auf Bindemittel Ebene verdünnt wird und der  $w/b$ -Wert verringert wird. Bei gleicher Druckfestigkeit zeigt sich, dass der Widerstand gegen Sulfatangriff durch die Verwendung von Kalksteinmehl erhöht wird [170; 198; 250; 315; 326]. Dies wird auch an den Probekörpern von Baldermann et al. [198] in Abbildung 5-28 deutlich.

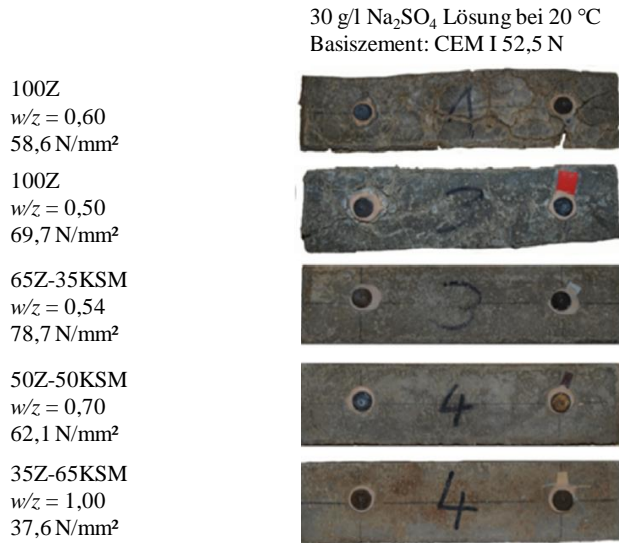


Abbildung 5-28 Schädigung von Bindemittelstein mit verschiedenen Bindemittelzusammensetzungen mit Angabe der Druckfestigkeit nach 28 Tagen [198]

Soroka und Stern [141] bewiesen eine deutliche Verbesserung sowohl hinsichtlich der verbleibenden Druckfestigkeit im Laufe der Prüfung des Widerstandes gegen einen chemischen Angriff als auch hinsichtlich der Dauer bis zum Reißen der Probe bei steigenden Gehalten an Kalksteinmehl im Bindemittel.

Versuche von Baldermann et al. [198] führten zu der Erkenntnis, dass eine Mischung mit 35 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel und abgesenktem  $w/b$ -Wert vergleichbare Widerstände gegen Sulfat aufweisen wie der Referenzzement mit  $w/z = 0,50$ . Heinz und Urbonas [316] wiesen an Bindemittelsteinen mit bis zu 30 M.-% Kalksteinmehl und  $w/b = 0,50$  ein ähnliches Verhalten bei Temperaturen von 20 °C und 5 °C nach. Die beiden Betone wiesen in etwa die gleiche Druckfestigkeit auf. Zudem wurde eine starke Abhängigkeit des Widerstandes gegen Sulfat von der Art des Kalksteinmehls festgestellt. Bei Proben mit sehr hohen Gehalten an Kalksteinmehl war eine Thaumazitbildung nachweisbar. Die Kalksteinmehle mit sehr hohen Calcitgehalten besaßen dabei die schlechtesten Widerstände gegen Sulfat. Die gleichzeitige Verwendung von Puzzolanen, wie Hüttensand, Flugasche oder calcinierten Tonen kann den Widerstand gegen Sulfatangriff stark erhöhen. Versuche von Mittermayr et al. [327] machen deutlich, dass auch bei Verwendung von hüttensandhaltigen Zementen ein Einsatz von Kalksteinmehl bei vergleichbaren Druckfestigkeiten zu mindestens gleichwertigen Widerständen führt.

Im Laufe der Prüfung zeigte sich an Ergebnissen von Sezer, dass Mörtel, die Kalksteinmehl enthalten, bei gleicher Druckfestigkeit, hier 20 N/mm<sup>2</sup>, eine geringere innere Schädigung und kleinere Expansionen erfahren als die Referenzmörtel. Abbildung 5-29 zeigt dabei deutlich, dass der Widerstand gegen Sulfat von Mörtel mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit besser ist als der des Referenzmörtels.

Bei gleicher Druckfestigkeit zeigten auch alle Mörtel von Tosun-Felekoglu [323] in Abbildung 5-27 (S. 110) einen guten, teilweise sogar besseren Widerstand gegen Sulfatangriff als Mörtel mit dem

Basiszement. Auch Versuche von Chiker et al. [211] machten deutlich, dass bei üblichen  $w/z$ -Werten und ähnlichen Druckfestigkeiten Betone mit Kalksteinmehl bessere Widerstände sowohl gegen Sulfatangriff als auch gegen kombinierten Sulfat-Chlorid-Angriff aufwiesen. Lediglich bei  $w/z = 0,8$  zeigten Betone mit Kalksteinmehl ein ähnliches Verhalten wie die Referenzbetone.

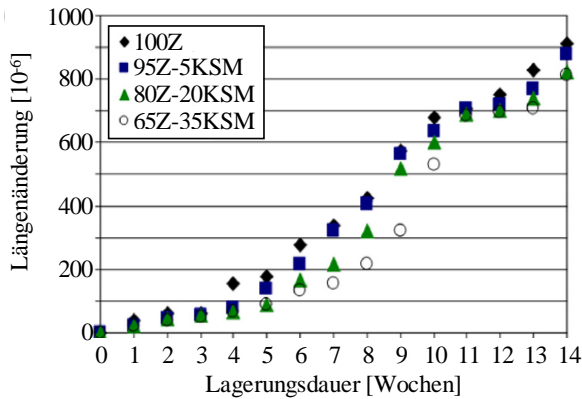


Abbildung 5-29 Expansion durch schädigende Sulfatreaktion von Mörtel mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit aus [170]

Die Mahlfeinheit der Kalksteinmehle brachte in Versuchen von Soroka und Stern [141] keinerlei Unterschiede im Widerstand gegen den chemischen Angriff hervor. Ryou et al. [256] hingegen zeigte auf, dass bei steigender Mahlfeinheit der Kalksteinmehle der Widerstand geringer wird, jedoch bei gleicher Druckfestigkeit immer als gleichwertig mit der Referenz ohne Kalksteinmehl anzusehen ist. Soroka und Setter [184] wiesen darauf hin, dass die Mahlfeinheit des verwendeten Gesteinsmehls mindestens der Mahlfeinheit des Zements entsprechen sollte. Versuche, in denen neben Kalksteinmehl auch Dolomitmehl und Basaltmehl als Bindemittelbestandteil untersucht wurde, zeigten deutlich, dass Kalksteinmehl hierbei am besten abgeschnitten hat [184]. Die schädigenden Expansionen waren bei den anderen beiden Gesteinsmehlen deutlich höher als bei Kalksteinmehl. Bei Betonen mit Quarzmehl wurde von Justnes [328] nahezu keine schädigende Thaumazitbildung festgestellt.

Der Einfluss der Nachbehandlungsdauer und -art auf den Sulfateindringwiderstand ist bei kalksteinmehlhaltigen Betonen geringer als bei herkömmlichen Betonen [148]. Eine verlängerte Nachbehandlungsdauer führt dabei zu einem erhöhten Widerstand gegen Sulfat. Eine Karbonatisierung der Betonoberfläche, durch  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft oder  $\text{HCO}_3^-$  aus dem Meerwasser, kann das Eindringen des angreifenden Stoffe hemmen [310].

In Langzeitversuchen zeigte Torres et al. [329], dass nach 5 Jahren sowohl in Betonen, die Kalksteinmehl enthielten, als auch in den Referenzbetonen ohne Kalksteinmehl eine Thaumazitbildung nachweisbar war. Die Thaumazitbildung in den Referenzbetonen wurde mit dem Vorhandensein von Calciumcarbonat aufgrund der fortschreitenden Karbonatisierung begründet. Diese Reaktion wird mit Gl. 5-13 beschrieben und „indirekte CSH-Route“ genannt [316]. Dabei wurden die schädigenden Reaktionsprodukte sowohl in der Kontaktzone als auch in den unhydratisierten Klinkerkörnern gefunden.





Im Allgemeinen kann zusammengefasst werden, dass Kalksteinmehl als Zementhauptbestandteil mitunter den Widerstand gegen Sulfatangriff verschlechtert. Wird jedoch ein kalksteinmehlhaltiges Bindemittel bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit eingesetzt, wird der Widerstand des Betons gegen Sulfatangriff im Vergleich zum Referenzbeton ohne Kalksteinmehl erhöht. Dies kann damit begründet werden, dass Kalksteinmehl die Packungsdichte im Beton verbessert, bei gleicher Druckfestigkeit die Porosität verringert und chemisch mit den Aluminaten im Zement reagiert und demnach die schädigende Sulfatreaktion reduziert. Eine erhöhte Thaumasitbildung war insbesondere bei niedrigen Temperaturen maßgeblich für die schädigende Expansion verantwortlich, jedoch waren die Schädigungen vergleichbar mit der Referenz, trotz anderer Schädigungsmechanismen. Um den Sulfatwiderstand weiter zu steigern, können Kompositzemente mit Flugasche, calciniertem Ton oder Hüttensand verwendet werden [330]. Diese weisen auch in Kombination mit Kalksteinmehl bessere Widerstände gegen Sulfatangriff auf als die jeweilige Referenz ohne Kalksteinmehl. Dabei ist die Wirkung von Kalksteinmehl in hüttensandhaltigen Betonen vergleichbar mit den Referenzbetonen und beeinflusst den Widerstand gegen Sulfatangriff nicht oder positiv [322; 327].

#### 5.4.7 Widerstand gegen Abrasion

Betone, die neben chemischen Angriffen und Umgebungseinflüssen auch einer gewissen mechanischen Belastung unterliegen, müssen nach EN 206-1 auch einen Widerstand gegen Abrasion (XM) aufweisen. Der Grad der mechanischen Abrasion steigt zum einen mit der Belastung durch schwerer werdende Fahrzeuge und steifere Reifenmaterialien und zum anderen durch höhere abrasive Belastungen durch Geschiebe in Gewässern sowie Flüssigkeitsströmungen [331]. Beispiele für stark mechanisch belastete Betone sind solche in Industrieböden und auf Verkehrsflächen mit Schwerlastverkehr oder Betone in Wasserbauwerken mit fließendem Wasser, das meist Sedimente und Partikel enthält. Besonders die Oberfläche des Betons ist von der Abrasion betroffen und muss einen ausreichenden Widerstand dagegen aufweisen. Das Einstreuen von Hartstoffen, wie Brechsanden und weiterem Zement kann die Oberflächenhärte und den Abrasionswiderstand erhöhen [331]. Für die Widerstandsfähigkeit spielen sowohl die Druckfestigkeit als auch die Porosität der oberflächennahen Betonzusammensetzung eine große Rolle [332]. In Kapitel 4.6.3 konnte bereits gezeigt werden, dass Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit in der Regel eine gleichwertige bis geringere Porosität sowie vergleichbare Zugfestigkeiten aufweisen. Der Widerstand gegen Abrasion korreliert zwar mit der Druckfestigkeit, ist jedoch maßgeblich von der Biegezugfestigkeit abhängig, die die Eigenschaften der Randzone besser abbilden kann [331]. Die Ergebnisse in Kapitel 5.3.2 zeigen eine Gleichwertigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl gegenüber den Referenzbetonen beim Vergleich von Betondruckfestigkeit und Zugfestigkeit. Die Auswertung von in der Fachlite-

ratur beschriebenen Versuchen in Kapitel 5.3.1 hat gezeigt, dass Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Betondruckfestigkeit mindestens gleichwertige Zugfestigkeiten aufweisen wie die Referenzbetone mit dem Basiszement.

In seinen Versuchen zeigten Dhir et al. [182], dass die Abrasionstiefe als Größe des Widerstandes gegen Abrasion von Beton maßgeblich von der Druckfestigkeit des Betons abhängig ist. Die Betone mit zunehmendem Anteil Kalksteinmehl hatten zwar geringere Druckfestigkeiten, aber es zeigte sich ein Verlauf der Datenpunkte ähnlich dem bei den vorhergenannten Umwelteinflüssen, sodass der Schluss gezogen werden kann, dass bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit auch ein vergleichbarer Widerstand gegen Abrasion erreicht wird. Da Kalksteinmehl als Gesteinsmehl mit einer ähnlichen Druckfestigkeit und Härte wie die Gesteinskörnung im Beton auftritt und eine deutlich höhere Druckfestigkeit als der Zementstein aufweist, liegt die Annahme nahe, dass nach wie vor nur die Eigenschaften des Bindemittelsteins beim Widerstand gegen Abrasion maßgebend sind. Dhir et al. [182] wiesen aber darauf hin, dass die Betone mit Kalksteinmehl unsensibler auf Lagerungsbedingungen reagierten und sich robuster gegenüber äußeren Einflüssen zeigten.

Bei vergleichbarer Druckfestigkeit und Substitution von Sand durch Kalkstein- bzw. Marmormehl zeigten Binici et al. [333], dass Betone mit höherem Gesteinsmehlanteil einen deutlich höheren Widerstand gegen Abrasion aufwiesen. Bei diesen Versuchen war die Abrasionstiefe von Betonen mit Marmormehl halb so groß wie bei Betonen mit Kalksteinmehl. Beide lagen jedoch deutlich unterhalb der Referenz. Li et al. [250] zeigten, dass bei Füllergehalten im Sand von bis zu 10 M.-% Kalksteinmehl bessere Widerstände gegen Abrasion erreicht werden konnten. Auch die Ergebnisse von Dhir et al. [182] machten deutlich, dass bei gleicher Druckfestigkeit gleichwertige Widerstände gegen Abrasion von Betonoberflächen erreicht werden können. Auch bei einer Zementsubstitution durch Kalksteinmehl konnte von Bodnarova et al. [334] nachgewiesen werden, dass auch hier ein geringfügig besserer Abrasionswiderstand gegenüber der Referenz erreicht wurde, obwohl die Druckfestigkeit des kalksteinmehlhaltigen Betons geringer war. Wird Kalksteinmehl in Betonen, die bereits Silikastaub enthalten, beigemischt, erhalten diese Betone bei gleicher Druckfestigkeit einen gleichwertigen Widerstand gegen Abrasion [335]. Die Abrasion einer Betonoberfläche kann jedoch auch durch die Nachbehandlung der Oberfläche erhöht werden [331; 332]. Dieser Aspekt ist allerdings bei den hier angeführten Vergleichen bezüglich der Gleichwertigkeit von Betonen mit- und ohne Kalksteinmehl vernachlässigbar.

### 5.5 Kriechen und Schwinden

Der Großteil der isothermen lastunabhängigen Verformungen in einem porösen Material wird durch die Abgabe oder Aufnahme von Wasser hervorgerufen, was ein Schwinden oder Quellen des Betons verursacht. Daneben können isotherme Belastungen bzw. Belastungsänderungen des Betons Kriechverformungen verursachen. In Beton können auch andere Verformungen durch chemische Reaktionen, wie z. B. Hydratation, Alkali-Kieselsäure-Reaktion, Karbonatisierung oder Ettringit-

bildung bei Sulfatangriff sowie durch Porenstrukturänderungen und Temperaturschwankungen hervorgerufen werden [28]. Diese können jedoch in der Regel durch eine geeignete Materialwahl oder eine verbesserte Betontechnologie vermindert werden.

### **Schwinden**

Die Veränderung des internen Feuchtegehalts des Bindemittelsteins führt zu einer Volumenveränderung des Betons. Diese Volumenveränderung führt neben einer messbaren Längenänderung auch zu sichtbaren und nicht sichtbaren, mikroskopischen Rissen. Die durch die Risse entstandene erhöhte Permeabilität kann die Dauerhaftigkeit des Betonbauteils beeinflussen und sogar ein mechanisches oder ästhetisches Versagen hervorrufen [336; 337]. Außerdem stoppt bzw. reduziert die Austrocknung die Hydratation mitunter stark, die nach Wiederbefeuchtung nicht vollständig fortgesetzt wird.

Das Volumen von erhärtetem Zementleim wird maßgeblich von der Änderung der inneren relativen Luftfeuchtigkeit ( $RH_i$ ) beeinflusst, die von der relativen Feuchtigkeit der Umgebung ( $RH_a$ ) abhängig ist, da sich aufgrund der Thermodynamik immer ein Feuchtgleichgewicht einstellen möchte. Außerdem besitzt der Diffusionswiderstand der Porenstruktur des Bindemittelsteins bei Wasseraufnahme oder -abgabe einen großen Einfluss auf das Verformungsverhalten. Wenn ein Unterschied zwischen den beiden Luftfeuchten besteht, wird Wasser im Porenraum des Betons an die Umgebung abgegeben oder von ihr wiederaufgenommen. Dies äußert sich aufgrund physikalischer Mechanismen in einer Volumenänderung, die als Schwinden (Volumenabnahme,  $RH_i > RH_a$ ) und Quellen (Volumenzunahme,  $RH_i < RH_a$ ) bezeichnet wird. Wird ein zuvor geschwundener Bindemittelstein wiederbefeuchtet, sind die Verformungen durch Quellen nur zum Teil reversibel. Die Mechanismen für das reversible Schwinden sind inzwischen gut bekannt und beschrieben [338]. Bei normalfesten Betonen ist das Trocknungsschwinden die maßgebliche Schwindart bei der Berechnung der Schwinddehnung. Bei üblichen Konstruktionsbetonen ist etwa die Hälfte der Schwindverformung reversibel [339; 340]. Das Trocknungsschwinden ist dabei maßgeblich von der Art des Bindemittels, der Menge an Wasser und der Art- und Menge der Gesteinskörnung abhängig [154; 339].

Im Bauwesen wird diese isotherme Längenänderung als axial angenommen, obwohl sie in der Thermodynamik uniaxial vorliegt [341]. Je nach Zeitpunkt, äußeren und inneren Einwirkungen können die hygrischen Verformungen in verschiedene Arten unterteilt werden. Dabei wird zunächst in chemisches Schwinden (bedingt auch Karbonatisierungs- und autogenes Schwinden) und physikalisches Schwinden, bei dem eine Verformung durch eine nach außen gerichtete Austrocknung stattfindet, unterschieden. Autogenes Schwinden und Karbonatisierungsschwinden werden durch chemische Reaktionen verursacht, die Mechanismen sind jedoch physikalischer Natur. Das chemische Schwinden, insbesondere das plastische Schwinden kann durch eine ausreichende Nachbehandlung bzw. eine externe Wassersättigung bei  $w/z$ -Werten kleiner 0,42 minimiert werden [150].

Bei der Hydratation von Zement oder anderen hydraulischen Bindemitteln wird Wasser chemisch in den Hydratationsprodukten gebunden. Da chemische Bindungen einen geringeren atomaren Abstand zwischen den Molekülen besitzen als physikalische Bindungen, wird das Volumen der Hydratationsprodukte im Verhältnis zum Volumen der Ausgangsstoffe kleiner. Das chemische Schwinden ist das negative molare Volumenverhältnis der Ausgangsstoffe zu den Reaktionsprodukten der Hydratation und ist abhängig von der Zementzusammensetzung, dem  $w/z$ -Wert und der Umgebungstemperatur [342]. Im viskosen Zustand des Zementleims wird chemisches Schwinden direkt durch eine äußere Volumenänderung deutlich. Nachdem der Bindemittelstein erhärtet ist, erzeugt die Hydratation einen Wassermangel innerhalb des geschlossenen Systems des Bindemittelsteins und bewirkt eine ursächlich physikalische Volumenänderung des Bindemittelsteins. Dieses wird auch autogenes Schwinden genannt. Das chemische Schwinden beginnt mit der Wasserzugabe bei der Herstellung von Beton und ist besonders in den ersten Stunden und Tagen sehr dominant, schwächt jedoch nach kurzer Zeit ab. Wenn der Beton erstarrt ist, ist das chemische Schwinden beendet und das autogene, chemisch induzierte, physikalische Schwinden setzt ein.

Das Schwindverhalten von Beton wird bereits seit mehreren Jahrzehnten genau untersucht und führt teilweise zu kontroversen Aussagen. Schwinden hat sich jedoch als eine Kombination mehrerer Mechanismen herausgestellt. Zu unterscheiden sind Kapillarkräfte [343–345], Spaltdruck [346–348], Änderung der Oberflächenenergie [349; 350] und Änderung der Schichtabstände in den Hydratationsprodukten [343; 351; 352].

Schwinden kann häufig mit der Wasserdampfsorptionsisotherme in Verbindung gebracht werden, wobei jedoch, während des Verdunstens und Kondensierens von Wasser, die Einflüsse aus relativer Umgebungsfeuchtigkeit sowie die Konnektivität des Multiskalen-Porenraums Beachtung finden müssen [221; 353]. Die Form der Sorptionshysterese während eines Ad- und Desorptionszyklus ähnelt der von Tonen, unterscheidet sich jedoch, aufgrund der großen Bandbreite der Porenradien des Bindemittelsteins, von der von Vycorglass. Die Hysterese während der Ad- und Desorption kann z. B. auf eine Irreversibilität der Kapillarkondensation aufgrund der unterschiedlichen Ausbildungen der Gas-Flüssigkeit-Oberfläche zurückgeführt werden [224; 354].

Vogt [28] und Kosmatka et al. [355] beschreiben eine deutliche Abhängigkeit des Schwindverhaltens von Beton vom absoluten Wassergehalt, bezogen auf einen bestimmten Zementgehalt, und nicht vom  $w/z$ -Wert. Dieser Zusammenhang ist grafisch in Abbildung 5-30 dargestellt. Eine solche Abhängigkeit beschreibt auch Neville [356], jedoch als Kombination aus  $w/z$ -Wert und Leimvolumen. Dabei zeigt sich, dass das Schwindmaß mit zunehmendem Wassergehalt bei sinkendem Zementgehalt, jedoch steigendem Leimvolumen zunimmt.

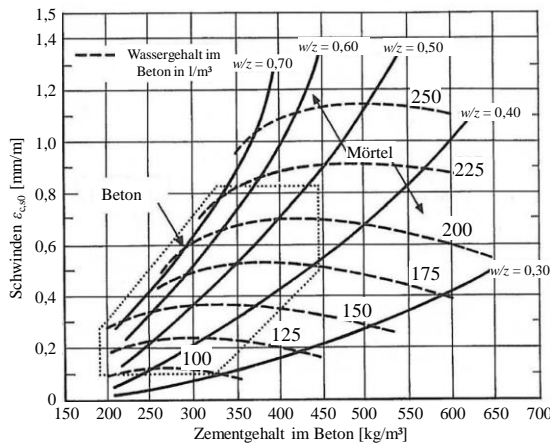


Abbildung 5-30 Endschwindwerte für das Trocknungsschwinden von Beton in Abhängigkeit vom absoluten Wassergehalt im Beton aus [28]

Durch die Dehnungsbehinderung im Beton sowohl durch inertes Kalksteinmehl als auch durch die Gesteinskörnung können aufgrund des Schwindens hohe Spannungen und Risse entstehen [357]. Da jedoch der Abstand zwischen den Partikeln aufgrund des feinen und feinverteilten Kalksteinmehls deutlich geringer wird, hebt sich dieser Effekt teilweise auf. Im Allgemeinen verbessert Kalksteinmehl die Volumenstabilität von Beton [84]. Aufgrund des geringeren Volumenanteils von schwindenden und kriechenden CSH-Phasen im Beton nimmt das absolute Schwinden und Kriechen der Bindemittelsteine mit steigendem Gehalt des Füllers ab [182]. Hierbei wirkt der inerte Füller sowohl nicht schwindend als auch schwindreduzierend [53]. Dabei ist die Reduktion oder Erhöhung des Schwind- und Kriechmaßes maßgeblich von der Art und dem Gehalt der Substitution abhängig [358].

Als maßgebend für Betone mit Kalksteinmehl wird das Trocknungsschwinden angesehen, da keine signifikante puzzolanische Sekundärreaktion stattfindet, die das autogene Schwinden erhöhen würde. Weiterhin kann durch eine ausreichende Nachbehandlung das Fröhschwinden ausgeschlossen werden. Das Karbonatisierungsschwinden bezieht sich nur auf die Randzone des Betonquerschnitts und kann somit vernachlässigt werden.

Hooton et al. [60] zeigte in seinen Untersuchungen an praxisnahen Betonen, dass Betone mit einem Portlandkalksteinzement bei gleicher Druckfestigkeit geringfügig höhere Schwindmaße erreichen als Betone mit Portlandzement.

Wird zementfeines oder feineres Kalksteinmehl ohne gemeinsame Mahlung dem Referenzzement zugegeben und werden daraus Betone gleichwertiger Druckfestigkeit hergestellt, dann erreichen die Betone mit Kalksteinmehl geringere Schwindmaße als die Basiszementbetone [182]. Dies bestätigen auch Untersuchungen von Meddah et al. [255] und van Leeuwen et al. [96]. Dabei zeigte sich, dass das autogene Schwinden nahezu proportional zum Zementgehalt sowie zum Hydratationsgrad abnahm. Auch die umfangreichen Versuche von Rezvani et al. [53; 100; 257; 359] zeigen, dass Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit immer geringere Schwindmaße aufwiesen als die Basiszementbetone mit CEM I. Einige Ergebnisse sind in Abbildung 5-31 dargestellt.

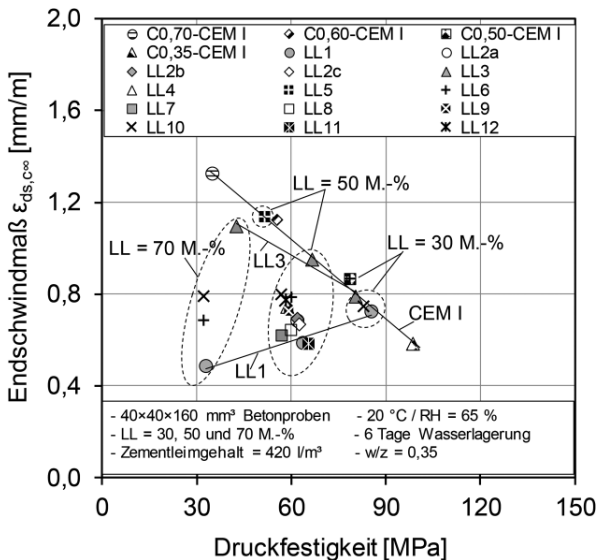


Abbildung 5-31 Vergleich von Endschwindmaß von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl in Bezug auf die Druckfestigkeit nach 28 Tagen [257]

Van Khanh [67] zeigte an selbstverdichtenden, hochfesten Betonen mit hohen Kalksteinmehlgehalten, dass bei gleicher Druckfestigkeit und Erhöhung des Kalksteinmehlgehalts eine Reduktion des Trocknungsschwindens erzielt werden konnte.

Abbildung 5-31 veranschaulicht, dass das Schwindmaß deutlich von dem Gehalt und der Zusammensetzung des Kalksteinmehls abhängig ist. Besonders reine Kalksteinmehle (LL1) erreichen die geringste Schwindverformung, während das sehr tonhaltige Kalksteinmehl (LL3) die größten Schwindmaße aufweist. Hierbei wird jedoch deutlich, dass alle Betone mit Kalksteinmehlanteilen bis zum Grenzwert für Zementhauptbestandteile nach DIN EN 197-1 immer unterhalb der Referenzbetone aus Portlandzement lagen.

Alkalimetalloxide, wie  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$ , besitzen aufgrund der größeren Ionenkonzentration in der Porenlösung im Vergleich zu  $\text{CaO}$  sowie aufgrund der Modifikation der CSH-Phasen einen großen Einfluss auf das Schwindverhalten von Beton und können das Schwinden deutlich erhöhen [116; 118; 360; 361]. Auch Alkalimetalloxide im Kalksteinmehl können einen Einfluss auf die Mineralogie der CSH-Phasen besitzen, jedoch ist ihre Löslichkeit aufgrund des chemisch stabilen Kalksteins deutlich geringer als die des Zements.

Tone in Sanden oder in Kalksteinmehl können das Schwindmaß, im Besonderen das Trocknungsschwinden deutlich erhöhen [362]. Tonhaltige Kalksteinmehle führen im Beton zu höheren Schwindwerten, teilweise sogar zu höheren Werten als die Basiszementbetone [348; 363]. Tonhaltige Kalksteinmehle, die Grenzwerte nach DIN EN 197-1 überschreiten, werden für einen Vergleich nicht herangezogen. Die Zunahme des Schwindmaßes korreliert direkt mit dem Methyleneblau-Wert des Kalksteinmehles [56; 100] bzw. mit der BET-Oberfläche bei gleichem Blaine-Wert [102]. Bei steigendem Tongehalt war im jungen Alter des Betons ein autogenes Quellen durch Volumenvergrößerung der saugenden Tonminerale zu beobachten [102].

Rezvani [53] zeigte in seinen Untersuchungen, dass der Einfluss der Nachbehandlung von kalksteinmehlhaltigen Betonen auf das Schwindverhalten ähnlich wie bei den Referenzbetonen bei gleicher Druckfestigkeit ist.

Demzufolge wird eine Substitution von Gesteinskörnung durch Kalksteinmehl nicht zu einer Reduktion des Schwindmaßes führen. Eine Substitution des Zements bzw. des Zementsteins durch Kalksteinmehl, wie in den oben genannten Veröffentlichungen beschrieben, führt bei einer vergleichbaren Druckfestigkeit zu einer Wasserabsenkung, die wiederum zu einer Reduktion des Schwindmaßes führt. Zudem wird durch die Substitution durch Kalksteinmehl das schwindinduzierende Zementsteinvolumen reduziert, wodurch das Schwindmaß weiter gesenkt wird. Tone im Kalksteinmehl können dieses reduzierte Schwindmaß jedoch wieder erhöhen, jedoch i.d.R. nicht über das Schwindmaß des Referenzbetons mit dem Basiszement bei gleicher Druckfestigkeit.

Geringe Gehalte besonders feiner Kalksteinmehle können, aufgrund der stark erhöhten Hydratation durch den Keimbildungs- und Füllereffekt, zu einer überproportionalen Steigerung der Druckfestigkeit führen. Hierbei kann bei einem Vergleich des Schwindverhaltens über die Druckfestigkeit, aufgrund dessen Erhöhung, ein geringfügig größeres Schwindmaß als bei den Referenzbetonen auftreten [364].

### **Kriechen**

Kriechen ist eine Kombination aus lastinduzierten Verformungen und dem Trocknungsprozess und verläuft zeitabhängig und isotherm in die Richtung der Kraft. Das Grundkriechen bezeichnet dabei die lastinduzierte Verformung von Beton, welcher am Austrocknen gehindert wurde. Trocknet ein Beton während der Belastung aus, führt das Trocknungskriechen zu deutlich höheren Werten als die Summe aus Grundkriechen und Trocknungsschwinden und kann nur schwierig ermittelt werden. Die Mechanismen des Kriechens bzw. Trocknungskriechens sind maßgeblich Mikroscherung der CSH-Phasen, Diffusion von in Lösung gegangenen Feststoffen und deren Partizipation sowie neugebildete chemische Verbindungen [365]. Dabei kann das Trocknungskriechen linear mit der Kriechspannung und dem Trocknungsschwinden in Verbindung gebracht werden [366]. Daneben korreliert das Kriechen und Trocknungskriechen mit dem Wasser-Bindemittel-Verhältnis sowie mit der Druckfestigkeit und kann damit beschrieben werden. Dieser Zusammenhang scheint jedoch, aufgrund der Veränderung der mechanischen Eigenschaften sowie der Mikrostruktur, nicht für kalksteinmehlhaltige Betone zu bestehen [367]. Das Trocknungskriechen stellt einen Sonderfall des Kriechens dar. Es führt unter einer externen Belastung bei gleichzeitiger Austrocknung zu höheren Verformungen als die Summe aus Trocknungsschwinden und Grundkriechen aus äußerer Last. Hierbei führt eine Mikroscherung zwischen den CSH-Komponenten zu einer Irreversibilität der Verformungen [368].

Die Verwendung von Kalksteinmehl im Beton reduziert die Kriechverformung aufgrund höherer Anteile an steiferen Materialien, eines geringeren Volumens an kriechendem Zementstein und eines

niedrigeren Gehalts an verdampfbarem Überschusswasser [182; 206]. Auch bei selbstverdichtenden Betonen mit hohen Mehlkorngehalten konnte bei höheren Gehalten an Kalksteinmehl ein geringeres Schwinden und Kriechen beobachtet werden [206].

Bei Kriechversuchen zeigten Portlandkalksteinzemente zunächst höhere Schwindmaße auf als Portlandzemente. Wird jedoch das Kalksteinmehl, wie bei den Schwindversuchen, dem Zement hinzugegeben bzw. Zement durch getrennt gemahlenes Kalksteinmehl substituiert und der Wassergehalt angepasst, weisen Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit geringere Kriechmaße auf. Ebenso wird das spezifische Kriechen, die Kriechdehnung pro Spannung ( $\text{mm/m}/\text{N/mm}^2$ ), bei steigendem Gehalt an Kalksteinmehl und gleicher Druckfestigkeit geringer [17; 173; 182; 369]. Die Erklärung dafür liegt in der feinen Verteilung des steifen Kalksteinmehls in der sonst „weichen“ Bindemittelsteinmatrix und dem reduzierten Anteil an Überschusswasser. Zudem führt eine Belastung des Bindemittelsteins mit Kalksteinmehl nicht zu den üblichen Verformungen, die bei Zementstein auftreten. Da die äußere Belastung auch eine Bewegung des in dem Porenraum enthaltenen Wassers hervorruft, weisen Betone mit hohen Kalksteinmehlgehalten und den daraus resultierenden geringeren Wassergehalten ein geringeres Kriechen auf. Dies belegen die Untersuchungen der internen Luftfeuchtigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl von Wang et al. [369], dessen Kriechverläufe in Abbildung 5-32 dargestellt werden.

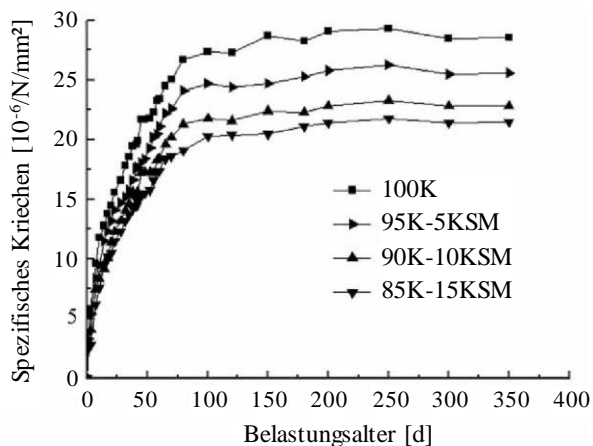


Abbildung 5-32 Kriechverformungen von Betonen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlgehalten bei ähnlichen Druckfestigkeiten aus [369]

Kalksteinmehl reduziert also die Kriechverformung aufgrund höherer Anteile an steiferen Materialien im Beton sowie geringerem Volumen von stark kriechendem Zementstein [182; 206]. Auch von Heirman et al. [206] wurde bei selbstverdichtenden Betonen ein geringeres Schwinden und Kriechen bei höheren Kalksteinmehlgehalten beobachtet. Dabei ist die Reduktion oder Erhöhung des Schwind- und Kriechmaßes abhängig von der Art der Substitution [358].

Ebenso dokumentierten Palm et al. [23] in ihren Untersuchungen, dass die Art des Kalksteinmehls, insbesondere ein hoher Tongehalt, einen negativen Einfluss auf das Kriechverhalten ausüben kann. Rezvani [370] kommt auf ähnliche Ergebnisse. Dennoch liegen die spezifischen Kriechwerte in einer ähnlichen Größenordnung wie bei einem Portlandkalksteinzement.



Im Allgemeinen kann zusammengefasst werden, dass durch die Anregung der Hydratation aufgrund der Bereitstellung von größeren Oberflächen durch die CSH-Keimbildung auf Kalksteinmehlpartikeln das Volumen und damit auch die Porosität der CSH-Phasen im jungen Alter des Betons gesteigert wird. Wird in diesem Alter die Probe der Trocknung ausgesetzt, kann das Schwindmaß höher liegen, als bei der Referenz. Beginnt die Trocknung des Betons jedoch in einem höheren Alter, ist ein solches Verhalten nicht zu beobachten. Wird dem Beton dagegen so viel Kalksteinmehl hinzugegeben, dass der Verdünnungseffekt maßgebend wird ( $> 5\text{--}10\%$ ), dann führt die Reduktion der schwind- und kriechinduzierenden Bestandteile des Betons zu der Aussage, dass Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit ein gleiches oder geringeres Schwindmaß aufweisen. Auch das Kriechverhalten dieser Betone ist mindestens mit der Referenz vergleichbar, in der Regel sogar geringer. Einen besonderen Einfluss auf das Schwind- und Kriechverhalten besitzt hierbei der Tongehalt des Kalksteinmehls.

### 5.6 Alkali-Silika-Reaktion

Je nach geografischer Herkunft der Gesteinskörnung können im Beton nicht nur der Zement und Betonzusatzstoffe reagieren. Auch die Gesteinskörnung kann in Abhängigkeit von ihrer Herkunft aufgrund alkalireaktiver Kieselsäurebestandteile reaktiv sein. Bei dieser Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) werden expandierende Reaktionsprodukte gebildet, die den Beton schädigen können. Gefährdende Gesteinssorten sind z. B. Opalsandstein, Kieselkreide oder Flint [80]. Der Grad der Schädigung ist dabei vom Gehalt der reaktiven Kieselsäure und von den im Beton vorhandenen Alkalien sowie von der Temperatur und der Feuchtigkeit während der Nutzungsphase des Betons abhängig. In der Regel wird beim Vorhandensein von reaktiver Kieselsäure in Abhängigkeit von der Feuchtigkeitsklasse entweder ein Zement mit geringem Alkaligehalt gewählt oder bei besonders hohen Anteilen reaktiver Kieselsäure sogar ein Austausch der Gesteinskörnung empfohlen [39; 81]. Die Feuchtigkeitsklassen sind in Abhängigkeit von der Nutzung und der Feuchtebeanspruchung in DIN 1045-2 enthalten. Weiterführende Regelungen zur Verwendung von alkaliempfindlicher Gesteinskörnung sind im DafStb-Heft „Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton (Alkali-Richtlinie)“ enthalten. Da Alkalioxide nicht nur im Zement, sondern auch im Kalksteinmehl enthalten sein können, wird nun gezeigt, welchen Einfluss Kalksteinmehle auf die Empfindlichkeit von Betonen bezogen auf die AKR besitzen.

Die Betone von Tennis et al. [309] und Hawkins et al. [239] mit Portlandkalksteinzement und Portlandzement weisen bei gleicher Druckfestigkeit keine signifikanten Unterschiede auf. Weiterhin zeigen selbstverdichtende Betone mit Kalksteinmehl ein deutlich geringeres Risiko hinsichtlich schädigender AKR-Expansionen im Vergleich zu Betonen mit Flugasche oder Basaltmehl [115], wobei Flugasche die Gefahr von AKR selbst reduziert [371]. Dies wird mit einer Verdichtung des Porenraums sowie mit dem inerten Verhalten des Kalksteinmehls mit geringeren Alkaligehalten

begründet [115]. Generell bleibt das Verhalten von Betonen mit Kalksteinmehl und anderen mineralischen Füllern in Bezug auf die AKR vergleichbar mit Betonen mit dem Basiszement bei gleicher Druckfestigkeit.

### 5.7 Ultrahochfeste Betone

Ultrahochfeste Betone, engl. Ultra High Performance Concrete (UHPC), stellen eine Erweiterung der gewöhnlichen Betontechnologie im hochfesten und ultrahochfesten Bereich der Betondruckfestigkeiten dar und zeichnen sich im Besonderen durch ihre gute Verarbeitbarkeit, sehr hohe Dichtigkeit und Druckfestigkeit sowie hohe Bindemittelgehalte und äußerst geringe Wassergehalte aus. Durch die hohen Druckfestigkeiten wird das Bindemittel zwar effektiver eingesetzt als in gewöhnlichem Hochbaubeton, dennoch sind Bindemittelgehalte von mehr als  $900 \text{ kg/m}^3$  keine Seltenheit [152; 372; 373]. Durch die hohen Bindemittelgehalte, die geringen Wassergehalte und die daraus resultierende präzisere und aufwändigere Herstellung von UHPC sind diese auch entsprechend teuer. Ultrahochfeste Betone können häufig 20-mal teurer sein als normalfeste Betone [152].

Die hohe Druckfestigkeit von hochfesten Betonen (ab C55/67) bzw. ultrahochfesten Betonen (ab C90/105) wird durch eine Minimierung der Porosität, eine optimierte Packungsdichte bis in den Mehrkorngehalt hinein sowie durch Hochleistungsfließmittel erreicht. Daneben muss die Auswahl der verwendeten Gesteinskörnung sehr präzise erfolgen. Da diese Betone höhere Druckfestigkeiten und deutlich geringere  $w/z$ -Werte, als nach den Expositionsklassen gefordert, besitzen, ist die Dauerhaftigkeit aufgrund der Mischungszusammensetzung von vornherein nahezu gewährleistet.

Durch das Fehlen von Kapillarporen ist der Widerstand gegen die Schädigung durch Frost-Tau- bzw. Frost-Tausalz-Wechsel gegeben. Aufgrund des geringen  $w/z$ -Wertes und der i.d.R. hohen Zementgehalte ist die Permeabilität von solchem Beton besonders gering, was den Widerstand gegen den Angriff von Chloriden, sulfathaltigen Böden oder Wasser deutlich erhöht. Hier können jedoch aufgrund des hohen Aluminatgehalts Schäden im Beton auftreten [152; 374].

Aufgrund der niedrigen Hydratationsgrade und hohen Bindemittelgehalte spielt der Verdünnungseffekt die größte Rolle bei der Verwendung von Kalksteinmehl in UHPC. Durch die Substitution des Zements durch Kalksteinmehl wird im Allgemeinen die Porosität bei gleichem  $w/z$ -Wert und auch die Menge an unhydratisiertem Portlandzementklinker durch höhere Hydratationsgrade bei gleichem  $w/b$ -Wert gesenkt [152]. Anders als in Kapitel 2.6.2.6 beschrieben, wurde bei UHPC trotz höherer  $w/z$ -Werte eine gleiche Porosität und Druckfestigkeit erreicht. Hierbei führten die höheren  $w/z$ -Werte nicht zu wassergefüllten Poren, sondern, aufgrund des hohen Zementgehalts und des immer noch geringen  $w/z$ -Wertes, zu höheren Hydratationsgraden. Li et al. [152] geben für die untersuchten ultrahochfesten Betone einen optimalen Kalksteinmehlgehalt von 50 M.-% vom Mehlkorngehalt an. Ein Vergleich von verschiedenen ultrahochfesten Betonen mit variierendem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel ist in Abbildung 5-33 zu sehen. Es wird deutlich, dass bis zu einem gewissen  $w/z$ -Wert Kalksteinmehl lediglich unhydratisierten Zement ersetzt, die Porosität und die Druckfestigkeit jedoch nicht durch einen Verdünnungseffekt verringert.

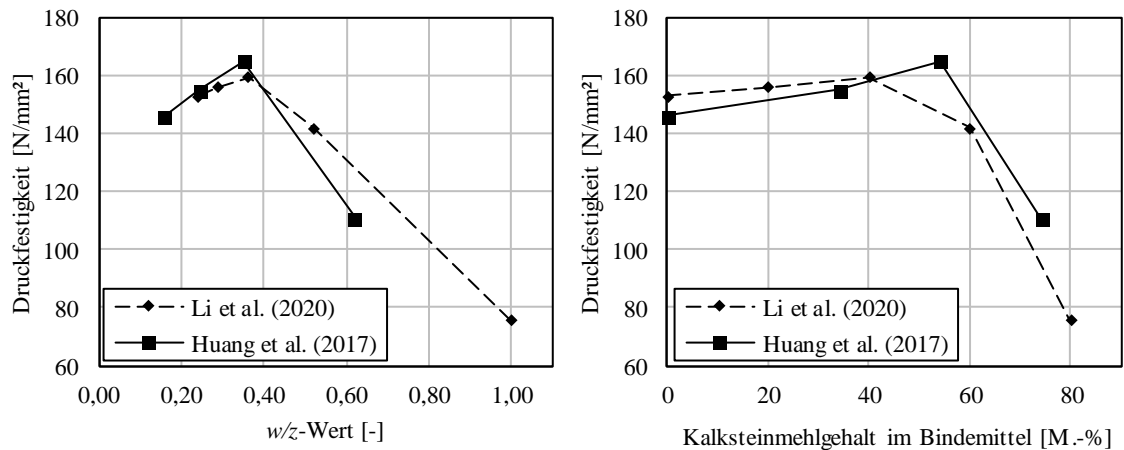


Abbildung 5-33 Druckfestigkeit von ultrahochfesten Betonen in Abhängigkeit vom w/z-Wert (links) und dem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel (rechts) [152; 158]

### 5.8 Bindemittel aus Kompositzementen und Kalksteinmehl

Die bisher gezeigten Vergleiche wurden an Bindemittelsystemen aus einem Portlandzement als Basiszement und Kalksteinmehl sowie anderen mineralischen Füllern dargestellt. Jedoch kann als Basiszement auch ein Zement mit mehr als einem Zementhauptbestandteil nach DIN EN 197-1/-5 (CEM II CEM VI) verwendet werden. Die nachfolgenden Vergleiche beruhen auf den bisherigen Erkenntnissen, dass Kalksteinmehl lediglich physikalisch wirkt und nicht signifikant chemisch in die Hydratationsreaktion eingreift. Demnach kann Kalksteinmehl auch in gleicher Weise physikalisch die Hydratation von Kompositzement beeinflussen.

Courard kam zu dem Ergebnis, dass auch Hüttensandzemente mit Kalksteinmehl verdünnt werden können und bei gleicher Druckfestigkeit einen gleichen bis besseren Widerstand gegen Karbonatisierung [162] und Frost-Tau-Wechsel sowie ein geringeres Trocknungsschwinden und autogenes Schwinden im Vergleich zu den Basiszementbetonen aufweisen [157]. Die offene Porosität wird durch die Verwendung von Hüttensand verringert, wodurch sich die Erhöhung der Dauerhaftigkeit begründen lässt [85; 157]. Im Allgemeinen haben Kalksteinmehle bei der Verwendung anderer Kompositzemente bei gleicher Druckfestigkeit einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Porosität [167].

Die Verarbeitbarkeit wird, im Vergleich zu einem binären System nur mit Kalksteinmehl, kaum beeinflusst. Der Aktivitätsindex von Kalksteinmehl, bezogen auf die Betondruckfestigkeit, stieg bei Versuchen an den Betonen von Courard von 0,70 bei Portlandzement auf 0,76 bei hüttensandhaltigen Zementen, da eine gewisse Wechselwirkung von Hüttensand und Kalksteinmehl zu beobachten war [157].

Auch in ternären Systemen mit Metakaolin bzw. calcinierten Tonen kann gezeigt werden, dass Betone mit Kalksteinmehl ein gleichwertiges bzw. besseres Verhalten insbesondere hinsichtlich des Widerstandes gegen Frost-Tau-Wechsel besitzen. Betone mit calciniertem Ton weisen allerdings

i.d.R. im Vergleich zu Betonen mit Portlandzement einen geringeren Widerstand gegen Karbonatisierung auf, da der Anteil der karbonatisierbaren Bestandteile, vor allem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , durch die puzzolische Reaktion stark abnimmt [8].

Mohammadi und South [375] zeigten an hochfesten Betonen mit gleicher Druckfestigkeit, dass eine Verwendung von bis zu 12 M.-% Kalksteinmehl sowie Hüttensand und Flugasche keine nennenswerten Einflüsse auf Schwinden, Kriechen und den Elastizitätsmodul besitzt. Auch in Verbindung mit Hüttensand erreichen kalksteinmehlhaltige Betone bei gleicher Druckfestigkeit eine vergleichbare Dauerhaftigkeit [77]. Ähnlich wie bei reinen Portlandzementen hat Kalksteinmehl im Vergleich zu anderen reaktiven Betonzusatzstoffen nur einen Einfluss auf physikalische Effekte [239]. Dies gilt jedoch nur, wenn eine im Vergleich zu einer Mischung ohne Kalksteinmehl vergleichbare Mörtel- oder Betondruckfestigkeit erreicht wird [376; 377].

In einem großen Forschungsvorhaben des Verbandes der deutschen Zementindustrie wurde ein ähnliches Verhalten bestätigt. Hier wurden, basierend auf einem CEM I 52,5, Bindemittel außerhalb der Grenzen nach DIN EN 197-1/-5 mit Hüttensand, Flugasche und Kalksteinmehl sowie Kombinationen aus den vier Bestandteilen hergestellt. Auch hier zeigte sich, dass bei gleicher Druckfestigkeit die Betone mit Kalksteinmehl ein mindestens gleichwertiges Dauerhaftigkeitsverhalten aufweisen wie Betone ohne Kalksteinmehl mit derselben Basisbindemittelkombination [378]. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch Hainer [162] in seiner Dissertation, in der er Betone mit Bindemittelkombinationen aus CEM I, Hüttensand, Flugasche, natürlichen Puzzolanen und Kalksteinmehl untersuchte.

Da nicht nur Portlandzemente, sondern auch Kompositzemente durch Kalksteinmehl substituiert werden können, ist dadurch ein effizienter Einsatz von den unterschiedlichen Zementen und deren Bestandteilen, die ebenfalls im Beton in unreaktiertem Zustand vorliegen, möglich. Bei gleicher Druckfestigkeit wird immer eine mit dem Basiszement mindestens vergleichbare Dauerhaftigkeit erreicht.

### **5.9 Zusammenfassung**

Im vorliegenden Kapitel wurde gezeigt, dass bei gleicher Betondruckfestigkeit Betone mit Kalksteinmehl nahezu alle Gebrauchseigenschaften der Basiszementbetone, die mit dem Basiszement hergestellt wurden, aufweisen können. In manchen Bereichen waren die Betone, die Kalksteinmehl enthielten, sogar leistungsfähiger. Hierbei sind als maßgebende Einflussfaktoren die spezifischen Eigenschaften des Kalksteinmehls zu nennen, das mit seiner Mahlfinheit und seinen tonhaltigen Verunreinigungen die Dauerhaftigkeit, insbesondere das Schwinden, stark beeinflussen kann. Durch den geringeren absoluten Wassergehalt der Betone mit Kalksteinmehl ist hier i.d.R. die Verwendung von Betonverflüssigern erforderlich. Diese können die ökologischen Vorteile von Betonen mit Kalksteinmehl allerdings nicht signifikant nachteilig beeinflussen.

Demzufolge ist es im Rahmen des Mischungsentwurfes ausreichend, die Druckfestigkeit des Referenzbetons zu erreichen, um im Vergleich zum Basiszementbeton eine gleichwertige Leistungsfähigkeit der Betone mit Kalksteinmehl mit gleichem Basiszement zu erzielen. Um diese Druckfestigkeit zu erlangen ist jedoch eine Anpassung des Wassergehaltes bzw. des  $w/z$ -Wertes erforderlich. Aufgrund einer Steigerung der Betondruckfestigkeit bei der Verwendung von Kalksteinmehl als Bindemittelbestandteil bei konstanten  $w/z$ -Werten kann ein Zementäquivalent für das Kalksteinmehl berechnet werden, um dieses bei der Ermittlung des äquivalenten  $w/z$ -Wertes berücksichtigen zu können.

Da Kalksteinmehl die chemischen Vorgänge der Hydratation nur marginal beeinflusst, kann festgehalten werden, dass auch die Verwendung von Kompositzementen sowie anderen Betonzusatzstoffen möglich ist. Hierbei wird immer die Leistungsfähigkeit des Betons ohne Kalksteinmehl erreicht. Aufgrund der Tatsache, dass Kalksteinmehl nur insignifikant chemisch in die Zementhydratation eingreift, wird der Maximalwert der Anrechenbarkeit durch die Verarbeitbarkeit begrenzt. Eine puzzolanische Reaktion kann bei Kalksteinmehl ausgeschlossen werden, sodass eine vollständige Anrechenbarkeit auf den Zementgehalt möglich wäre.



## 6 ANRECHENBARKEIT VON KALKSTEINMEHL FÜR DIE ABSCHÄTZUNG DER BETONDRUCKFESTIGKEIT

### 6.1 Allgemeines

In den Kapiteln 3.2.4, 4.6.3 und 5.3.1 wurde der Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit,  $w/z$ -Wert und Porosität bei Betonen mit und ohne Kalksteinmehl mit dem jeweils gleichem Basiszement dargestellt. Da Kalksteinmehle, wie andere mineralische Füller auch, hauptsächlich physikalisch wirken und ihre chemische Mitwirkung in guter Näherung vernachlässigbar ist, ist der Zusammenhang zwischen dem  $w/z$ -Wert und der Druckfestigkeit nach Abbildung 3-1 anwendbar, muss jedoch über einen Anpassungsfaktor und einen äquivalenten  $w/z$ -Wert entsprechend angepasst werden.

Es konnte gezeigt werden, dass Mörtel und Betone unter Verwendung von Kalksteinmehl eine vergleichbare Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Druckfestigkeit erreichen wie die korrespondierenden Referenzbetone mit dem Basiszement. Die Bestimmung der Druckfestigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl ist jedoch bislang nur experimentell möglich gewesen. In dem nachfolgenden Kapitel soll ein Vorschlag zur Bestimmung der Betondruckfestigkeit gemacht werden, der zur Ermittlung eines Anrechenbarkeitsfaktors ( $k$ -Wert) dienen soll, der für das scheinbar inerte Kalksteinmehl angewendet werden kann. Die Möglichkeit, die Druckfestigkeit kalksteinmehreicher Betone vorherzusagen zu können, reduziert die Notwendigkeit aufwändiger Laborversuche auf ein Minimum und kann die Verwendung von Kalksteinmehl in der Betonherstellung vereinfachen [58].

Bisher wurde gezeigt, dass die Eigenschaften von Zementen mit Kalksteinmehl stark abhängig von der Art der Herstellung sind. Auch das im Beton enthaltene Leimvolumen beeinflusst die Betondruckfestigkeit. Daher soll dieses bei der Bestimmung des Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl konstant gehalten werden. Außerdem ist der Einfluss des Leimvolumens auf die Druckfestigkeit im Vergleich zur Bindemittelzusammensetzung klein. Deshalb wird für die Anwendung des Prinzips der vergleichenden Druckfestigkeit das Leimvolumen also betontechnologische Kenngröße konstant gehalten, sodass der absolute Zement- und Wassergehalt variabel sind.

Im Rahmen der nachfolgenden Modellierung werden die Randbedingungen so vorgegeben, dass ausschließlich die Zusammensetzung der Leimphase verändert wird. Es wird vorausgesetzt, dass sowohl der Referenzbeton aus dem Basiszement als auch die in den Betonrezepturen verwendete Zusammensetzung der Gesteinskörnung konstant bleiben.

Für die ökologische Optimierung von Betonen wurden bislang mehrere Ansätze gewählt. Vogt [28] ermittelte mit einer Erweiterung des Packungsdichtemodells von Andreassen die bestmögliche Packung aus vorhandenen Korngrößen, um eine möglichst große Zementeinsparung zu erreichen. Haist et.al. [137] verfolgten in ihren Untersuchungen ein ähnliches Vorgehen. Daneben verwendete Teichmann [143] die Theorie der Wasserfilmdicke, die von der spezifischen Oberfläche und der

Packungsdichte des Kornhaufwerks abhängt. Im nachfolgend vorgestellten Ansatz sollen diese Parameter indirekt über die Effektivität von Kalksteinmehl im Hinblick auf die in Kapitel 2.6.2 genannten physikalischen Effekte berücksichtigt werden. Die marginalen positiven Effekte von etwaigen chemischen Reaktionen des Kalksteinmehls mit dem Zementstein bzw. den Klinkerphasen werden hierbei als vernachlässigbar klein angesehen, wodurch der Vorschlag in dieser Hinsicht auf der sicheren Seite liegt.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der Modellierung nur Daten von gut zu verarbeitbaren Betonen berücksichtigt, da nicht verarbeitbare Betone nicht vollständig verdichtet sind und so Lufteinschlüsse zu geringeren Druckfestigkeiten führen. Sollen gezielt eingetragene Luftporen, z. B. für frostbeständigere Betone, berücksichtigt werden, können diese als Wasseräquivalent in die Berechnung integriert und somit bei der Berechnung der Druckfestigkeit über den  $w/z$ -Wert, entsprechend der Walzkurve, berücksichtigt werden [205].

Wird nun Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff in Gl. 2-4 verwendet, so könnte dieses nach DIN EN 206-1 mit einem  $k$ -Wert auf den  $w/z$ -Wert nach Gl. 6-1 mit den jeweiligen Massen von Wasser  $w$ , Zement  $z$  und Kalksteinmehl  $KSM$  angerechnet werden. Für Kalksteinmehl muss jedoch zunächst ein geeigneter Anrechenbarkeitsfaktor  $k_{KSM}$  gefunden werden.

$$\left(\frac{w}{z}\right)_{\text{eq.}} = \frac{w}{z + k_{KSM} \cdot KSM} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Gemäß der aktuell gültigen Fassung der DIN EN 206-1:2011 existieren aktuell zwei Ansätze, um einen Anrechenbarkeitsfaktor in Form des  $k$ -Wertes für Betonzusatzstoffe zu ermitteln. Zum einen können andere leistungsbezogene Parameter eines Referenzbetons, wie die Dauerhaftigkeit oder das Schwind- und Kriechverhalten herangezogen werden. Zum anderen kann der  $k$ -Wert von Betonzusatzstoffen durch den Ansatz der vergleichbaren Betondruckfestigkeit eines Referenzbetons ermittelt werden.

## 6.2 Konzept der vergleichbaren Betonleistungsfähigkeit

Für bestimmte Anwendungen im Betonbau ist es nützlich, einen Anrechenbarkeitsfaktor für Betonzusatzstoffe für einzelne Leistungsfähigkeitsparameter zu verwenden. Hierbei können Widerstände gegen äußere Einflüsse, wie in den Expositionsklassen dargestellt, als Grundlage verwendet werden. Daneben können auch bauteilspezifische Parameter und Eigenschaften für die Ermittlung eines Anrechenbarkeitsfaktors herangezogen werden. So ist z. B. der  $k$ -Wert für Flugasche im Allgemeinen 0,40. Wird jedoch Flugasche als Betonzusatzstoff für Bohrpfahlbetone oder Unterwasserbetone vorgesehen, kann aufgrund der Randbedingung, dass sich die Betone dauerhaft im feuchten oder nassen Milieu befinden, der  $k$ -Wert auf 0,70 angehoben werden. Weitere auf die Betonleistungsfähigkeit bezogene Anpassungen des  $k$ -Wertes beinhalten die Normen DIN EN 206-1 sowie DIN CEN/TR 15868.

Da in dieser Arbeit jedoch eine bauteilunabhängige Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff ermittelt werden soll, ist dieser Ansatz hier nicht zielführend. Dennoch kann für gewisse



Expositionsklassen oder Betoneigenschaften ein von der Druckfestigkeit oder der üblichen Dauerhaftigkeit abweichender  $k$ -Wert existieren. In der Regel unterschätzt ein allgemeingültiger Ansatz eines Anrechenbarkeitsfaktors die Leistungsfähigkeit damit hergestellter Betone und liegt damit auf der sicheren Seite. Der Ansatz der vergleichbaren Betonleistungsfähigkeit kann bei gewissen Bauteilen oder Spezialbetonen Anwendung finden, wird jedoch hier aufgrund der geforderten Allgemeingültigkeit nicht weiterverfolgt.

### **6.3 Konzept der vergleichbaren Betondruckfestigkeit**

#### 6.3.1 Grundlagen für die Ermittlung der Anrechenbarkeit auf den $w/z$ -Wert

Die Betondruckfestigkeit wird im normativen Regelwerk häufig als Basis zum Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Betone verwendet [39; 201]. Die nachfolgende Bestimmung des  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl soll deshalb nach dem Prinzip der vergleichbaren Betondruckfestigkeit erfolgen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Druckfestigkeit maßgeblich vom Wassergehalt, bzw. von dem Verhältnis von Wasser zu Zement, abhängig ist [188–190; 193]. Ferner wird eine Abhängigkeit der Druckfestigkeit von der Porosität des Zementsteins beschrieben [191; 197]. Besonders deutlich ist jedoch der Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und dem sogenannten Gel-Space-Ratio, dem von Powers eingeführten, volumetrischen Verhältnis der Hydratationsprodukte zu der Summe aus dem reagierten Zement und den Kapillarporen [43; 87; 147; 150; 194; 205; 227; 379; 380]. Bei der Berechnung des Gel-Space-Ratio ist jedoch unklar, inwieweit das Kalksteinmehl darauf angerechnet werden kann, da es sich bei Kalksteinmehl weder um ein Hydratationsprodukt noch um einen porenbildenden Bindemittelbestandteil handelt. Daneben kann auch der Einfluss der Mahlfeinheit bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden. Nach Berodier und Scrivener [124] kann die Druckfestigkeit auch in Abhängigkeit von den Partikelabständen beschrieben werden.

Da in Kapitel 4.6.4 gezeigt werden konnte, dass das Porenvolumen des Zementsteins nahezu vollständig vom  $w/z$ -Wert und vom Zementgehalt abhängt, ist es demnach weitestgehend unabhängig von der Art und dem Gehalt des Kalksteinmeihls. Nach der Vorgehensweise von Bonavetti kann die Menge an hydratisiertem Zement ermittelt werden [43]. Wird die Druckfestigkeit über die Masse an hydratisiertem Zement pro ml Zementstein aufgetragen, ergibt sich für die Messwerte aus [17; 162; 381] ein wie in Abbildung 6-1 dargestellter Zusammenhang. Auch Malhotra et al. [44] fanden eine Korrelation zwischen der Druckfestigkeit und dem hydratisierten Anteil des Zements.

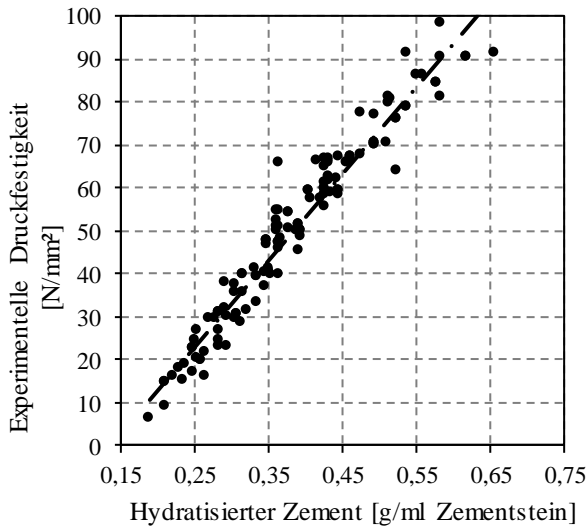


Abbildung 6-1 Zusammenhang zwischen der nach [43] berechneten Menge an hydratisiertem Zement und der Druckfestigkeit mit Daten aus [17; 162; 381]

Eine genaue Bestimmung der Mitwirkung des Kalksteinmehls an der Entwicklung der Druckfestigkeit sowie die Eigenschaften des Bindemittelsteins im Laufe der Hydratation sollen nachfolgend vorgestellt werden. Dabei wird ein empirischer Ansatz verfolgt, mit dem sowohl auf der Basis umfangreicher Versuchsergebnisse aus der Fachliteratur als auch aus den eigenen Versuchen aus Kapitel 4.5.1 die jeweiligen Anrechenbarkeitsfaktoren für Kalksteinmehl bestimmt werden können. Diese Berechnung soll in unterschiedliche Einflussbereiche unterteilt und entsprechend beschrieben werden, sodass ein empirischer Ansatz eines  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl abgeleitet werden kann, der abschließend um einen vereinfachten Ansatz ergänzt werden soll. Dazu werden zunächst die in Kapitel 2.6.2 genannten physikalischen Effekte von Kalksteinmehl auf die Betondruckfestigkeit, auf der Basis von Versuchsdaten aus der Fachliteratur, auf ihren Einfluss hin untersucht. Diese Einflüsse sollen mit Teilmodellen abgebildet werden, die die Grundlage für die Bestimmung des  $k$ -Wertes liefern. Dafür wird zunächst ein geeignetes Modell für die Abschätzung der Druckfestigkeit der untersuchten Betone ermittelt, woraufhin dann die Bestimmung des  $k$ -Wertes mit dem Ansatz nach DIN CEN/TR 16639 erfolgt. Damit soll der Einfluss des Kalksteinmehls auf die Druckfestigkeit möglichst genau abgeschätzt werden können. Die rechnerische Ermittlung des  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl  $k_{\text{KSM}}$  kann, je nach Einfluss des jeweils betrachteten Parameters, mit Gl. 6-2 beschrieben werden. Der Maximalwert des  $k$ -Wertes soll jedoch mit 1,0 festgesetzt werden, obwohl in der Fachliteratur auch deutlich höhere Mitwirkungen erreicht wurden [58; 252; 295].

$$k_{\text{KSM}} = k_1 \cdot k_2 \leq 1,0 \quad [-] \quad \text{Gl. 6-2}$$

Dabei berücksichtigt  $k_1$  den Einfluss des Kalksteinmehlgehalts im Bindemittel und  $k_2$  den Einfluss der Mahlfeinheiten von Kalksteinmehl und Basiszement. Ein Produktansatz wurde gewählt, da die beiden Faktoren  $k_1$  und  $k_2$  unabhängig voneinander berechnet werden können und sich nicht gegenseitig beeinflussen. Dadurch werden sowohl der physikalische Effekt der Füllerwirkung als auch der erhöhten Keimbildung auf zusätzlich zur Verfügung stehender Oberfläche, sowie der Abstände zwischen den Partikeln berücksichtigt.

6.3.2 Einfluss des Wasser-Zement-Verhältnisses im Beton

Wird Zement direkt durch ein inertes, nicht zementfeines Material substituiert, setzt zunächst der Verdünnungseffekt ein. Daraus resultiert eine proportional zur substituierten Menge geringere Druckfestigkeit, da der Wassergehalt konstant bleibt und somit der  $w/z$ -Wert steigt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Wassergehalt bzw. der  $w/z$ -Wert ebenfalls einen Einfluss auf die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl besitzt. Während bei sehr geringen  $w/z$ -Werten  $< 0,30$  die Anrechenbarkeit bis in hohe Gehalte von Kalksteinmehl (50 M.-% vom Bindemittel), aufgrund der noch vollständigen chemischen Bindung des verfügbaren Wassers trotz einer Zementsubstitution, bei 1,0 liegen kann [158] (siehe Kapitel 5.7), sinkt der Grad der Anrechenbarkeit mit steigendem  $w/z$ -Wert.

Der Verdünnungseffekt des Kalksteinmehls kann zum Teil über den  $w/z$ -Wert berücksichtigt werden und ist schematisch in Abbildung 6-2 dargestellt. Die Druckfestigkeit kann mit der Walzkurve dann näherungsweise über den  $w/z$ -Wert ermittelt werden.

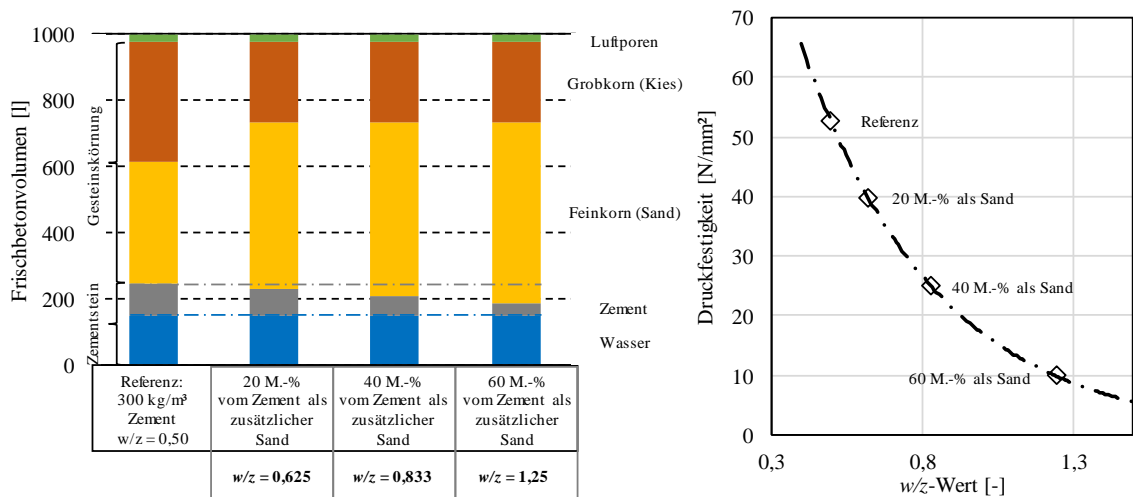


Abbildung 6-2 Verdünnungseffekt bei der Zementsubstitution durch Sand und Einfluss auf die Druckfestigkeit

Nach Mills steigt mit höherem  $w/z$ -Wert auch der Hydratationsgrad an [22]. Dies hat zur Folge, dass bei steigendem  $w/z$ -Wert das Volumen der Hydratationsprodukte, bezogen auf die Zementmasse, größer wird und somit den Verdünnungseffekt selbst geringfügig abdämpft [127]. Darüber hinaus sinkt aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Kalksteinmehl und Zement der Anteil des Zementleims bei einer massebezogenen Substitution, wodurch die Betondruckfestigkeit geringfügig steigt. Wird jedoch Zement durch ein zementfeines oder feineres Kalksteinmehl substituiert, treten andere physikalische Effekte auf, die dem Verdünnungseffekt entgegenwirken und nachfolgend betrachtet werden sollen.

Anhand von Versuchsdaten aus [182; 255; 381] wurde ein Verhältnis der berechneten  $k$ -Werte in Relation zum  $k$ -Wert von Betonen mit einem  $w/b$ -Wert von 0,50 und je nach Versuchsreihe konstantem Kalksteinmehlgehalt berechnet und in Abbildung 6-3 miteinander verglichen. Es zeigt sich kein direkter Zusammenhang zwischen dem berechneten  $k$ -Wert-Verhältnis und dem  $w/z$ -Wert.

Auch ein Vergleich über den  $w/b$ -Wert der Betone, um auch den Kalksteinmehlgehalt zu berücksichtigen, zeigt keinen klaren Zusammenhang.

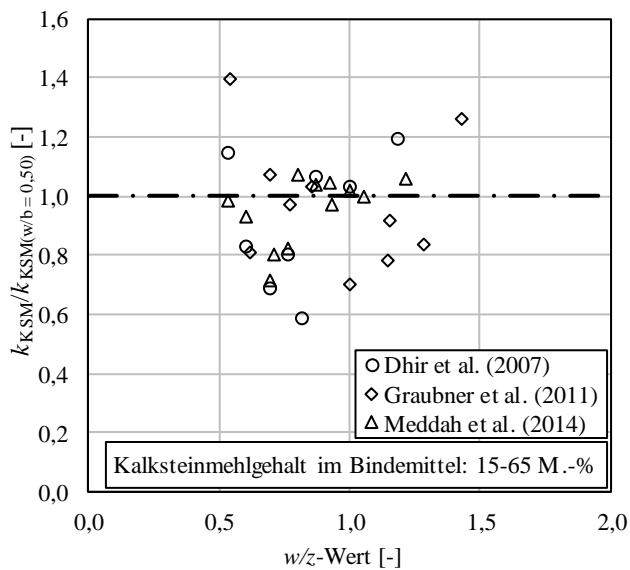


Abbildung 6-3 Zusammenhang zwischen den berechneten  $k_{KSM}$ -Werten bei unterschiedlichen  $w/z$ -Werten bei konstanter Kalksteinmehlgehalt (je nach Versuchsreihe) und  $w/b$ -Wert = 0,50

In Abbildung 6-3 ist zu erkennen, dass, je nach Versuchsreihe, ein unterschiedliches Verhalten ersichtlich ist. Während Chen und Kwan [83], Li und Kwan [84] und Meddah et al. [255] zeigten, dass der  $w/z$ -Wert nahezu keinen Einfluss auf  $k_{KSM}$  besitzt, stieg dieser Faktor bei Ergebnissen von Dhir et al. [182] bei geringen Kalksteinmehlgehalten mit sinkenden  $w/z$ -Werten, während  $k_{KSM}$  bei einem Kalksteinmehlgehalt von mehr als 25 M.-% vom Bindemittel sank. Ergebnisse von Graubner et al. [381] zeigten ein ähnliches Verhalten, jedoch erst bei deutlich höheren Kalksteinmehlgehalten, wobei bei 35 M.-% ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten war. Dhir et al. [182], Hainer [162] und Neufert et al. [17]] beobachteten jedoch bei gleichen  $w/b$ -Werten und konstanten Kalksteinmehlgehalten teilweise widersprüchliche Tendenzen. Daraus resultiert, dass kein allgemeingültiger Zusammenhang gefunden werden kann, der den  $w/z$ -Wert berücksichtigen kann, sodass nachfolgend der Einfluss des Wassergehaltes als vernachlässigbar angenommen wird.

### 6.3.3 Empirischer Ansatz

In Kapitel 2.6.3 wurde gezeigt, dass Kalksteinmehl, in Abhängigkeit der Mahlfineinheit und dem Bindemittelanteil, sowohl mit den Hauptklinkerphasen als auch mit manchen Hydratationsprodukten chemisch reagiert oder deren Umwandlung verhindern kann. Dabei wurde jedoch bereits vorab beschrieben, dass diese Veränderungen in einem derart geringen Maße stattfinden, dass keine signifikante Änderung der Zusammensetzung des Bindemittelsteins zu erwarten ist und maximal für 5 % der Änderung von Porosität und mechanischen Eigenschaften verantwortlich sind. Deshalb werden nachfolgend die chemischen Reaktionen bei der Bestimmung der Druckfestigkeit sowie des Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl nicht berücksichtigt.

Die physikalischen Effekte aus Kapitel 2.6.2 besitzen im Gegensatz dazu einen großen Einfluss auf die Zementhydratation, den Aufbau des Bindemittelsteins, die Verbindung zwischen Bindemittelstein und Gesteinskorn sowie die Porosität des Bindemittelsteins, sodass diese nachfolgend in bestehenden Modellen berücksichtigt werden. Zu den physikalischen Effekten zählen maßgeblich der Verdünnungseffekt, der Keimbildungseffekt sowie der Füllereffekt.

Auf Grundlage von DIN CEN/TR 16639 kann auf Basis der gleichen Druckfestigkeit von jeweils einem Beton mit und ohne Betonzusatzstoff über die verschiedenen Wasser-Bindemittel-Verhältnisse nach dem Prinzip aus Abbildung 3-1 der Anrechenbarkeitsfaktor ( $k$ -Wert) für einen bestimmten Zusatzstoff ermittelt werden. Für die Berechnung der Druckfestigkeit von Mörteln und Betonen können viele unterschiedliche Modelle herangezogen werden. Dabei ist die Ermittlung abhängig von der verwendeten Methode bzw. dem verwendeten Modell zur Abschätzung der Betondruckfestigkeit [24]. Nach DIN CEN/TR 16639 wird der  $k$ -Wert in Bezug auf die Druckfestigkeit mithilfe des linearen Ansatzes nach Smith ermittelt, der auch für die Ermittlung des  $k$ -Wertes für Flugasche herangezogen wurde [187]. Dieser ist bei geringfügigen Unterschieden des  $w/z$ -Wertes hinreichend genau, verliert jedoch mit einer größeren Bandbreite der untersuchten  $w/z$ -Werte an Genauigkeit, was in Abbildung 6-4 dargestellt ist. Aber auch nichtlineare Ansätze, z. B. nach Abrams [189], können verwendet werden. Das bereits in Kapitel 3.3.2 vorgestellte französische Konzept zur Ermittlung eines  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl und Quarzmehl wurde nach den Formeln von Bolomey berechnet [24; 193]. Weitere Modelle zur Beschreibung von Betondruckfestigkeiten sind in [382] sowie Anhang I zusammengefasst.

In dieser Arbeit sollen für die Darstellung des Zusammenhangs zwischen Druckfestigkeit und  $w/z$ -Wert die Kurven nach Walz [190] verwendet werden, da diese die Druckfestigkeiten von Betonen in Bezug auf den  $w/z$ -Wert über einen sehr breiten Bereich gut abbilden können. Dieser empirische Zusammenhang wird nachfolgend als Walzkurve bezeichnet und findet sich in den einschlägigen Handbüchern zum Thema Beton wieder. Außerdem werden diese Walzkurven hierzu bei der Entwicklung einer Betonrezeptur für die Ermittlung des  $w/z$ -Wertes für eine notwendige Druckfestigkeit herangezogen. Mit diesem, in Gl. 3-3 bereits vorgestellten Zusammenhang wurden Druckfestigkeiten für einige in der Fachliteratur beschriebene Betone berechnet und mit den zugehörigen Messwerten verglichen. Der Vergleich in Abbildung 6-4 zeigt, dass hier die Bestimmung der Druckfestigkeit deutlich präziser ist als der Methode von Smith. Darauf aufbauend wird nun experimentell der  $k$ -Wert für Kalksteinmehl ermittelt. Der Einfluss der Gesteinskörnung auf die Druckfestigkeit wird hierbei vernachlässigt, da bei der Ermittlung des  $k$ -Wertes sowohl der Leimgehalt als auch die Art und Zusammensetzung der Gesteinskörnung bei den untersuchten Betonen sowie bei den Referenzbetonen gleich gehalten werden.

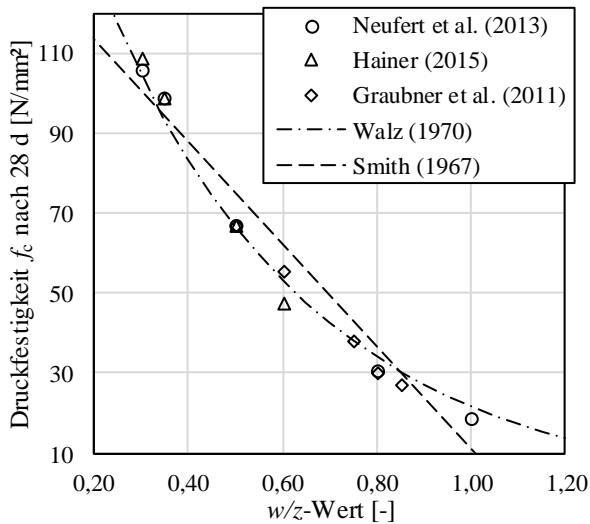


Abbildung 6-4 Vergleich der berechneten Druckfestigkeit nach Smith und Walz für einen Beton mit Portlandzement (CEM I) mit Daten aus [17; 162; 381]

Zur Überprüfung der Eignung der Walzkurve für die Bestimmung eines globalen Ansatzes eines  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl wurden, basierend auf dem  $w/z$ -Wert, die gemessenen Werte der Druckfestigkeit von unterschiedlichen Betonen mit ausschließlich dem Basiszement aus der Fachliteratur mit den berechneten Druckfestigkeiten gemäß Gl. 3-3 verglichen. Dieser in Abbildung 6-5 dargestellte Vergleich zeigt sehr deutlich, dass die Walzkurven nach Gl. 3-3 sehr gut geeignet sind, die Betondruckfestigkeit von Normalbeton auf Grundlage des  $w/z$ -Wertes zu bestimmen.

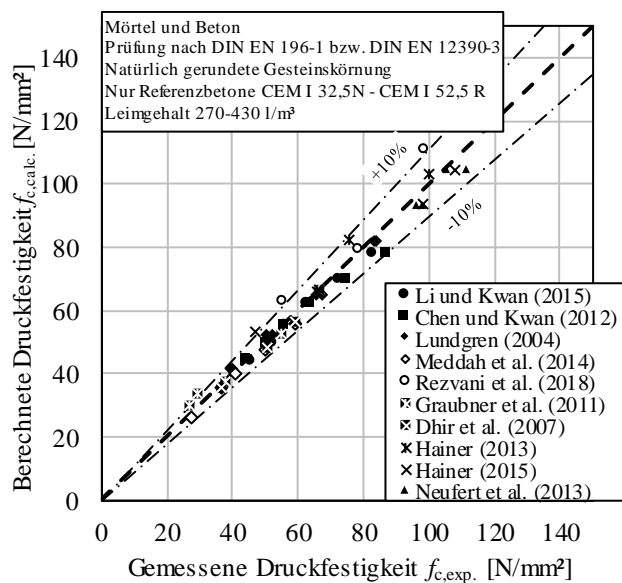


Abbildung 6-5 Vergleich der nach Gl. 3-3 berechneten Druckfestigkeiten mit Messergebnissen aus [17; 83; 84; 86; 162; 182; 255; 257; 285; 381]

Hierbei ist jedoch das Alter des Betons, bei dem die Druckfestigkeit bestimmt wird, von entscheidender Bedeutung für die Ermittlung des Anrechenbarkeitsfaktors. Während CEM I Zemente sehr schnell reagieren, sinken die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Anteil an reaktiven Zementklinkerersatzstoffen im Zement ab [8; 289]. Insbesondere bei Hüttensandzementen kann es daher von Vorteil sein, die Normfestigkeit nach 56 bzw. 90 Tagen zu bestimmen [289]. Daraus ergeben sich andere Anrechenbarkeitsfaktoren zur Bestimmung von  $(w/z)_{eq.}$  für die Berechnung der

Betondruckfestigkeit, was den Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit beeinflusst. Eine Einführung normativ geregelter Druckfestigkeiten zu anderen Zeitpunkten wird derzeit in den Fachgremien diskutiert. In dieser Arbeit wird jedoch die normativ geregelte Druckfestigkeit von Probekörpern im Alter von 28 Tagen verwendet [39; 201].

Um einen Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl empirisch zu ermitteln, werden Versuchsdaten zur Druckfestigkeit von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl herangezogen und das Zementäquivalent des Kalksteinmehls berechnet. Dafür wird die Walzkurve nach Gl. 3-3 angepasst, in dem anstelle des  $w/z$ -Wertes der  $(w/z)_{\text{eq}}$ -Wert nach Gl. 3-1 eingesetzt wird.

$$f_c = 3,08 \cdot f_{\text{CEM I}} \cdot e^{-2,25 \cdot (w/z)_{\text{eq}}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

Hierbei beschreibt  $f_c$  die Druckfestigkeit des Betons in Abhängigkeit des Wassergehalts und der Bindemittelzusammensetzung mit Betonzusatzstoffen, während  $f_{\text{CEM I}}$  die Druckfestigkeit des Betons mit nur dem Basiszement bei  $w/z = 0,50$  darstellt. Wird nun der  $(w/z)_{\text{eq}}$ -Wert nach Gl. 6-1 in Gl. 6-3 eingesetzt, ergibt sich Gl. 6-4.

$$f_c = 3,08 \cdot f_{\text{CEM I}} \cdot e^{-2,25 \cdot \frac{w}{z + k_{\text{KSM}} \cdot \text{KSM}}} \quad \text{Gl. 6-4}$$

Durch die Umstellung von Gl. 6-3 nach dem Anrechenbarkeitsfaktor  $k_{\text{KSM}}$  ergibt sich der Zusammenhang nach Gl. 6-5. Mit dieser Gleichung kann aus der experimentell ermittelten Druckfestigkeit eines Betons mit Kalksteinmehl, in Abhängigkeit der Druckfestigkeit des Betons mit nur dem Basiszement bei  $w/z = 0,50$ , das jeweilige Zementäquivalent des Kalksteinmehlgehalts berechnet werden und in Abhängigkeit des Kalksteinmehlgehalt der Anrechenbarkeitsfaktor

$$k_{\text{KSM}} = \frac{z}{\text{KSM}} \cdot \left[ \frac{w}{z} \cdot \frac{-2,25}{\ln\left(\frac{f_c}{3,08 \cdot f_{\text{CEM I}}}\right)} - 1 \right] \quad \text{Gl. 6-5}$$

Die mithilfe von Gl. 6-5 ermittelten Werte für  $k_{\text{KSM}}$  für Betone aus der Fachliteratur mit unterschiedlichen Mahlfeinheiten von Zement und Kalksteinmehl, variierenden Kalksteinmehlgehalten und  $w/z$ -Werten sind in Abbildung 6-6 dargestellt. Unter anderem zeigten Li und Kwan [84] deutlich, dass die Wirksamkeit von Kalksteinmehl, bezogen auf die Druckfestigkeit, proportional zum Anteil im Bindemittel abnimmt. Bei Kalksteinmehlgehalten bis 20 M.-% konnte das Kalksteinmehl bis zu 70 % auf den Zementgehalt angerechnet werden. Guemmadi et al. [58] zeigten sogar Anrechenbarkeitsfaktoren von bis zu 3,82 bei einem Anteil von 18 M.-% Kalksteinmehl vom Bindemittel. Es ist demnach eine starke Abhängigkeit der Wirksamkeit von den Eigenschaften des Kalksteinmehls sowie der Betonzusammensetzung festzustellen. Aufgrund der großen Schwankungen der  $k$ -Werte zwischen 0,02 und 3,82 in Abbildung 6-6 wird ersichtlich, dass ein einziger  $k$ -Wert für Kalksteinmehl nicht existiert.

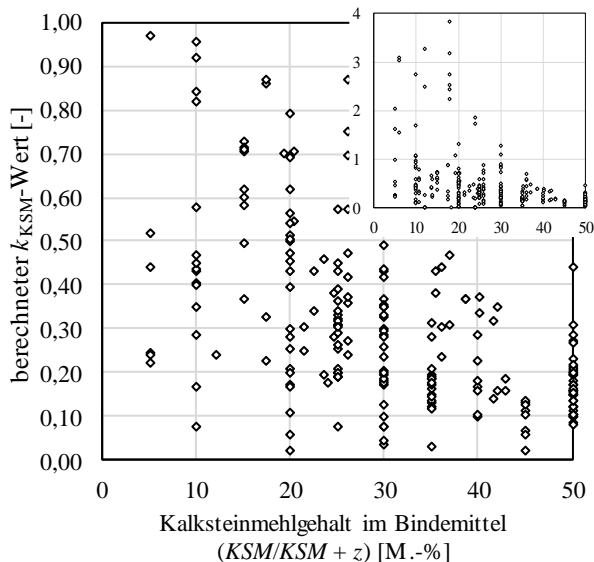


Abbildung 6-6 Berechnete Anrechenbarkeitsfaktoren für Kalksteinmehl mit Daten aus [17; 25; 54; 58; 67; 70; 83; 84; 86; 96; 138; 162; 180; 182; 253; 255; 257; 285; 295; 381; 383] sowie Kapitel 4.5.1

Bei der genaueren Betrachtung der herangezogenen Untersuchungen wurden vor allem Unterschiede im  $w/z$ -Wert, dem Kalksteinmehlgehalt und in der Mahlfeinheit von Zement und Kalksteinmehl, ausgedrückt durch den Blaine-Wert (siehe Kapitel 2.5.2), ersichtlich. Vor allem die sehr niedrigen, berechneten Anrechenbarkeitsfaktoren lassen sich auf sehr grobe Kalksteinmehle und hohe  $w/z$ -Werte zurückführen. Auf diese Einflussparameter soll im Folgenden näher eingegangen werden.

#### 6.3.4 Varianten der Kalksteinmehlsubstitution

In unterschiedlichen Versuchsreihen wurde in verschiedenen Forschungsarbeiten bei der Herstellung von Beton Kalksteinmehl neben dem Zement zugegeben. Bei der Ermittlung eines  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl sollte vorzugsweise der Leimgehalt sowie die weitere Betonzusammensetzung, ausgenommen der Leimzusammensetzung, konstant gehalten werden [24]. Es kann jedoch auch der Bindemittelgehalt oder der Wassergehalt bei der Verwendung von Kalksteinmehl konstant gehalten werden. Dass die Art der Verwendung von Kalksteinmehl keinen nennenswerten Einfluss auf den  $k$ -Wert besitzt, zeigt Abbildung 6-7. Dabei wird deutlich, dass der Streubereich der unterschiedlichen Ansätze vergleichbar ist und demnach vernachlässigt werden kann. Unter anderem wurde von Hainer [162] gezeigt, dass bei unterschiedlichem Leimvolumen im Beton zwar gleiche Karbonatisierungstiefen, jedoch unterschiedliche Druckfestigkeiten erreicht wurden. Deshalb soll hier festgelegt werden, dass der hier zu ermittelnde  $k$ -Wert vorrangig für ein konstantes Leimvolumen entwickelt wird.

Aus Abbildung 6-7 wird ein deutlicher Einfluss des Kalksteinmehlgehalts sichtbar. Außerdem ist, je nach Versuchsreihe, eine Veränderung des berechneten  $k$ -Wertes erkennbar, die mit einer Variation der Mahlfeinheiten des Basiszements und des Kalksteinmehls erklärt wird. Insbesondere bei



Meddah sind bei hohen Kalksteinmehlgehalten bei sehr hohen  $w/z$ -Werten kleine  $k$ -Werte erreicht worden.

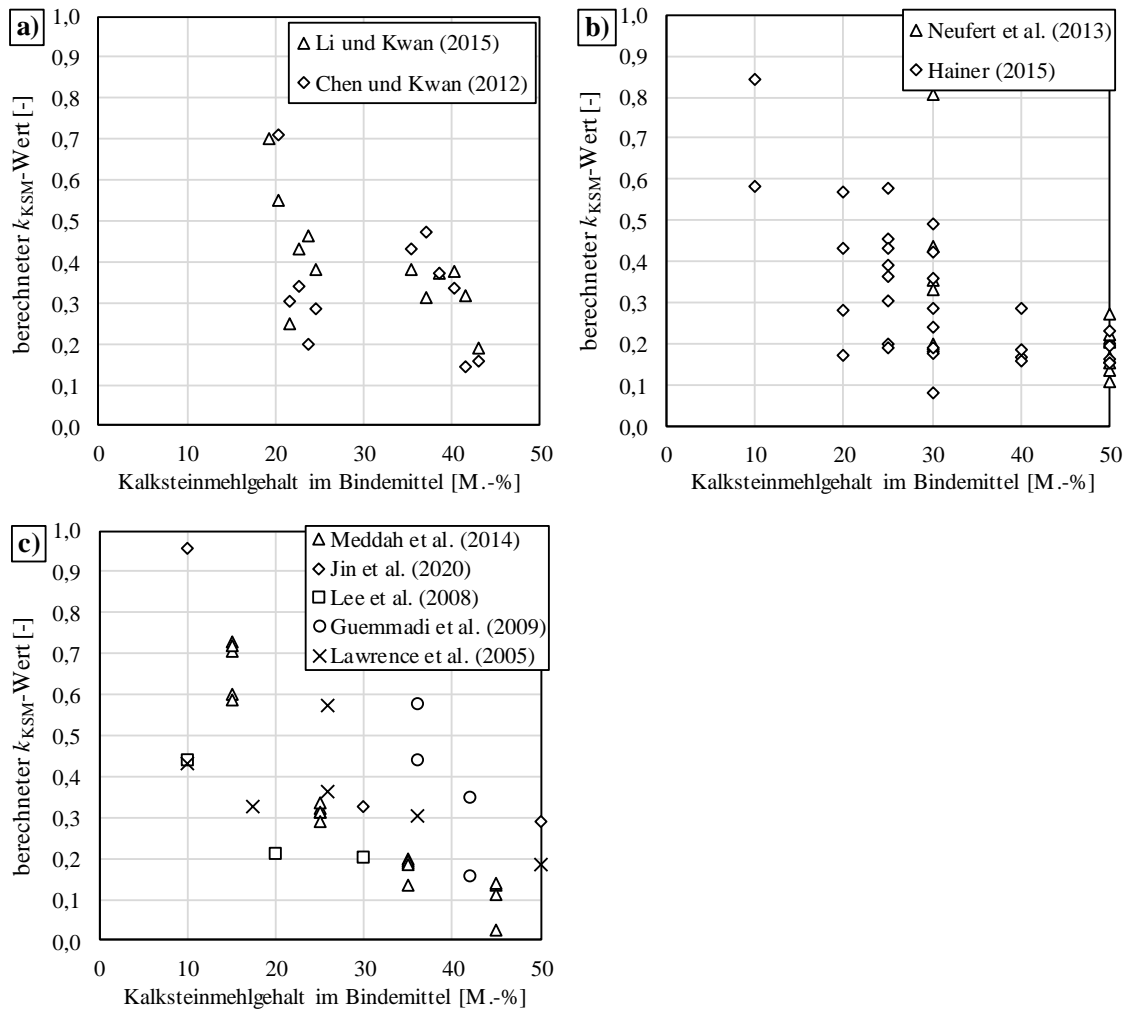


Abbildung 6-7 Vergleich der ermittelten  $k$ -Werte bezogen auf konstante a) Bindemittelgehalte, b) Bindemittelleimgehalte und c) absolute Wassergehalte bei gleichen spezifischen Oberflächen von Zement und Kalksteinmehl mit Daten aus [17; 58; 83; 84; 162; 180; 252; 253; 255]

### 6.3.5 Berücksichtigung des Kalksteinmehlgehalts ( $k_1$ )

Mit dem Faktor  $k_1$  soll der Einfluss des Kalksteinmehlgehalts im Bindemittel bei der Berechnung eines Anrechenbarkeitsfaktors berücksichtigt werden. Es ist bekannt, dass geringere Mengen Kalksteinmehl eine deutlich höhere Anrechenbarkeit erlauben als höhere Gehalte, da der Verdünnungseffekt davon abhängig ist. Demnach muss ein erster Faktor zur Berechnung des  $k$ -Wertes für Kalksteinmehl von dem Kalksteinmehlgehalt abgeleitet werden, der im Bindemittel enthalten ist.

Cyr et al. [147] ermittelten in ihren Untersuchungen zum Verhalten von großen Mengen Quarzmehl im Bindemittel einen Effizienzfaktor  $\mu$ , der die Anrechenbarkeit von Quarzmehl in Abhängigkeit vom Quarzmehlgehalt darstellen soll. Die Effizienz wird dabei als Kombination von Oberflächeneffekten und Abständen der Partikel zueinander beschrieben. Ein ähnliches Prinzip einer Effizienzfunktion wurde auch von Marchetti et al. [159] und Reschke [73], unter Berücksichtigung der Partikelabstände, durch Ermittlung einer rechnerischen Wasserfilmdicke auf Partikeloberflächen beschrieben. Diese Partikelabstände müssen durch die Bildung von CSH-Phasen überbrückt werden,

damit die CSH-Phasen beide Partikel zusammenhalten und den Verbund stärken. Je geringer dieser Partikelabstand und demnach auch die Wasserfilmdicke ist, desto kleiner sind die zu überbrückenden Abstände und umso größer ist die erreichbare Druckfestigkeit, da sich die CSH-Phasen nach dem Brückenbildungsvorgang verstärken und verdichten. Wong und Kwan [384] waren dabei die ersten, die den Begriff der Wasserfilmdicke auf Partikeloberflächen mit der Druckfestigkeit von Bindemittelstein in Verbindung brachten. Dabei wird ein Zusammenhang jedoch nur zwischen der Frühfestigkeit, meist nach einem Tag, sowie der Verarbeitbarkeit und der Wasserfilmdicke hergestellt. Die Wasserfilmdicke ist dabei proportional zum  $w/z$ -Wert bzw. zum volumetrischen Verhältnis von Wasser zu Zement [251]. Auch Fennis et al. [156] stellten mit dem Cement-Spacing-Factor eine Art Wasserfilmdicke in Korrelation mit der Druckfestigkeit vor, jedoch fand sie keinen direkten Zusammenhang mit der Druckfestigkeit nach 28 Tagen.

In Abhängigkeit des vorhandenen Kalksteinmehlgehalts wurden mithilfe von Gl. 6-5 anhand experimentell ermittelter Betondruckfestigkeiten die  $k_1$ -Werte in Abbildung 6-8 berechnet. Die hier gezeigten Betone wurden alle mit einem  $w/b$ -Wert von 0,50 hergestellt, wobei das Verhältnis der Mahlfineinheiten von Zement und Kalksteinmehl konstant gehalten wurde. Der Zusammenhang zwischen dem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel und dem Faktor  $k_1$  zur Berücksichtigung des Anteils an Kalksteinmehl ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Dabei sinkt der  $k_1$ -Wert mit zunehmendem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel überproportional ab und ist folglich bei sehr kleinen Kalksteinmehlgehalten am größten.

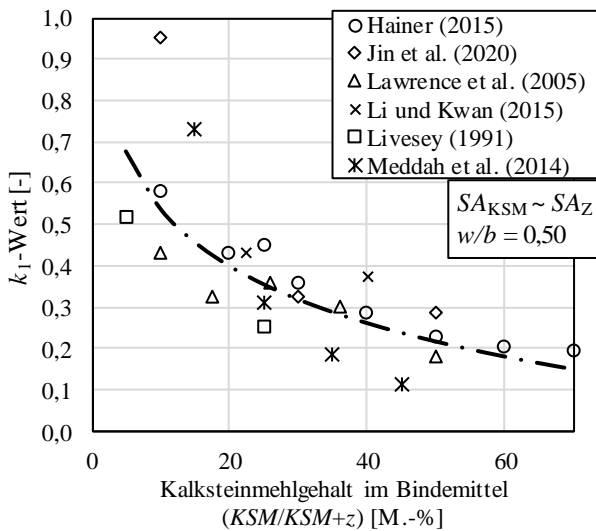


Abbildung 6-8 Darstellung des Faktors  $k_1$  in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel von Betonen aus [25; 84; 147; 162; 180; 252; 255]

Der Faktor  $k_1$  in Abhängigkeit des Kalksteinmehlgehalts  $KSM$  kann mit Gl. 6-6 beschrieben werden:

$$k_1 = 1 - 0,2 \ln \left( \frac{KSM}{KSM + z} \cdot 100 \right), \quad 5 \text{ M.-%} < \left( \frac{KSM}{KSM + z} \right) < 70 \text{ M.-%} \quad \text{Gl. 6-6}$$

Bei sehr geringen Kalksteinmehlgehalten reagiert die Berechnung des  $k$ -Wertes nach Gl. 6-6 besonders sensitiv auf die Variation der Kalksteinmehl- und Wassergehalte [86] und kann deutlich

von den berechneten Werten abweichen. Dies soll beim vereinfachten Ansatz (vgl. Kapitel 6.3.7) Berücksichtigung finden.

Daneben zeigen Ergebnisse aus [152; 158], dass auch größere Gehalte an Kalksteinmehl mit  $k_1 = 1,0$  möglich sind, solange der  $w/z$ -Wert ausreichend gering ist. Dann wird lediglich unhydratisierter Zement durch Kalksteinmehl ersetzt, was i.d.R. sowohl ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist.

### 6.3.6 Berücksichtigung der Mahlfineinheit der Bindemittelbestandteile ( $k_2$ )

Wird der Betonrezeptur sehr feines Kalksteinmehl, dessen Partikelgrößen deutlich kleiner sind als die des Zements, hinzugegeben, kann dieses Kalksteinmehl (Füller) die Lücken zwischen den Zementpartikeln ausfüllen und die Packungsdichte erhöhen [124]. Dadurch wird die Porosität im erhärteten Bindemittelstein verringert. Auch der Wasseranspruch solcher Bindemittelzusammensetzungen kann auf diese Art reduziert werden, sodass die Verarbeitbarkeit trotz hoher Gehalte an inertem Füller sichergestellt bleibt. Die Mahlfineinheit eines Füllers kann sowohl über die Partikelgröße als auch über die spezifische Oberfläche nach Blaine beschrieben werden.

Um den Füllereffekt zu quantifizieren, kann zum einen die Packungsdichte und zum anderen die von der Packungsdichte abhängige Wasserfilmdicke auf der Partikeloberfläche herangezogen werden [73]. Diese ist maßgeblich von der Packungsdichte des Feinanteils sowie von der spezifischen Oberfläche des Feinanteils sowie des Zements abhängig. Dieser Einfluss soll mit dem Faktor  $k_2$  in die Berechnung von  $k_{KSM}$  eingehen. Der Anteil  $k_2$  ergibt sich nach Gl. 6-7 aus dem Produkt der Faktoren zur Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche nach Blaine des Zements  $k_Z$  und Kalksteinmehls  $k_A$  Kalksteinmehl. Der Produktansatz ergibt sich aus der Unabhängigkeit der Einflüsse der Oberflächen von Kalksteinmehl und Zement zueinander, da sie auch ohne die Mitwirkung der jeweils anderen spezifischen Oberfläche wirken. Die Zementoberfläche beschreibt die Lösefähigkeit und das Reaktionspotential des Zements während die Oberfläche des Kalksteinmehls lediglich zur Zementoberfläche als Keimbildungsstelle sowie als Füller zwischen den Zementpartikeln fungiert

$$k_2 = k_A \cdot k_Z \quad \text{Gl. 6-7}$$

Versuche von Berodier und Scrivener [124] und Marchetti et al. [159] zeigten einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der Packungsdichte von Bindemitteln mit und ohne mineralische Füller, wobei nach Lawrence et al. [252] und Marchetti et al. [159] der Füllereffekt nicht für die Steigerung der Druckfestigkeit, zumindest nicht in dem Maße und bei den hohen Gehalten an Kalksteinmehl, verantwortlich sein kann. Deshalb wird der Füllereffekt hier in Kombination mit dem Keimbildungseffekt der zusätzlichen Oberfläche des Kalksteinmehls berücksichtigt, da die Partikelgröße mit der spezifischen Oberfläche korreliert. Zudem wird der Füllereffekt nur bei sehr geringen  $w/z$ -Werten dominant, die bei normalfesten Betonen nicht erreicht werden. Solche Betone wurden bereits in Kapitel 5.7 näher beschrieben.

Durch die Substitution feiner bis ultrafeiner Stoffe kann den CSH-Keimen eine zusätzliche Oberfläche zur Keimbildung zur Verfügung gestellt werden. Da Kalksteinmehl, insbesondere ultrafeines Kalksteinmehl deutlich feiner als Sand ist, stellt es auch für die Zementhydratation eine vielfach größere Oberfläche bereit, auf die sich CSH-Keime niederlassen können. Diese Oberfläche addiert sich zu der vom Zement selbst zur Verfügung gestellten Oberfläche, sodass der Grad der Mahlfeinheit von Kalksteinmehl einen signifikanten Beitrag zur Entwicklung der Druckfestigkeit leistet. Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung unterschiedlicher Mahlfeinheiten von Zement und Kalksteinmehl wurden bereits von Wang [194] für die Berechnung der Hydratationswärmeentwicklung eingeführt. Einen ähnlichen Korrekturfaktor für die spezifischen Oberflächen entwickelten auch Cyr et al. [147] und Berodier und Scrivener [124]. Auch Kumar et al. [385] verwendeten einen solchen Oberflächenmultiplikator ( $AM$ ) in ihren Versuchen zur Modellierung der Hydratationswärmeabgabe bei der Zementhydratation. Dabei wird die gesamte zur Verfügung stehende Oberfläche des Zements  $SA_Z$  und Kalksteinmehls  $SA_{KSM}$  auf die Oberfläche des Zements bezogen, um eine gesteigerte Reaktivität aufgrund der erhöhten Keimbildung zu berücksichtigen. Dieser Zusammenhang ist in Gl. 6-8 dargestellt.

$$AM = \frac{100 + \frac{KSM \cdot SA_{KSM} + z \cdot SA_Z}{z \cdot SA_Z}}{100} \quad \text{Gl. 6-8}$$

Ein solch einfacher Zusammenhang zwischen den Oberflächen und einem Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl zur Berechnung der Druckfestigkeit nach 28 Tagen konnte im Rahmen der Versuchsauswertung dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Da in der Fachliteratur bisher keine umfangreichen Versuchsergebnisse hinsichtlich des Einflusses der Kalksteinmehlfeinheit auf die Betondruckfestigkeit vorliegen, wird deshalb hier auf ein umfangreiches Versuchsprogramm von Lawrence et al. [252] mit Quarzmehl zurückgegriffen. Da bei mittleren bis hohen Gehalten von Quarzmehl und Kalksteinmehl deren Verhalten auf den Beton vergleichbar ist, bzw. der Beitrag des Kalksteinmehls aufgrund der chemischen Effekte geringfügig unterschätzt wird, können für die Berücksichtigung der Mahlfeinheit die Versuchswerte aus [252] mit Quarzmehl als Füller verwendet werden. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel allgemein von Füllern gesprochen.

Versuchsdaten von Lawrence et al. [252] zeigen einen deutlichen Einfluss der Mahlfeinheit des verwendeten Quarzmehls  $SA_Q$  auf die Druckfestigkeit damit hergestellter Mörtel. Jedoch wird aus Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 ebenfalls ersichtlich, dass auch die Mahlfeinheit des Zements  $SA_Z$  einen Einfluss auf die Druckfestigkeit nach 28 Tagen ausübt. Die Erhöhung der Druckfestigkeit nach 28 Tagen bei steigender Zementmahlfeinheit wird zwar indirekt bereits über die Druckfestigkeit des Basiszements in Gl. 6-3 berücksichtigt, da in der Regel die Zementfestigkeit mit der Mahlfeinheit des Zements steigt. Es ist jedoch auch ein Einfluss der Kombination von unterschiedlichen Mahlfeinheiten von Zement und mineralischem Füller zu erkennen und demnach auch zu berücksichtigen.

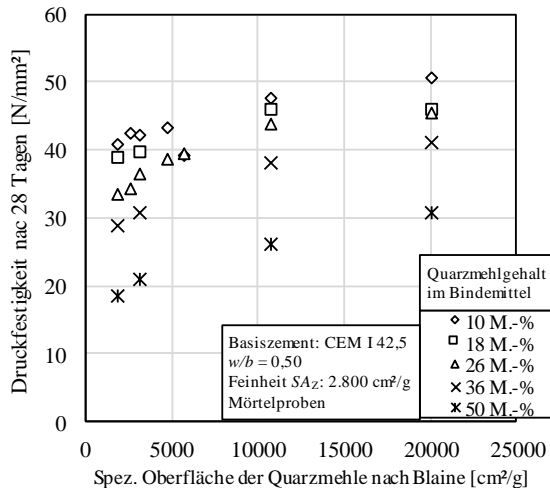


Abbildung 6-9 Einfluss der Mahlfeinheit von Quarzmehlen auf die Betondruckfestigkeit mit einem groben Zement aus [252]

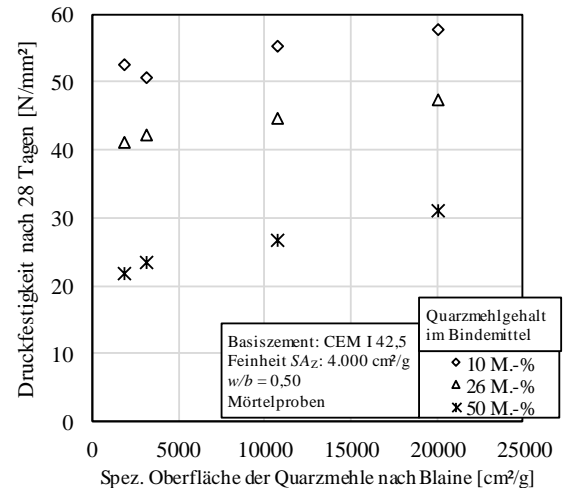


Abbildung 6-10 Einfluss der Mahlfeinheit von Quarzmehlen auf die Betondruckfestigkeit bei feinem Zement aus [252]

Da insbesondere zementfeine und feinere Kalksteinmehle die Zementhydratation in jungem Alter aufgrund der erhöhten Keimbildung beschleunigen [43; 127], ist eine Anpassung der Berechnung des Anrechenbarkeitsfaktors an dieses höhere Hydratationspotential vorzunehmen. Diese Erhöhung der Anzahl der Hydratationskeime durch den Keimbildungseffekt an den Fülleroberflächen ist maßgeblich von der spezifischen Oberfläche des Kalksteinmehls und des Zements abhängig. Bei der Berechnung der beiden Faktoren  $k_2$  zur Berücksichtigung des Kalksteinmehlgehalts wurden nur Versuchsreihen untersucht, bei denen das jeweilige Verhältnis zwischen der spezifischen Oberfläche der verwendeten Kalksteinmehle und Zemente konstant war. Nun soll eine Variation der spezifischen Oberfläche von Zement und Kalksteinmehl bei konstantem  $w/b$ -Wert und Füllergehalt die Grundlage von  $k_2$  bilden.

Zunächst wird der Einfluss der Mahlfeinheit des Füllers berücksichtigt. Hierfür wurden für die Mörtel aus Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 die  $k$ -Werte nach Gl. 6-5 berechnet und durch den Faktor  $k_2$  nach Gl. 6-6 dividiert. Bei diesem Vergleich wurden nur Mörtel berücksichtigt, deren  $w/b$ -Wert konstant bei 0,50 lag, sodass der Einfluss des Wassergehaltes vernachlässigbar war. Demnach bleibt Gl. 6-11 bei allen  $w/b$ -Werten gültig. Des Weiteren wurden jeweils Mörtel mit konstantem Füllergehalt berücksichtigt, um den Einfluss des Füllergehalts bei den einzelnen Zusammenhängen ebenfalls auszublenden. Alle Ergebnisse wurden dazu auf die Ergebnisse bei den Mörteln mit einer Füllerfeinheit von  $3.150 \text{ cm}^2/\text{g}$  normiert. Bei konstanter Zementfeinheit kann so ein normierter Faktor  $k_A$  zur Berücksichtigung der Mahlfeinheit des Kalksteinmehls bestimmt werden. Hierbei wird angenommen, dass der Faktor zur Berücksichtigung der Zementfeinheit ( $k_z$ ) bei gleicher Füllerfeinheit konstant ist.

Der jeweilige Faktor  $k_A$  wurde für Mörtel mit zwei verschiedenen Füllergehalten, 26 M.-% und 50 M.-%, sowie für zwei verschiedene Zementfeinheiten in Abhängigkeit von der Füllerfeinheit berechnet. Der Zusammenhang zwischen dem berechneten Faktor  $k_A$  und der Mahlfeinheit des Fül-

lers ist in Abbildung 6-11 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Einfluss der Mahlfeinheit des Füllers unabhängig von der Mahlfeinheit des Zements und dem Gehalt des Füllers ist, sodass  $k_A$  mit Gl. 6-9 normiert auf eine Füllermahlfeinheit von  $3.150 \text{ cm}^2/\text{g}$  angenähert werden kann. Lediglich bei einer Füllerfeinheit von  $10.700 \text{ cm}^2/\text{g}$  sind mitunter deutliche Abweichungen von der Annäherung von  $k_A$  zu erkennen. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Annahme der Unabhängigkeit des  $k_Z$  vom Füllergehalt und von der spezifischen Oberfläche des Füllers korrekt war.

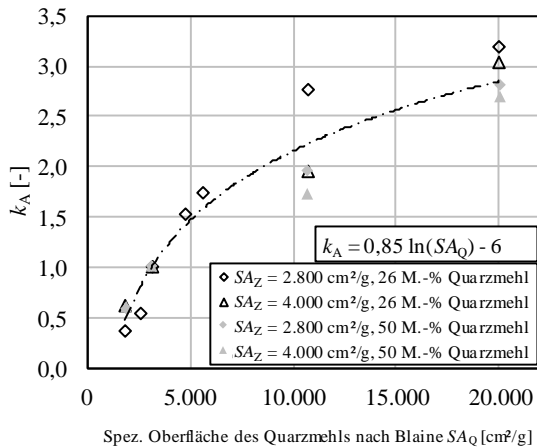


Abbildung 6-11 Ermittlung des Faktors  $k_A$  auf Basis der spezifischen Oberfläche des Quarzmehls und Daten aus [252]

$$k_A = 0,85 \cdot \ln(SA_{KSM}) - 6 \text{ für } SA_{KSM} > 2500 \text{ cm}^2/\text{g} \quad \text{Gl. 6-9}$$

Da  $k_2$  das Produkt von  $k_A$  und  $k_Z$  darstellt, können nun die berechneten Werte von  $k_2$  durch den normierten Faktor  $k_A$  dividiert werden um  $k_Z$  zu erhalten. Dadurch ergibt sich der Faktor  $k_Z$  in Abhängigkeit von der Zementfeinheit, dem Füllergehalt und der Mahlfeinheit.

Da bereits  $k_A$  auf eine Füllerfeinheit von  $3.150 \text{ cm}^2/\text{g}$  normiert wurde, werden nun die Ergebnisse der Mörtel, die diesen Füller enthalten, bei unterschiedlichen Füllergehalten und Zementfeinheiten dargestellt. Dieser Vergleich zwischen dem berechneten Faktor  $k_Z$  und der Zementfeinheit ist in Abbildung 6-12 abgebildet. Es wird ebenfalls ein logarithmischer Zusammenhang bei der Ermittlung von  $k_Z$  angenommen, da der Einfluss der spezifischen Oberfläche des Zements auf die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl überproportional größer werden muss, je größer die Mahlfeinheit des Zements wird. Bei sehr hohen Zementfeinheiten sinkt die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl deutlich ab, während Kalksteinmehl bei sehr grobem Zement am effektivsten ist.

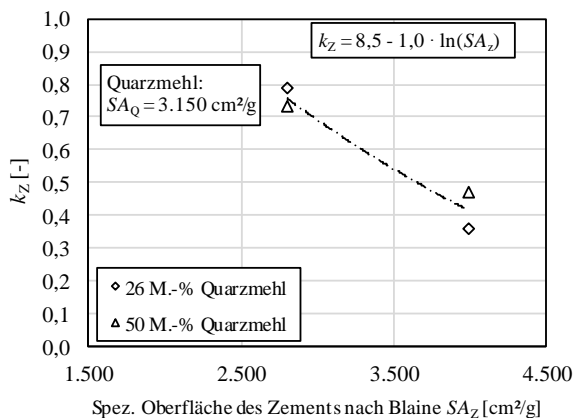


Abbildung 6-12: Abhängigkeit des Faktors  $k_Z$  von der Mahlfeinheit des Basiszements  $SA_Z$

Die Mahlfineinheit des Zements kann somit über  $k_Z$  mit Gl. 6-10 berücksichtigt werden.

$$k_Z = 8,5 - 1,0 \cdot \ln(SA_Z) \text{ für } 2.500 \text{ cm}^2/\text{g} < SA_Z < 5.500 \text{ cm}^2/\text{g} \quad \text{Gl. 6-10}$$

Die Ober- und Untergrenze für die Gültigkeit von  $k_Z$  zur Berücksichtigung der Mahlfineinheit des Zements ist hier mit 2.500 cm<sup>2</sup>/g und 5.500 cm<sup>2</sup>/g gewählt. Dies liegt damit begründet, dass alle in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse mit Zementen in diesem Bereich der Mahlfineinheit erzielt wurden.

Aus diesen Zusammenhängen lässt sich nun der Anpassungsfaktor  $k_2$  mit folgender Gleichung unter der Berücksichtigung der Mahlfineinheiten von Zement und mineralischem Füller berechnen:

$$k_2 = k_A \cdot k_Z = (0,85 \cdot \ln(SA_{KSM}) - 6) \cdot (8,5 - 1,0 \cdot \ln(SA_Z)) \quad \text{Gl. 6-11}$$

Am Rande sei erwähnt, dass es, trotz der Steigerung der Druckfestigkeit durch sehr feine Kalksteinmehle, bei sehr hohen Gehalten, aufgrund des starken Wasserbedarfs der Bindemittelzusammensetzung, zu Problemen bei der Verarbeitbarkeit kommen kann.

### 6.3.7 Vereinfachter Ansatz

Die genaue Bestimmung eines Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl ist teilweise möglich, jedoch im Hinblick auf die Anwendung in der Baupraxis mit großem Aufwand verbunden. Die Bestimmung des  $k$ -Wertes unterliegt teilweise großen Streuungen, sodass die Bestimmung eines genauen Anrechenbarkeitsfaktors häufig nicht möglich ist. Unter diesen Umständen soll eine Vereinfachung für einen Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl gefunden werden, die auf der sicheren Seite liegend die Eingangswerte berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung gewisser Anwendungsgrenzen kann der Anrechenbarkeitsfaktor vereinfacht berechnet werden. Die Betrachtung anderer Anrechenbarkeitsfaktoren in Kapitel 3.3 hat gezeigt, dass diese im Bereich zwischen 0,1 und 0,5 liegen.

Die Erkenntnisse aus Kapitel 5 legen den Schluss nahe, dass eine Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff zwar tendenziell möglich ist, jedoch Grenzen aufweist. Diese Grenzen sollen bei der Ermittlung eines geeigneten, praxistauglichen  $k$ -Wertes Berücksichtigung finden. So empfehlen Palm und Proske bei der Verwendung von hohen Kalksteinmehlgehalten, dass Betone mit einer mittleren Druckfestigkeit von 60 N/mm<sup>2</sup> und einem Kalksteinmehlgehalt bis etwa 50 M.-% im Bindemittel sinnvoll herstellbar sind, bevor die Konsistenz keine Verarbeitbarkeit mehr ermöglicht und der Frischbeton stark thixotrop wird [23; 237]. Darüber hinaus führt eine weitere Absenkung des Zementgehalts zu einer signifikanten Empfindlichkeit der Betone gegenüber Schwankungen in der Betonzusammensetzung, insbesondere des Wassergehalts. Dies ist bei der Verwendung hoher Kalksteinmehlgehalte besonders zu berücksichtigen.

Es wird ein maximaler Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel von 50 M.-% empfohlen. Die verbleibenden 50 M.-% des Bindemittels können sowohl aus Portlandzement als auch aus anderen Kompositzementen bestehen. Entsprechende Vergleiche mit Kompositzementen wurden bereits in Kapitel 5.8 vorgestellt.

Um Gl. 6-11 zu vereinfachen, soll der Einfluss der Mahlfeinheit der Bindemittelbestandteile vereinfacht werden. Bereits in Abbildung 6-8 wurde gezeigt, dass bei Verwendung von mindestens zementfeinen Kalksteinmehlen der Anrechenbarkeitsfaktor mit Gl. 6-6 beschrieben werden kann. Dafür werden nur Betone berücksichtigt, die maximal 50 M.-% Kalksteinmehl enthalten und mit den üblichen  $(w/z)_{\text{eq.}}$ -Werten zwischen 0,75 und 0,35 hergestellt werden. Somit kann der  $k$ -Wert von Kalksteinmehl  $k_{\text{KSM}}$  mit Gl. 6-12 vereinfacht beschrieben werden, das grafisch in Abbildung 6-13 eine gute Näherung zu Gl. 6-2 darstellt. Der Einfachheit halber soll ein linearer Ansatz als Vereinfachung dienen.

$$k_{\text{KSM}} = 0,35 - 0,40 \cdot \frac{\text{KSM}}{\text{KSM} + z} \quad \text{Gl. 6-12}$$

Dabei ist anzumerken, dass dieser  $k$ -Wert, wie oben bereits beschrieben, nur für verarbeitbare und verdichtbare Betone angewendet werden sollte, da eine ausreichende Verdichtung besonders wichtig für die Betondruckfestigkeit ist.

Der  $k$ -Wert-Ansatz nach dem empirischen Ansatz mit  $k_{\text{KSM}} \sim k_1$  (siehe Kapitel 6.3.2) sowie nach dem vereinfachten Ansatz in Abhängigkeit des Kalksteinmehlgehalts im Bindemittel ist, unter Berücksichtigung der angegebenen Grenzen und bei mindestens zementfeinen Kalksteinmehlen ( $SA_{\text{KSM}} \geq SA_z$ ), in Abbildung 6-13 grafisch dargestellt.

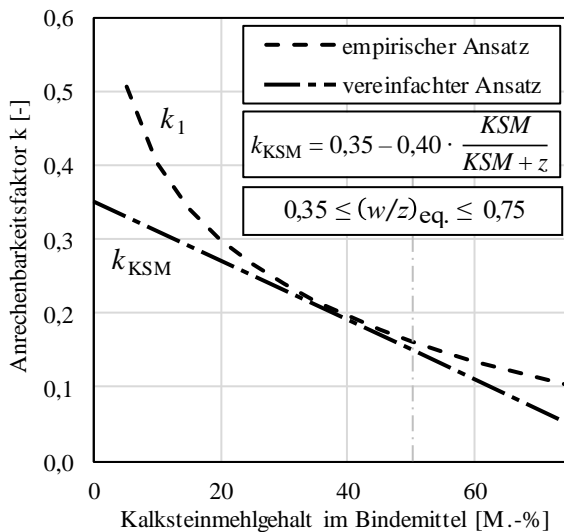


Abbildung 6-13 Empirischer und vereinfachter Ansatz zur Berechnung des Anrechenbarkeitsfaktors in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel bei mindestens zementfeinen Kalksteinmehlen

Die in Kapitel 5.7 aufgeführten Versuchsergebnisse zeigen, dass bei Kalksteinmehlgehalten von bis zu 50 M.-% im Bindemittel sogar Anrechenbarkeitswerte von mehr als 1,0 zu erreichen sind, da bei  $w/z$ -Werten kleiner als 0,36 Kalksteinmehl lediglich unhydratisierten Zement ersetzt. Nach der Berechnung von Powers [227] und Bentz et al. [150] treten bei solch geringen  $w/z$ -Werten keine Kapillarporen auf, die die Druckfestigkeit negativ beeinflussen. Stattdessen wird der schwächere Zementstein durch festes Kalksteinmehl ersetzt, wodurch die Druckfestigkeit gesteigert wird. Auch im Bereich der Betonrheologie (siehe Kapitel 5.2) wurden 50 M.-% als sinnvoller Grenzwert für



den Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel genannt. Demnach sollte die Anrechenbarkeit für Kalksteinmehlgehalte von bis zu 50 M.-% vom gesamten Bindemittelgehalt festgesetzt werden. Außerdem sollte das verwendete Kalksteinmehl mindestens die Mahlfeinheit des verwendeten Basiszements aufweisen.

Die oben genannten Anwendungsempfehlungen für diesen  $k$ -Wert zur Anrechnung auf den  $(w/z)_{eq}$ -Wert sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst und werden nachfolgend als empfohlene Anwendungsgrenzen bezeichnet.

Tabelle 6-1 Grenzwerte der Anrechenbarkeit auf den  $w/z$ -Wert und den Mindestzementgehalt für den vereinfachten  $k$ -Wert für Kalksteinmehl  $k_{KSM}$

Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel		Anrechenbarkeitsfaktoren für den $(w/z)_{eq}$ -Wert [-]	
		$SA_{KSM}/SA_Z$ [-]	$(w/z)_{eq}$
		$\leq 0,75$	$> 0,75$
< 50 M.-%	< 1,0	0,0	
	> 1,0	$0,35-0,40 \cdot (KSM/(KSM+z))$	0,0
> 50 M.-%	< 1,0	0,0	
	> 1,0	0,0	
		Anrechenbarkeitsfaktor für den Mindestzementgehalt [-]	
< 50 M.-%		1,0	
> 50 M.-%		1,0	

In Abbildung 6-14 ist der Vergleich von gemessener Druckfestigkeit und der mit dem  $k$ -Wert nach Gl. 6-12 und Gl. 6-3 berechneten Druckfestigkeit dargestellt. Es zeigt sich, dass das Verhältnis der Druckfestigkeiten bei nahezu 1 liegt. Die Abweichungen bei  $(KSM/KSM+z) = 0$  M.-% bedeuten, dass das Modell zur Abschätzung der Druckfestigkeit bereits bei den vorliegenden Messungenauigkeiten der experimentellen Ermittlung der Betondruckfestigkeit Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Druckfestigkeiten der Referenzbetone bei  $w/z \neq 0,50$  aufweist. Diese Abweichungen setzen sich bei der Berechnung des  $k$ -Wertes fort. Es zeigt sich aber, dass die Berechnung der Druckfestigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl vergleichbar genau ist wie die Bestimmung der Druckfestigkeit der Referenzbetone.

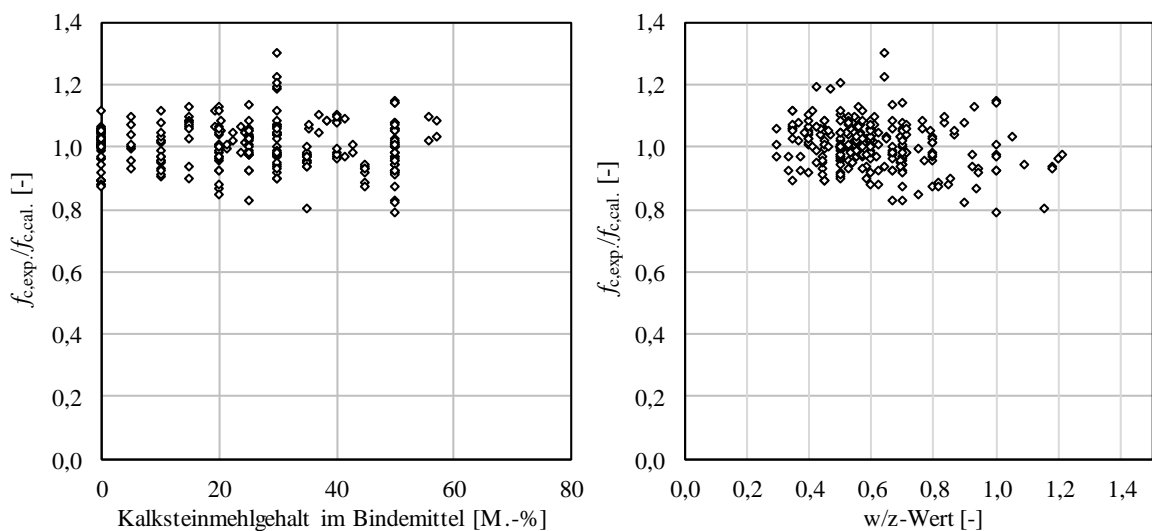


Abbildung 6-14 Vergleich zwischen gemessener und berechneter Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Kalksteinmehlgehalt (links) und vom  $w/z$ -Wert (rechts) mit Daten aus Abbildung 6-6

Die Fortpflanzung dieser Ungenauigkeit zeigt sich in der Bestimmung des  $k$ -Wertes. Hierbei bewirken bereits kleine Abweichungen der Druckfestigkeit der Betone vom Mittelwert, insbesondere der Referenzbetone, eine starke Abweichung des  $k$ -Wertes. Da die berechneten  $k_{\text{KSM}}$ -Werte selbst sehr klein sind, führt dies zu sehr großen relativen Abweichungen. Deshalb soll nachfolgend nur eine Modellunsicherheitsanalyse für die Ermittlung der Betondruckfestigkeit durchgeführt werden.

### 6.3.8 Modellunsicherheit

Eine absolute Betrachtung der Druckfestigkeit auf Basis gemäß Gl. 6-2 oder Gl. 6-12 ermittelten Anrechenbarkeitsfaktoren wird nachfolgend mithilfe experimenteller Daten abgeschätzt. Dazu wird das arithmetische Mittel  $m_i$  über die betrachtete Stichprobe der Größe  $n = 521$  mit Gl. 6-13 gebildet sowie die entsprechende Streuung in Form des Variationskoeffizienten angegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Abbildung 6-15 und Abbildung 6-16 grafisch dargestellt.

$$m_i = \frac{f_{c,\text{calc.}}}{f_{c,\text{exp.}}} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Wird der  $k$ -Wert nach Gl. 6-2 in die Bestimmung des äquivalenten  $w/z$ -Wertes nach Gl. 3-1 eingesetzt, so können die nach Gl. 6-3 berechneten Druckfestigkeiten  $f_{c,\text{calc.}}$  mit experimentell ermittelten Druckfestigkeiten  $f_{c,\text{exp.}}$  verglichen werden. Dieser Vergleich ist in Abbildung 6-15 dargestellt. Dabei ist insbesondere im Bereich kleiner Druckfestigkeiten eine erhöhte Streuung erkennbar. Die Betone in diesem Druckfestigkeitsbereich wiesen einen besonders hohen Gehalt an Kalksteinmehl auf oder besaßen hohe  $w/z$ -Werte. Der  $(w/z)_{\text{eq}}$ -Wert, und damit auch die Druckfestigkeit solcher Betone, werden jedoch unterschätzt und liegen somit auf der sicheren Seite. Weiterhin wird, wie in Abbildung 6-15 vermerkt, die Druckfestigkeit einiger Betonzusammensetzungen stark unterschätzt. Dies wird mit einem sehr großen Unterschied der Mahlfeinheiten von Zement und Kalksteinmehl ( $SA_Z \ll SA_{\text{KSM}}$ ) begründet, woraus aufgrund des Füller- und Keimbildungseffektes höhere Druckfestigkeiten erreicht wurden. Solche großen Unterschiede der Mahlfeinheiten werden in der Praxis selten erreicht und sind daher nicht praxisrelevant.

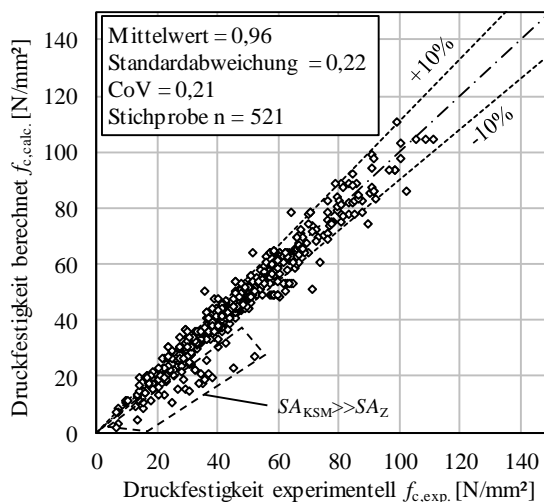


Abbildung 6-15 Vergleich zwischen gemessener und berechneter Druckfestigkeit von Mörteln und Betonen (nach Gl. 6-3) mit  $k_{\text{KSM}}$  aus Gl. 6-2 und Daten aus Abbildung 6-6 (Berechnung aus 521 Einzelergebnissen)

Die deutliche Unterschätzung der Druckfestigkeit unterhalb von  $60 \text{ N/mm}^2$  ist auf einen gravierenden Unterschied in den Mahlfineinheiten von Zement und Füller sowie auf die Verwendung eines Basiszements mit einer geringen Normfestigkeit zurückzuführen, bei dem der Keimbildungseffekt besonders ausgeprägt ist [138]. Die größten Abweichungen wiesen Betone mit sehr hohen  $w/z$ -Werten ( $(w/z)_{\text{eq.}} \gg 0,75$ ) auf, die in der Baupraxis jedoch unüblich sind. Diese Betone wiesen kein einheitliches Verhalten auf, werden hier allerdings dennoch berücksichtigt. Wird in Gl. 6-4 jedoch der in Kapitel 6.3.7 eingeführte vereinfachte  $k$ -Wert nach Gl. 6-12 für Kalksteinmehl, unabhängig vom Kalksteinmehlgehalt, bei der Berechnung des  $(w/z)_{\text{eq.}}$ -Wertes eingesetzt, können die Druckfestigkeiten der Mörtel und Betone aus Abbildung 6-6 mit Gl. 6-3 berechnet werden. Ein Vergleich zwischen den berechneten und den gemessenen Druckfestigkeiten, mit den Einschränkungen nach Tabelle 6-1 und  $k_{\text{KSM}}$  nach Gl. 6-12, ist in Abbildung 6-16 dargestellt.

Abbildung 6-16 verdeutlicht den großen Zugewinn an Genauigkeit bei Verwendung von Gl. 6-12 zur Abschätzung des Anrechenbarkeitsfaktors für die Betondruckfestigkeit. Aufgrund der großen Unterschiede der Mahlfineinheit von Kalksteinmehl und Zement wurden die Werte in Abbildung 6-15 stark unterschätzt. Diese Werte konnten für die Berechnung in Abbildung 6-16 ausgeschlossen werden, da solche großen Mahlfineheitsunterschiede zwischen Zement und Kalksteinmehl in der Praxis selten auftreten, sodass diese keine Berücksichtigung finden. Weiterhin wurden für die Berechnungen in Abbildung 6-16 lediglich Betonrezepturen herangezogen, bei denen das Kalksteinmehl mindestens so fein war wie der Zement.

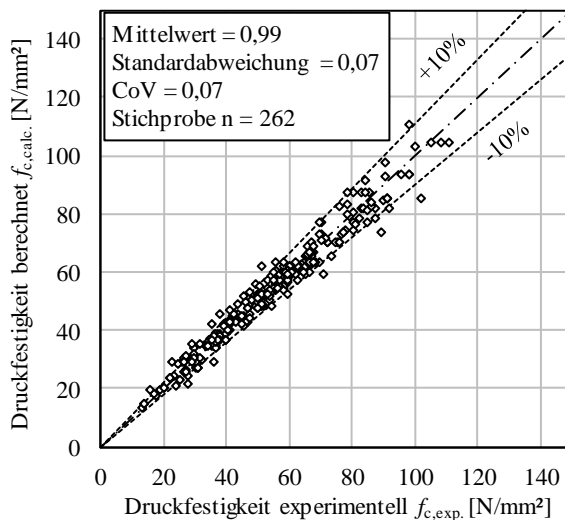


Abbildung 6-16 Vergleich zwischen gemessener und berechneter Druckfestigkeit nach Gl. 6-3 von Mörteln und Betonen mit Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff ( $k_{\text{KSM}} = 0,35-0,4(K_{\text{SM}}/(K_{\text{SM}}+z))$ ,  $< 50 \text{ M.-% Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel}$ ,  $SA_{\text{KSM}} \geq SA_{\text{CEM I}}$ ) mit Daten aus Abbildung 6-6 (Berechnung aus 262 Einzelergebnissen)

### 6.3.9 Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl auf den Zementgehalt

Neben der Anrechnung auf den  $w/z$ -Wert mithilfe des  $k$ -Wert kann Kalksteinmehl auch auf den Mindestzementgehalt angerechnet werden. Der Mindestzementgehalt, in Kombination mit dem maximalen  $w/z$ -Wert nach DIN EN 206-1, wird für die minimale Bindemittelleimung benötigt, die

die Zwickel der Gesteinskörnung ausfüllt und eine dauerhafte und schützende Schicht um die Stahlbewehrung ergibt. Daraus ergibt sich die Robustheit des Betons gegen äußere Einflüsse. Bei reaktiven Betonzusatzstoffen ist in der Regel deren maximal anrechenbarer Gehalt begrenzt, da diese durch chemische Reaktionen in die Zementhydratation eingreifen. Da Kalksteinmehl die Mikrostruktur des Zementsteins nicht signifikant verändert und den chemischen Widerstand des Zementsteins gegen die äußeren Einwirkungen, im Vergleich zu reaktiven Betonzusatzstoffen, nur geringfügig beeinflusst, kann im Gegensatz zu reaktiven Betonzusatzstoffen Kalksteinmehl in deutlich größeren Mengen auf den Zementgehalt angerechnet werden. Die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl auf den Zementgehalt zur Einhaltung des Mindestzementgehalts nach DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 im Gegensatz zu  $k_{KSM}$  für den  $w/z$ -Wert ist mit 1,0 angesetzt worden, wodurch eine volle Anrechenbarkeit auf den Zementgehalt gegeben ist. Es sei jedoch erwähnt, dass zur Gewährleistung der Dauerhaftigkeit ein Mindestleimgehalt, berechnet aus dem jeweiligen Mindestzementgehalt und zugehörigem maximalen  $w/z$ -Wert in Abhängigkeit der Expositionsklasse nach DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2, eingehalten werden muss. Dies ist nachfolgend in Kapitel 7.3.2 weiter erläutert.

### 6.4 Zusammenfassung

Auf Basis der Berechnung der Druckfestigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl konnten Anrechenbarkeitsfaktoren für Kalksteinmehl ( $k_{KSM}$ ) abgeleitet werden. Diese Faktoren berücksichtigen Kalksteinmehl zu einem gewissen Anteil als Zementäquivalent bei der Bestimmung des  $w/z$ -Wertes. Da die hier berechneten  $k$ -Werte von vielen verschiedenen Parametern der verwendeten Zemente und Kalksteinmehle abhängig ist, wurde neben dem empirischen Modell auch ein vereinfachter Ansatz entwickelt. Die präzise Bestimmung des  $k$ -Wertes kann in Abhängigkeit vom Einsatzzweck zu deutlich höheren Substitutionen von Zement durch Kalksteinmehl führen. Das Ziel des vereinfachten Ansatzes ist jedoch eine einfache und breite Anwendung in der Baupraxis. Der vereinfachte Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff  $k_{KSM} = 0,35 - 0,4 \cdot (KSM/KSM+z)$  zur Berechnung von  $(w/z)_{eq}$  kann in Abhängigkeit des Kalksteinmehlgehalts ausreichend abgesichert bestimmt werden, solange die Substitutionsraten nicht mehr als 50 M.-% vom Bindemittel betragen und das Kalksteinmehl mindestens so fein wie der Zement gemahlen ist. Dies entspricht einer weitgehenden Übereinstimmung mit den bereits in der Fachliteratur vorhandenen  $k$ -Werten für Kalksteinmehl und Quarzmehl und den hier untersuchten Versuchsergebnissen. Zusätzlich ist Kalksteinmehl auf den Zementgehalt mit dem Faktor 1,0 voll anrechenbar, da das Kalksteinmehl lediglich physikalische Effekte hervorruft und nicht signifikant in die Zementchemie eingreift. Diese Annahme ist jedoch nur bei der Einhaltung eines Mindestleimgehaltes gültig.

Dieser vereinfachte Ansatz soll jedoch nicht vernachlässigen, dass es in der Praxis bei einigen Bindemittelkombinationen zu einer deutlich höheren Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl kommen kann. Für die jeweiligen Bindemittelkombinationen sind bei der Herstellung von Beton Eignungsprüfungen zu unterziehen, die Aufschluss über die genaue Anrechenbarkeit geben können.

## **7 VORSCHLAG FÜR DIE EINFÜHRUNG EINES ANRECHENBARKEITSAKTORS FÜR KALKSTEINMEHL**

### **7.1 Allgemeines**

Im vorherigen Kapitel wurde eine genaue Anpassung des  $w/z$ -Wertes mit einem Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff vorgestellt. Bislang wurden Anrechenbarkeitsfaktoren ( $k$ -Wert) als ein einzelner Wert oder in Abhängigkeit des Anwendungsbereichs des damit hergestellten Betons normativ eingeführt.

Nachfolgend wird eine praxistaugliche Möglichkeit zur Anrechnung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff vorgeschlagen, die eine einfache Anpassung des  $w/z$ -Wertes und des Mindestzementgehalts impliziert. Dazu werden auch die zulässigen technischen Eigenschaften der verwendbaren Kalksteinmehle vorgestellt. Ein solcher Vorschlag sollte zum einen technisch umsetzbar sein und zum anderen auch eine wirtschaftliche Alternative darstellen. Durch die Beachtung der Philosophie von existierenden Normen kann u.a. auch eine hohe Akzeptanz in der Baupraxis erreicht werden [29]. Dabei sollten bewährte Strukturen, wie die normative Prüfung der Dauerhaftigkeit von Bindemitteln im Beton, nicht verändert werden. Deshalb sind bislang Zemente mit höheren Kalksteinmehlgehalten, als derzeit durch die DIN EN 197-1 erlaubt sind, technisch nur schwierig umsetzbar. Der Ansatz eines Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff kann jedoch auch bei hohen Kalksteinmehlgehalten die Leistungsfähigkeit von Betonen technisch sicher abbilden. Dieser Vorschlag soll mit einfachen Mitteln in der Praxis umsetzbar sein. Dabei wird davon ausgegangen, dass hier Kalkstein und Portlandzement separat gemahlen werden, wodurch die Effekte von gemeinsamer Mahlung auf die Frisch- und Festbetoneigenschaften nicht eintreten und daher keine Beachtung finden müssen. Durch die getrennte Mahlung und Zugabe von Kalksteinmehl bei der Betonherstellung ist eine einfache und genaue Dosierung des Zements und der Betonzusatzstoffe im Betonwerk möglich.

Die Druckfestigkeit der Basiszemente sollte dabei mindestens der Festigkeitsklasse 42,5 oder höher entsprechen, da der Großteil der hier gezeigten Versuchsergebnisse nur mit solchen Zementen durchgeführt wurde. Diese Eingrenzung erfolgt in Übereinstimmung mit der britischen Norm BS 8500:2, die für ihre Betone mit vergleichbarer Leistungsfähigkeit ebenfalls mindestens Portlandzemente der Festigkeitsklasse 42,5 vorschreibt.

### **7.2 Anforderungen an das Kalksteinmehl und Grenzwerte für dessen Anrechenbarkeit**

Ein für die Anrechenbarkeit geeignetes Kalksteinmehl sollte die Grenzwerte nach DIN EN 12620 [386] sowie DIN EN 197-1 [13] nicht überschreiten. Diese Einschränkung wurde auch in [208] vorgenommen und zusätzlich in anderen Forschungsarbeiten bestätigt [27; 65; 208; 386; 387].

Der Anteil der organischen Verunreinigungen (TOC) sollte sowohl in Anlehnung an die DIN EN 197-1 als auch an die ASTM C595-13 kleiner als 0,20 M.-% sein. Bei gesonderter Eignungsprüfung kann der TOC-Gehalt auch 0,50 betragen.

Die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls ist in keiner Norm geregelt. Das Deutsche Institut für Bau-technik gibt als erforderliche Mindestfeinheit eines Kalksteinmehls  $SA_{KSM}$  etwa  $2.900 \pm 300 \text{ cm}^2/\text{g}$  an [208]. Der erforderliche Siebdurchgang des Kalksteinmehls von 75 M.-% bei einer Maschenweite von 0,063 mm beschreibt eine ähnliche Größenordnung. Die ASTM gibt 95 M.-% für Typ A sowie 70 M.-% für Typ B als Siebdurchgang durch das 0,075 mm Sieb an. Basierend auf den Ausführungen in Kapitel 2.5.2 sollte das verwendete Kalksteinmehl mindestens die Mahlfeinheit des verwendeten Zements aufweisen. Größere Kalksteinmehle können durch den Verdünnungseffekt und den ausbleibenden Füllereffekt sowie durch den Keimbildungseffekt zu geringeren  $k$ -Werten führen. Bei einer Verwendung von anderen Betonzusatzstoffen sollte die Mahlfeinheit des Kalksteinmehls  $SA_{KSM}$  von etwa 5.000 – 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  nach Blaine Standard sein [67; 145; 239].

Der Tongehalt des Kalksteinmehls, ausgedrückt durch den Methylenblau-Wert und geprüft bei einer Mahlfeinheit von 5.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , sollte möglichst klein sein und 1,20 g/100 g nicht überschreiten [13]. Werte von üblichen Kalksteinmehlen liegen hier unterhalb von 0,8 g/100 g. Die ASTM C1797-17 gibt hier noch engere Grenzwerte mit 0,3 g/100 g für Füller des Typs A und 0,5 g/100 g für Füller des Typs B an. Kalksteinmehle mit hohen Tongehalten beeinflussen jedoch nur das hygrische Verformungsverhalten und können Synergien mit Betonzusatzstoffen eingehen. Deren Eignung für kalksteinmehlhaltige Betone ist zu überprüfen, was bei Einhaltung der engeren Grenzwerte nach ASTM C1797-17 jedoch in der Regel erfüllt ist.

Als Ausdruck für die Reinheit des Kalksteinmehls als Zementhauptbestandteil, ausgedrückt durch den Calciumcarbonatgehalt, gibt die DIN EN 197-1 einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von mehr als 75 M.-% an. Dieser Wert wird hier für die Anrechnung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff übernommen, während die ASTM C595-13 70 M.-% und Siebel und Sprung [65] 80 M.-% vorschlagen. Die ASTM C1797-17 schränkt die Reinheit für Typ A-Füller mit  $>92$  M.-%  $\text{CaCO}_3$  und für Typ B-Füller mit 70 M.-% ein. Des Weiteren gibt die neu eingeführte DIN EN 197-5 als Grenzwert für Kalksteinmehle, die als Zementhauptbestandteile verwendet werden, die Summe aus dem  $\text{CaCO}_3$ - und  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt mit 75 M.-% an, sofern der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt über 40 M.-% liegt. Ähnliche Werte liefert die ASTM C1797-17. Die Grenzwerte von Kalksteinmehlen als Zementhauptbestandteil sind nach ASTM C595-13 analog zu denen von Typ B-Füllern.

Der Aktivitätsindex von kalksteinmehlhaltigen Füllern soll bei einer Substitution von 25 M.-% des Zements bei 75 % nach ASTM C1797-17 und 71 % nach NF P 18-305 liegen. Nach den Untersuchungen von Vandanjon et al. [210], Reschke [73] und Khanh [67] war eine Eignung einer Zement-Kalksteinmehl-Kombination gegeben, wenn der Aktivitätsindex nach DIN EN 450-1 bei einer Bindemittelkombination von 75 M.-% Zement und 25 M.-% Kalksteinmehl bei gleichem  $w/b$ -Wert mindestens 0,75 beträgt. Dies entspricht einem  $k$ -Wert von 0,20 bei 25 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel.

### 7.3 Berücksichtigung von Kalksteinmehl beim Mischungsentwurf von Beton

#### 7.3.1 Anrechnung auf den Wasser-Zement-Wert

Sowohl auf der Basis der mikrostrukturellen Untersuchungen und Berechnungen (Kapitel 2) als auch aufgrund der Vergleiche der Frisch- und Festbetoneigenschaften (Kapitel 3.4 und 5) wurde bei gleichem Wasser-Basiszement-Wert gezeigt, dass Kalksteinmehl, das nicht als Zementhauptbestandteil dem Zement zugegeben wurde, eine signifikante Mitwirkung zur Entwicklung der Druckfestigkeit besitzt. Im Vergleich zu Betonen mit gleicher Druckfestigkeit zeigte sich in Kapitel 5, dass Betone mit Kalksteinmehl mindestens die gleichen Dauerhaftigkeitseigenschaften erreichen wie die Referenzbetone ohne Kalksteinmehl. Unter gewissen Umständen wurden diese sogar verbessert. Daher kann ein entsprechend positiver Einfluss des Kalksteinmehls auf die Leistungsfähigkeit des Betons festgehalten werden. Da jedoch Kalksteinmehl Wasser nicht chemisch bindet und auch sonst nur eine vernachlässigbare Reaktion mit anderen Zementhauptbestandteilen oder Betonzusatzstoffen zeigt, wird eine Anrechnung von Kalksteinmehl nicht in der Größenordnung möglich sein, die vergleichbar ist mit der von Flugasche, Hüttensand oder Silikastaub. Dennoch kann Kalksteinmehl mit den Anrechenbarkeitsfaktoren aus den Kapiteln 6.3.2 und 6.3.7 bei der Ermittlung des  $w/z$ -Wertes als eine äquivalente Zementmasse berücksichtigt werden. Abweichend zu den vorgestellten Gleichungen für die Berechnung eines Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl soll hier in Anlehnung an DIN EN 206-1 ein einzelner Wert für Kalksteinmehl vorgeschlagen werden. Dieser liegt mit  $k_{KSM} = 0,15$  an der unteren Grenze der anderen Anrechenbarkeitsfaktoren aus Gl. 6-2 und Gl. 6-12 bei bis zu 50 M.-% Kalksteinmehl im Bindemittel. Dieser  $k$ -Wert wurde gewählt, um die Anwendbarkeit in der Baupraxis möglichst zu vereinfachen und so eine breite Akzeptanz zu erreichen. Die Anwendung von  $k_{KSM} = 0,15$  und der daraus resultierende Zusammenhang zwischen  $(w/z)_{eq}$ -Wert und Druckfestigkeit ist in Abbildung 7-1 gezeigt.

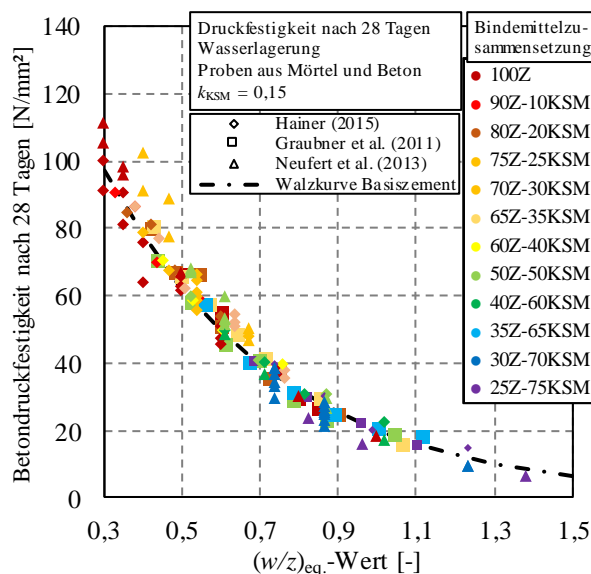


Abbildung 7-1 Zusammenhang von  $(w/z)_{eq}$ -Wert und Druckfestigkeit bei Verwendung des Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl  $k_{KSM}$  mit Daten aus [17; 162; 381]

Das Frischbetonverhalten kann durch die Verwendung von Kalksteinmehl und die daraus resultierende Absenkung des Wassergehaltes verschlechtert werden. Dem kann jedoch durch die Einhaltung eines Mindestwassergehaltes in Abhängigkeit von der Gesteinskörnung sowie durch die Verwendung von Betonzusatzmitteln entgegengewirkt werden.

### 7.3.2 Anrechnung auf den Zementgehalt

Da das Kalksteinmehl mit dem Beton keine schädliche Reaktion eingeht und auch kein Portlandit verbraucht, kann Kalksteinmehl dem Beton in großen Mengen zugegeben werden, ohne dass die Dauerhaftigkeit beeinträchtigt wird. Der Einsatz von Kalksteinmehl ist lediglich durch normative Vorgaben von minimalen und maximalen Mehlkorngelalten beschränkt. Deshalb sollten die Mindestzementgehalte nach DIN 1045-2 um eine Anrechnung von Kalksteinmehl erweitert werden. Bei einem konstanten Mehlkorngelalt, gleicher Druckfestigkeit und einer Substitution von Zement durch Kalksteinmehl sinkt der Leimgehalt im Beton bei steigendem Kalksteinmehlgehalt. Dieser Leimgehalt ist jedoch maßgeblich für die Verarbeitbarkeit und auch für die Dauerhaftigkeit des Betons verantwortlich. Deshalb wird hier vorgeschlagen, nicht einen Mindestzementgehalt, sondern einen Mindestleimgehalt bei der Anrechnung von Kalksteinmehl zu berücksichtigen. Dieser ergibt sich aus dem Mindestzementgehalt und dem maximalen  $w/z$ -Wert der jeweiligen Expositionsklassen nach DIN 1045-2 und ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Unabhängig der Expositionsklasse, dem Zementgehalt und dem  $w/z$ -Wert liegt dieser bei etwa 255 l/m<sup>3</sup>. Dieser konstante, minimale Leimgehalt ist bereits seit etwa 100 Jahren normativ in der DIN 1045-2 verankert und in der Praxis etabliert. Demnach kann bei einer Anrechnung von Kalksteinmehl bei konstantem Zementleimgehalt der Mindestzementgehalt nach DIN 1045-2 unterschritten werden.

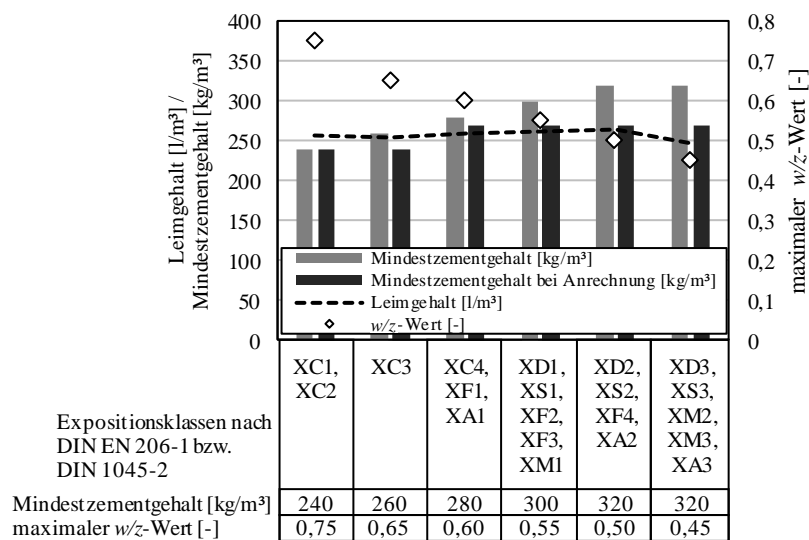


Abbildung 7-2 Mindestzementgehalt,  $w/z$ -Wert und zugehöriger Leimgehalt in Abhängigkeit von der Expositionsklasse nach DIN 1045-2



Zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit wird der Zementklinkerleim nur insoweit durch Kalksteinmehl ersetzt, sodass der konstante, erforderliche Leimgehalt im Beton gewährleistet bleibt. Dadurch steigt der Mehlkorngelbalt im Beton an und der Zementgehalt sinkt. Eine volle Anrechenbarkeit des Kalksteinmehls auf den Zementgehalt ist die Basis für dieses Vorgehen.

#### 7.4 Vorschlag zur Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2

Da Kalksteinmehl nur physikalisch in die Zementchemie eingreift, kann Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff in Kombination mit den marktüblichen Zementen verwendet werden. Die genauen Grenzwerte der geeigneten Kalksteinmehle sowie die Anwendungsgrenzen hinsichtlich der maximalen Gehalte und zulässigen Zemente in Anlehnung an DIN EN 206-1/ DIN 1045-2 sind in Tabelle 7-1 aufgeführt. Obwohl er außerhalb der Empfehlung nach DIN EN 206-1 Anhang E liegt, wird in dieser Arbeit der Grenzwert der anrechenbaren Zusatzstoffmenge mit 100 M.-% vom Zementgehalt (50 M.-% vom Bindemittel) angegeben, da bei höheren Gehalten vermehrt Probleme mit der Verarbeitbarkeit auftraten [23; 237].

Tabelle 7-1 Vorschlag für die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff

Vorschlag zur Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl (KSM) nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2	
Anforderungen an Kalksteinmehl als anrechenbarer Betonzusatzstoff	Anforderungen nach DIN EN 12620:2008-07, DIN EN 197-1:2011-11 sowie DIN EN 197-5:2021-05: $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 \geq 75 \text{ M.-%}$ $\text{CaCO}_3 \geq 40 \text{ M.-%}$ Blaine-Wert: $5000 \pm 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ MB-Wert $\leq 1,2$ $\text{TOC} < 0,2 \text{ M.-%}$ $\text{NaO}_{\text{eq.}} \leq \text{NaO}_{\text{eq., Basiszement}}$
Äquivalenter Wasserzementwert	$(w/z)_{\text{eq.}} = w/(z + k_{\text{KSM}} \cdot \text{KSM})$ mit $k_{\text{KSM}} = 0,15$
Maximale anrechenbare Kalksteinmehlmenge	$\max \text{KSM} = z$
Mindestzementgehalt bei Anrechnung von Kalksteinmehl	$z + \text{KSM} \geq \min z$ $z \geq 0,50 \cdot \min z$ $\min z$ nach DIN 1045-2:2008-08
Zulässige Zementarten	Nur Festigkeitsklassen 42,5 und 52,5 CEM I CEM II/A-S, CEM II/B-S CEM II/A-Q, CEM II/B-Q CEM II/A-V, CEM II/B-V CEM II/A-L/LL CEM III/A mit maximal 50 M.-% Hüttensand

Höhere Füllergehalte über 300 M.-% und Zementgehalte bis  $60 \text{ kg}/\text{m}^3$  sind sicherlich technisch möglich und für gewisse Anwendungsfelder von Betonen sinnvoll [17; 28; 137; 162]. Hierzu zählen z. B. Betone von Innenbauteilen mit sehr geringen Expositionsklassen, bei denen auch hohe  $w/z$ -Werte erlaubt sind oder sehr magere Betone, die mit geringen  $w/z$ -Werten angemacht werden können. Jedoch reagieren diese besonders empfindlich auf Schwankungen der Ausgangsstoffe, insbesondere des Wassergehalts.

### 7.5 Vorschlag zur Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl in Kombination mit anderen Betonzusatzstoffen

Nicht Hauptbestandteil dieser Arbeit, jedoch Inhalt zahlreicher anderer Arbeiten ist die Verwendung von Kalksteinmehl in ternären, zementgebundenen Bindemitteln [8; 9; 162; 289] (vgl. Kapitel 5.8). Da bereits gezeigt wurde, dass Kalksteinmehl lediglich physikalisch in die Zementhydratation eingreift, werden die Hydratationsprodukte im Vergleich zu Betonzusatzstoffen Typ II nicht signifikant verändert. Somit liegen auch hier rein physikalisch und chemisch keine Maximalgehalte von Kalksteinmehl vor. Durch Sekundärreaktionen zwischen Hüttensand, calciniertem Ton und Flugasche mit Kalksteinmehl kann die Leistungsfähigkeit von Kalksteinmehlzusätzen weiter erhöht werden. Insbesondere die Reaktion von reaktiven Aluminiumbestandteilen aus Hüttensanden oder calcinierten Tonen soll hier erwähnt werden. Es hat sich gezeigt, dass bei Anrechnung von Hüttensand mit  $k_S = 0,60$  und Flugasche mit  $k_V = 0,40$  der  $k$ -Wert für Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff weiterhin mit  $k_{KSM} = 0,15$  angenommen werden kann. Die verwendeten Anrechenbarkeitsfaktoren entstammen der EN 206-1:2008. Die Eignung der Anrechenbarkeit von Hüttensand und Kalksteinmehl mit den jeweiligen Anrechnungsfaktoren ist, bezogen auf die Betonrezeptur für Betone mit gleichwertiger Druckfestigkeit, in Abbildung 7-3 dargestellt. Einige Faktoren der Gleichwertigkeit wurden bereits in Kapitel 5 vorgestellt und zeigen, dass Kalksteinmehl lediglich physikalisch in die Reaktionen des Zements eingreift, unabhängig von dessen Zusammensetzung. Die Abweichungen von der Walzkurve in Abbildung 7-3 ergeben sich aus den unterschiedlichen Mahlfineinheiten und Gehalten der Hüttensandanteile [289].

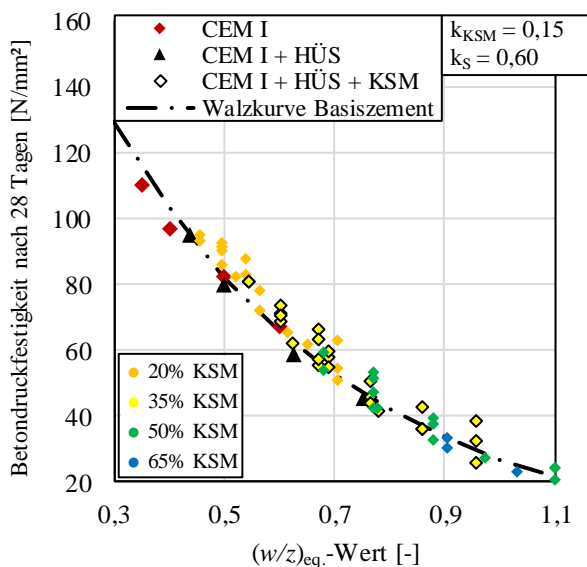


Abbildung 7-3 Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und  $(w/z)_{eq.}$ -Wert sowie Druckfestigkeit und Karbonisierungstiefe bei Verwendung von Anrechenbarkeitsfaktoren für Hüttensand und Kalksteinmehl mit Daten aus [289]

Somit kann Kalksteinmehl auch als Betonzusatzstoff für andere als CEM I-Zemente verwendet werden. Durch die Reaktivität der Betonzusatzstoffe vom Typ II kann der Zementgehalt im Vergleich zum reinen Zement-Kalksteinmehl-Bindemittel weiter abgesenkt werden. In der Fachliteratur wird ein sinnvoller Mindestbasiszementgehalt im Bindemittel von 30 M. % vorgeschlagen [162;

289]. Dadurch ergibt sich in Tabelle 7-2 eine Erweiterung von Tabelle 7-1 für andere Betonzusatzstoffe. Mehrmengen von Betonzusatzstoffen nach DIN EN 206-1 5.2.5.2, die mit  $k = 0$  angerechnet werden, sollten aus Effizienzgründen durch die Verwendung von Kalksteinmehl abgedeckt werden. Die hohen Anrechenbarkeitsgehalte von Hüttensand ergeben sich aus Forschungen von Neufert et al. [289] und Hainer [162].

Tabelle 7-2 Vorschlag für die Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl inkl. anderer Betonzusatzstoffe

Vorschlag zur Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl (KSM) und weiteren Betonzusatzstoffen nach DIN EN 206-1 / DIN 1045-2	
Anforderungen an Kalksteinmehl als anrechenbarer Betonzusatzstoff	Anforderungen nach DIN EN 12620:2008-07, DIN EN 197-1:2011-11 sowie DIN EN 197-5:2021-05: $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 \geq 75 \text{ M.-%}$ $\text{CaCO}_3 \geq 40 \text{ M.-%}$ Blaine-Wert: $5000 \pm 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ MB-Wert $\leq 1,2$ TOC $< 0,2 \text{ M.-%}$ $\text{NaO}_{\text{eq.}} \leq \text{NaO}_{\text{eq. Basiszement}}$
Äquivalenter Wassermengewert Zemente mit Hüttensand S, Flugasche V und Silikastaub D	$(w/z)_{\text{eq.}} = w/(z + k_{\text{KSM}} \cdot \text{KSM})$ mit $k_{\text{KSM}} = 0,15$ $(w/z)_{\text{eq.}} = w/(z + k_{\text{KSM}} \cdot \text{KSM} + k_{\text{S}} \cdot h + k_{\text{V}} \cdot f + k_{\text{D}} \cdot s)$ mit $k_{\text{KSM}} = 0,15$ , $k_{\text{S}} = 0,60^{1,2}$ , $k_{\text{V}} = 0,40^1$ , $k_{\text{D}} = 1,0^1$
Maximale anrechenbare Kalksteinmehlmenge	$\max \text{KSM} = z + s + h + f$ $\max \text{KSM} = 0,5 \cdot \min z$
Mindestzementgehalt bei Anrechnung von Kalksteinmehl	$z + \text{KSM} + h + f + s \geq \min z$ $z \geq 0,30 \cdot \min z$ $\min z$ nach DIN 1045-2:2008-08
Zulässige Zementarten	Nur Festigkeitsklassen 42,5 und 52,5 CEM I CEM II/A
<sup>1</sup> bei gleichzeitiger Verwendung von Betonzusatzstoffen sind die Anrechenbarkeitsfaktoren sowie die maximalen Gehalte der Betonzusatzstoffe aus DIN EN 206-1/DIN 1045-2 zu entnehmen. Die maximalen anrechenbaren Zusatzstoffgehalte beziehen sich dabei immer auf den Zementgehalt (1-l). <sup>2</sup> Abweichend davon darf dem Zement Hüttensand bis zu einem Gehalt von $h = z$ zugegeben werden, wenn ausschließlich Hüttensand und Kalksteinmehl verwendet werden.	

Die verwendeten Zusatzstoffe müssen dafür die Anforderungen nach DIN EN 450-1, DIN EN 15167-1 sowie DIN EN 13263-1 einhalten. Die maximal anrechenbaren Zusatzstoffgehalte der Betonzusatzstoffe Typ II wurden der DIN EN 206-1 entnommen.

## 7.6 Robustheit gegenüber Umgebungseinflüssen

Untersuchungen von Thomas et al. [47; 309; 376] haben gezeigt, dass Betone mit Portlandkalksteinzement auch gegenüber der Schwankungen von Umgebungseinflüssen sowie von unzureichender Nachbehandlung ausreichend robust sind, mindestens jedoch vergleichbar mit einem Beton aus Portlandzement mit einer vergleichbaren Druckfestigkeit. Durch den etwas höheren, auf den Zement bezogenen Wassergehalt und die größere Packungsdichte, können Betone mit Kalksteinmehl auch robuster auf Schwankungen der Umgebungseinflüsse reagieren als Betone mit dem Basiszement. Aufgrund der höheren Mahlfineinheit des Klinkers sind Portlandkalksteinzemente gegenüber Schwankungen in der Nachbehandlung und im Wassergehalt geringfügig robuster als gleichwertige Portlandzemente [376].

Durch Senkung des Zementgehalts wird auch die Hydrationswärme, die bei der Hydratation abgegeben wird, geringer. Demnach haben kalksteinmehlreiche und zementklinkerarme Betone ein geringeres Wärmebildungspotential, was besonders bei niedrigen Temperaturen zu beachten ist.

Bei niedrigen Nachbehandlungstemperaturen fand jedoch Lundgren [86] höhere Beiträge zur Druckfestigkeit durch Kalksteinmehl als bei gewöhnlicher Nachbehandlung bei 20 °C.

Bonavetti et al. [148] bewiesen in ihren Untersuchungen, dass Betone mit Kalksteinmehl weniger empfindlich gegenüber Schwankungen bei der Nachbehandlung der Betone sind, da die Beschleunigung der Hydratation, wie in Abbildung 7-4 dargestellt, in den ersten Tagen den Verdünnungseffekt bis etwa zum siebten Tag kompensiert und den Beton somit früher robuster macht. Dafür sinkt jedoch die Nacherhärtung bei kalksteinmehlreichen Betonen.

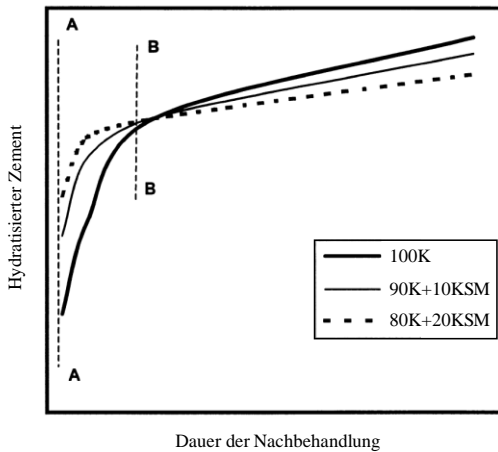


Abbildung 7-4 Schematische Darstellung der Hydratationsverläufe von Betonen mit unterschiedlichen Anteilen an Kalksteinmehlen aus [148]

### 7.7 Robustheit gegenüber Schwankungen der Betonzusammensetzung

Bei Betonen, bei denen Kalksteinmehl als Zementsubstitution eingesetzt wird, ist die Wassermenge, besonders die, die in der feuchten Gesteinskörnung enthalten ist, genauestens zu beachten. Aufgrund des niedrigen Zementgehalts resultieren hier bereits geringe absolute Wasserschwankungen zu hohen relativen Unterschieden im  $w/z$ -Wert, die zu einem Verlust der gewünschten Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit führen [388]. Außerdem können falsch angenommene Wassergehalte der Gesteinskörnung zu einem ungewollten Bluten und Entmischen der Betonrezeptur führen, was ebenfalls in einer Sedimentation der Gesteinskörnung resultieren kann [17]. Bei der werksmäßigen Herstellung von Beton muss sorgfältiger als bisher auf die Wasser- und Fließmittelzugabe geachtet werden, da Betone mit hohem Füllergehalt sehr sensitiv auf Schwankungen des Wassergehalts reagieren können [104]. Die Mischzeit sowie die Zugabereihenfolge der Betonausgangsstoffe kann ebenfalls einen Einfluss auf die Robustheit, die Verarbeitbarkeit sowie die Festbetoneigenschaften besitzen [17]. In der Regel verlängert sich die Mischzeit bei Verwendung von Betonzusatzmitteln. Von einer baustellenseitigen Wasserzugabe in den Fahrnischer ist demnach zwingend abzusehen. Statt der baustellenseitigen Zugabe von Wasser sollten zum Einstellen der gewünschten Verarbeitbarkeit des Betons Betonverflüssiger verwendet werden, die auf das jeweilige Bindemittel bzw. die jeweilige Bindemittelkombination abgestimmt sind. Werksseitig sollte auch die Eigenfeuchte der Gesteinskörnung genauer überwacht werden, um die für die Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit

des Betons erforderliche Wassermenge präziser zu dosieren. Eine solche kontinuierliche Überwachung könnte auch bei der Herstellung von üblichen Betonrezepturen zu einer erheblichen Einsparung von Zement und Zusatzmitteln führen, da die Eigenschaften des hergestellten Betons genauer eingestellt werden können. Wird dies beachtet, erfüllen die Betone eine praxistaugliche Eignung. Aufgrund des geringeren Wassergehalts kann die Viskosität der Betone mit hohen Kalksteinmehlgehalten im Bindemittel und geringen Leimgehalten stark zunehmen, was ihn steifer erscheinen lässt. Durch eine sinnvolle Zugabe von Betonverflüssigern kann die Verarbeitbarkeit verbessert werden. Daneben führt eine Verdichtung mit Rüttlern aufgrund der thixotropen Eigenschaften von Betonen mit geringen Wassergehalten zu einer zufriedenstellenden Dichtigkeit des Betons, solange diese ausreichend verdichtet wurden. Deshalb sollte ein besonderes Augenmerk auf die Art der Einbringung und vor allem auf eine ausreichende Verdichtung des Betons gelegt werden. Wird dies nicht befolgt, können Kiesnester und ein Verlust der Tragfähigkeit und Dauerhaftigkeit die Folge sein [17]. Eine ausreichende Robustheit gegenüber Schwankungen der Betonrezeptur kann auch durch größere Vorhaltemaße (höhere Bindemittelgehalte, geringere Kalksteinmehlgehalte oder ein niedriger  $w/z$ -Wert als nötig) erreicht werden [17].

### **7.8 Auswirkung auf die Umweltwirkungen und die Kosten von Beton**

Die Herstellung von Portlandzementklinker ist mit starken CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden, die je nach Land und Kontinent stark schwanken können. Während in Deutschland etwa 820 kg CO<sub>2</sub>/ t Portlandzement [389] emittiert werden, verursacht die Herstellung von Portlandzementklinker in Australien etwa 1.200 kg CO<sub>2</sub>/ t Portlandzement [5]. In beide Zahlen gehen die Emissionen aus Verbrennung der Brennstoffe, Entsäuerung des im Rohmehl enthaltenen Kalksteins sowie die elektrische Energie mit ein. Die größten Unterschiede liegen hierbei in der Prozesseffizienz sowie in der Art der Portlandzementklinkerherstellung. Andere Zementhauptbestandteile, die als mineralische Abfallstoffe in anderen Industriezweigen anfallen, können mittels Allokation auf diese Bereiche angerechnet werden und besitzen somit nur geringe Emissionen durch die Bereitstellung und den Transport zum Zement- bzw. Betonwerk.

Kalksteinmehl emittiert dagegen nur etwa 17-26 kg CO<sub>2</sub>/t [152], was es zu einem sehr klimafreundlichen Bindemittelbestandteil macht. Diese Emissionen fallen ausschließlich beim Abbau und bei der Trocknung des Kalksteins sowie bei der Mahlung mithilfe elektrischer Energie an. Diese herstellungsbedingten Treibhausgasemissionen von Kalksteinmehl könnten zukünftig weiter gesenkt werden, da hier weder Brennstoffe noch chemische Reaktionen Emissionen verursachen und auf die Verwendung von ausschließlich elektrischer Energie zurückzuführen sind. Gesteinsmehle, die in der Regel nicht als mineralische Abfallstoffe vorkommen, besitzen geringe Emissionen durch die Notwendigkeit von Sprengung, Trocknung, Mahlung und Vertrieb. Diese Emissionen können zum Großteil durch erneuerbare Energien abgedeckt werden. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen, die bei der Herstellung von calcinierten Tonen anfallen, sind aufgrund der niedrigeren Calciniertemperatur sowie der Entsäuerung von geringen Mengen Kalksteinmehl auch deutlich geringer als die von

Portlandzementklinker, und können auch durch den Einsatz erneuerbarer Energien weiter verringert werden. Dabei sind dann die Emissionen maßgeblich vom Kalksteingehalt im zu calcinierenden Rohton abhängig [390]. Genaue Daten über die Emissionen für die Herstellung von Betonbestandteilen liefern Life-Cycle-Assessment-Daten (LCA), bzw. Datenbanken wie GaBi oder ÖkobaDat. Für die üblichen Betonhauptbestandteile sind die spezifischen Werte in Anhang J angegeben. Betrachtet werden dabei nur die herstellungsbedingten Emissionen der Bereiche A1-3 nach DIN EN 15804.

Mithilfe dieser Werte lassen sich für unterschiedliche Betonzusammensetzungen die genauen CO<sub>2</sub>-Emissionen sowie andere Umweltbilanzen aufstellen. Da die Emissionen von Betonen vorrangig mit dem Zement verbunden sind, können somit auch unterschiedliche Bindemittel miteinander verglichen werden. Im Vergleich dazu gibt die ÖkobaDat auch Emissionswerte für Durchschnittbetone an, die für die Ökobilanzierung von Gebäuden verwendet werden. Diese Emissionswerte sind allerdings irreführend, da bei ihnen die genaue Betonzusammensetzung, die jedoch einen signifikanten Einfluss besitzt, außer Acht gelassen wird.

### Treibhauspotential

Bei der Herstellung von Zement, Zementhauptbestandteilen als auch Betonhauptbestandteilen, fallen hohe Emissionen an. Da gasförmige Emissionen, wie z. B. Kohlendioxid und Methan, den Treibhauseffekt begünstigen, können diese Gasemissionen in äquivalente Kohlendioxidemissionen in Abhängigkeit ihrer Schädigung umgerechnet werden. Dieses CO<sub>2,eq</sub> kann verwendet werden, um eine Treibhausgasbilanz zu aufzustellen, um das Treibhauspotential bei der Herstellung von Materialien und Baustoffen zu bewerten. Für einen Beton der Druckfestigkeitsklasse C30/37, einem CEM I bzw. CEM III als Basiszement bei unterschiedlichen Gehalten von Kalksteinmehl im Bindemittel wurde das Treibhauspotential berechnet und in Abbildung 7-5 dargestellt. Deutlich wird, dass bei zunehmendem Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel das Treibhauspotential von Beton deutlich gesenkt werden kann.

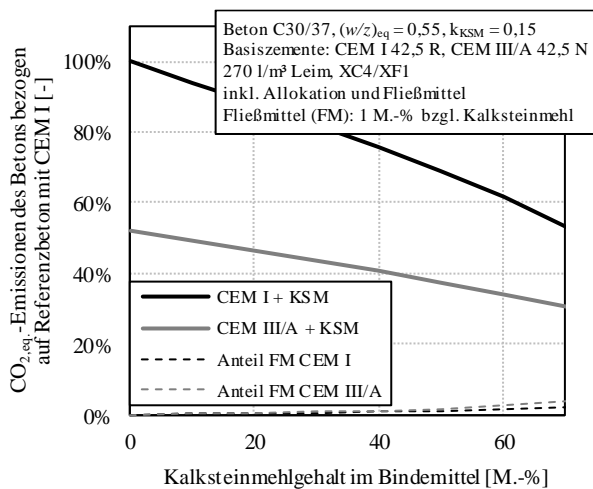


Abbildung 7-5 CO<sub>2,eq</sub>-Emissionen von Betonen gleicher Druckfestigkeit mit CEM I oder CEM III als Basiszement und Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff

Dabei nehmen die herstellungsbedingten Emissionen aufgrund der Mahlenergie mit zunehmender Mahlfineinheit des Kalksteinmehls zu, was Abbildung 7-6 verdeutlicht. Dementsprechend kann sich eine Verwendung hoher Gehalte von sehr feinem Kalksteinmehl nachteilig auf die ökologische Bilanz und natürlich auch auf die Herstellungskosten des Betons auswirken.

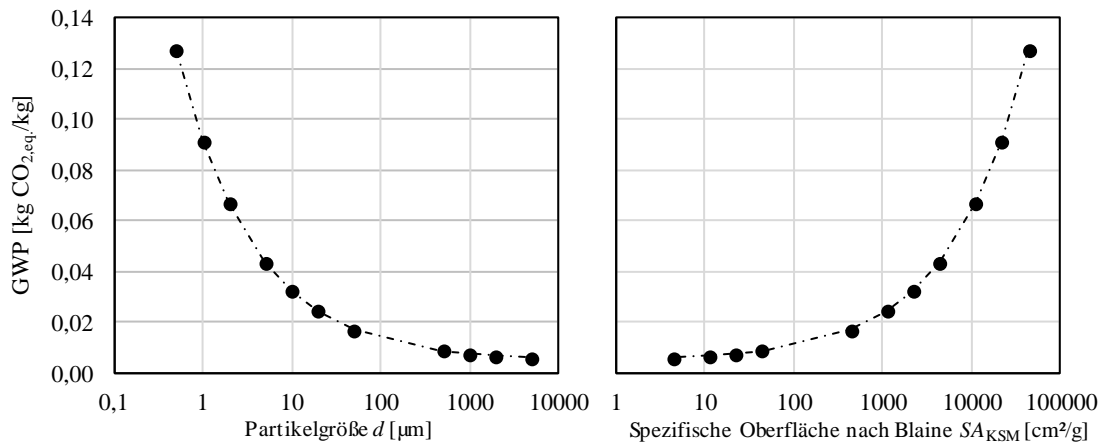


Abbildung 7-6 Zusammenhang zwischen dem Treibhauspotential aus [391] und der Partikelgröße bzw. spezifischen Oberfläche des Kalksteinmehls

### Ressourcenverbrauch

Neben den Emissionen, primär Treibhausgasemissionen, ist auch insbesondere der Ressourcen- und Landverbrauch zu berücksichtigen. Da für die Herstellung von einer Tonne Portlandzementklinker etwa 1,6 Tonnen Ausgangsstoffe gefördert werden müssen (ohne Brennstoffe) (siehe Kapitel 1.1), kann eine Substitution von Portlandzementklinker durch Kalksteinmehl auch zu einer Verringerung des gesamten Ressourcenverbrauchs führen. Da jedoch bei einer Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl der Bindemittelgehalt im Beton stark ansteigt, ist zu untersuchen, wie sich die Ressourcenbilanz von ökologischen Betonen mit Kalksteinmehl diesbezüglich entwickelt.

Der Leistungsfähigkeit von Portlandkalksteinzement ist bei gleicher Druckfestigkeit und gleichem  $w/z$ -Wert vergleichbar mit gewöhnlichem Portlandzement und bietet eine  $\text{CO}_2$ -ärmere Alternative an [204]. Aber auch eine Substitution von Zementleim durch Kalksteinmehl führt zu einer Reduktion der Umweltwirkung von Beton bei gleicher Leistungsfähigkeit. Wird der Zementleim durch Kalksteinmehl ersetzt, sodass eine gleiche Betondruckfestigkeit erreicht wird, so zeigen Abbildung 7-7 und

Abbildung 7-8, dass bei gleichen Druckfestigkeiten in Summe nicht mehr Ressourcen verbraucht werden, da Beton, bei dem Zementleim durch Kalksteinmehl ersetzt wurde, mehr Mehlkorn enthält. Jedoch ist der Bedarf an Rohmaterial vergleichbar, da weniger Portlandzementklinker erforderlich ist, der in die Massenbilanz mit dem Faktor 1,6 eingeht. Somit tragen kalksteinmehltreiche Betone zwar nicht wesentlich zur Ressourceneinsparung bei der Herstellung von Betonen bei, beeinflussen diese aber auch nicht negativ. Bei sehr geringen  $w/z$ -Werten ist aufgrund der hohen Zementgehalte im Zementleim das Einsparpotential, wie in Abbildung 7-8 zu sehen ist, am größten.

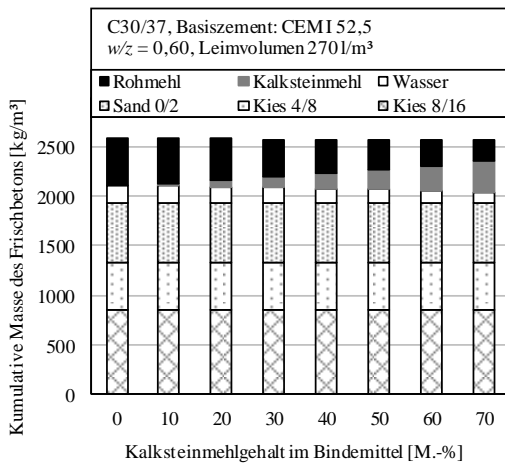


Abbildung 7-7 Veränderung der Massen der Rohmaterialien zur Herstellung von 1 m³ Beton

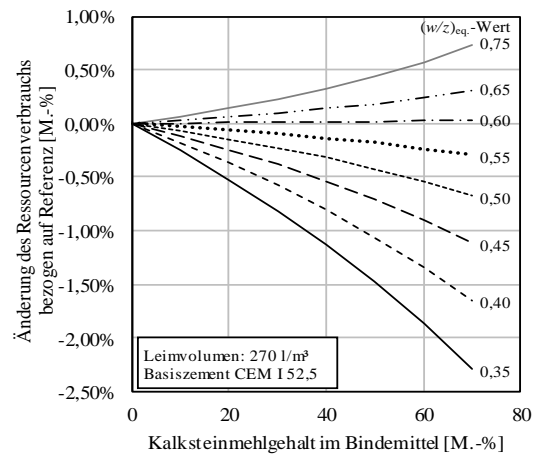


Abbildung 7-8 Rohstoffeinsparung von kalksteinmehlreichen Betonen bei unterschiedlichen w/z-Werten

### Kosten der Betonherstellung

Aufgrund der energieintensiven Herstellung von Portlandzementklinker ist dieser der kostenintensivste mineralische Bestandteil von Beton. Lediglich Betonzusatzmittel weisen bezogen auf ihre Masse höhere Kosten auf. Die Kosten für die Herstellung von einer Tonne Portlandzement mit etwa 95 M.-% Portlandzementklinker belaufen sich aktuell auf etwa 120 €, in Abhängigkeit vom Standort des Zementwerks und der CO<sub>2</sub>-Bepreisung [58]. Die Tendenz ist dabei steigend. Demgegenüber stehen Flugasche und Hüttensand als industrielle Abfallstoffe der Betonherstellung zu deutlich günstigeren Preisen zur Verfügung, wodurch diese gerne als kostengünstiges Substitut zu CEM I Zementen verwendet werden, teilweise auch in Kompositzementen.

Da Kalksteinmehl nicht gebrannt, sondern nur abgebaut, getrocknet und gemahlen werden muss, ist hier der Energieverbrauch bei der Herstellung des Mehls deutlich geringer, was sich auch in den Kosten niederschlägt. Je nach geografischer Herkunft und Zusammensetzung des Kalksteins sind die Kosten unterschiedlich. Die Kosten einiger Kalksteinmehle sowie anderer Zement- und Betonhauptbestandteile sind in Anhang J aufgeführt.

Basierend auf diesen Werten wurden für übliche Betonzusammensetzungen Kostenvergleiche erstellt, die in Abbildung 7-9 präsentiert sind. Die Mischungszusammensetzungen vergleichbarer Druckfestigkeiten entstammen aus [17; 162; 285]. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass bei gleichbleibender Druckfestigkeit die Kosten der Betone weder stark fallen noch steigen, somit nahezu konstant sind und keine zusätzlichen Kosten verursacht werden. Der Preis von Beton ist demnach direkt mit den Zementkosten verbunden und wird mit diesen auch ansteigen [5].



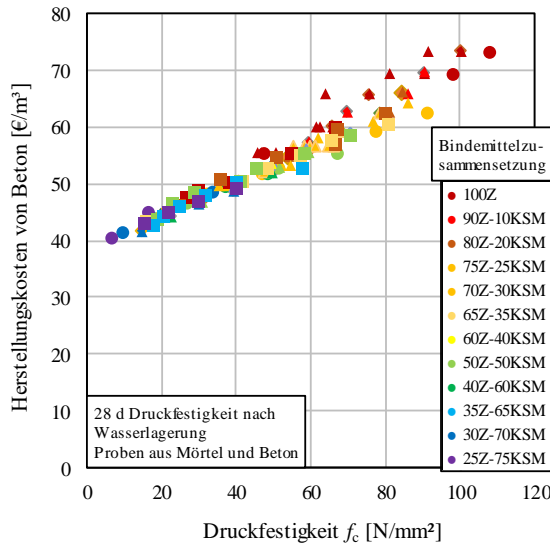


Abbildung 7-9 Kostenvergleich von Betonen ohne und mit Kalksteinmehlen (Betonzusammensetzungen aus [17; 162; 285; 381])

Die Verwendung von Kalksteinmehl in SVB in den Untersuchungen von Sideris ergab eine Lebensdauererlängerung im Vergleich zu den Referenzbetonen. Dadurch wird deutlich, dass die Verwendung von Kalksteinmehl in SVB im Vergleich zu einem gleichwertigen Beton ohne Kalksteinmehl zu geringeren ganzheitlichen Lebenszykluskosten führt bzw. die Lebensdauer des Bauwerks verlängern kann [69].

## 7.9 Zusammenfassung

Für Kalksteinmehl, das bisher vorwiegend als Zementhauptbestandteil und Füller verwendet wurde, wurden nun auf Basis der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapiteln Anwendungsregeln für den Einsatz als Betonzusatzstoff erarbeitet. Durch die Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff kann mit geeigneten Anrechenbarkeitsfaktoren für Kalksteinmehl die Effizienz von Zement bzw. Portlandzementklinker in Beton gesteigert, die Umweltbilanz verbessert und dabei kostenneutral eine gleiche Dauerhaftigkeit wie Betone mit dem gleichen Basiszement bei gleichem  $(w/z)_{eq}$ -Wert erreicht werden. Mit diesen einfachen Anwendungsregeln und Grenzwerten für die Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff kann der Betontechnologie einen leistungsfähigen Baustoff präzise herstellen und dabei Zement einsparen. Diese Praxisrelevanz sowie auch die ökologische Relevanz sprechen eindeutig dafür, dass es äußerst sinnvoll ist, diesen Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff einzuführen und anzuwenden.



## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Herstellung des für die Produktion des Massenbaustoffs Beton notwendigen Zements ist mit erheblichen Auswirkungen auf die Umwelt, insbesondere mit hohen Treibhausgasemissionen verbunden. Maßgeblich verantwortlich ist hierfür die Herstellung des im Zement enthaltenen Portlandzementklinkers. Durch die Verwendung von anderen Zementhauptbestandteilen kann der Portlandzementklinkergehalt im Zement verringert werden. Auch kann der Zementgehalt im Beton durch die Verwendung von Betonzusatzstoffen, die eine günstigere Umweltbilanz aufweisen, reduziert werden. Aufgrund der Umstellung von Industriezweigen auf deutlich ökologischere Herstellungsverfahren werden einige Zementhauptbestandteile und Betonzusatzstoffe, wie z.B. Hüttensand und Flugasche, bereits mittelfristig global nicht mehr ausreichend zur Verfügung stehen. Inertes Kalksteinmehl hingegen ist global in sehr großen Mengen verfügbar, weist jedoch keine nennenswerte Reaktivität in zementgebundenen Bindemitteln auf. Aufgrund dieses inerten Verhaltens von Kalksteinmehl im Beton muss bei dessen Verwendung in der Regel die Betontechnologie, insbesondere der Wassergehalt, angepasst werden, um eine ausreichende Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit der mit Kalksteinmehl hergestellten Betone sicherzustellen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Auswirkungen der Zugabe von gemahlenem Kalkstein auf die Leistungsfähigkeit und Zement und Beton zu identifizieren und darauf aufbauend einen Vorschlag zur möglichen Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff auf den technisch notwendigen bzw. normativ vorgeschriebenen maximalen  $w/z$ -Wert und den Mindestzementgehalt zu erarbeiten. Mithilfe eines auf Grundlage von DIN CEN/TR 16639 zu ermittelnden Anrechenbarkeitsfaktors für Kalksteinmehl  $k_{\text{KSM}}$  soll es ermöglicht werden, Kalksteinmehl im Rahmen des Mischungsentwurfs als Betonzusatzstoff zu betrachten und dabei auf den maximalen  $w/z$ -Wert und den Mindestzementgehalt anzurechnen. Die entsprechenden Grenzwerte nach DIN EN 206-1 bzw. DIN 1045-2 in Bezug auf die Dauerhaftigkeit von Beton sollen damit eingehalten werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, werden sowohl eigene experimentelle Versuche unter Verwendung von Kalksteinmehl durchgeführt als auch umfangreiche Recherchen zu diesbezüglich in der Fachliteratur dokumentierten Forschungsergebnissen durchgeführt. Es wird aufgezeigt, dass bzw. unter welchen Bedingungen eine Gleichwertigkeit der Leistungsfähigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl im Vergleich zu Betonen ohne Kalksteinmehl, in Abhängigkeit von den jeweiligen Anforderungen, erreicht werden kann. Dies erlaubt die Ableitung von Anrechenbarkeitsfaktoren für den Mischungsentwurf und die Erarbeitung eines praxisgerechten Vorschlags zur Anwendung in der Baupraxis.

Zunächst werden in Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit die Unterschiede zwischen den Begriffen Zementhauptbestandteil, Füller und Betonzusatzstoff erläutert, da die entsprechende Art der Ver-

wendung von gemahlenem Kalkstein einen sehr großen Einfluss auf die Anrechnung von zementsubstituierenden Stoffen besitzt. Außerdem werden die physikalischen und chemischen Effekte erläutert, die inerte mineralische Füller in zementgebundenen Bindemitteln hervorrufen bzw. bewirken. Da Kalksteinmehl in der Natur nicht in reiner Form als Calciumcarbonat vorkommt, werden zusätzlich die Einflüsse von Verunreinigungen im Kalksteinmehl sowie die Materialeigenschaften des Kalksteinmehls erläutert.

Um die technisch notwendigen bzw. normativ vorgegebenen Grenzwerte bezüglich der Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit einzuhalten, muss gegenüber konventionellen Betonrezepturen bei Verwendung von Kalksteinmehl i. d. R. die Betontechnologie angepasst werden, z. B. durch die Änderung des Wassergehalts bzw. des  $w/z$ -Wertes von Betonrezepturen. Betonzusatzstoffe des Typs II können dabei mithilfe eines Anrechenbarkeitsfaktors ( $k$ -Wert) auf den  $w/z$ -Wert angerechnet werden, um den maximalen  $w/z$ -Wert einzuhalten. Für übliche, reaktive Betonzusatzstoffe, wie Hütensand, Flugasche und Silikastaub, existieren bereits solche Anrechenbarkeitsfaktoren, die nach dem Prinzip der vergleichbaren Druckfestigkeit experimentell ermittelt wurden. Für Kalksteinmehl existiert ein solcher, normativ geregelter Anrechenbarkeitsfaktor im nationalen Regelwerk (DIN 1045-2) noch nicht. In verschiedenen Forschungsarbeiten wurden bereits verschiedene Anrechenbarkeitsfaktoren vorgeschlagen, die zusammen mit dem Prinzip der vergleichbaren Druckfestigkeit in Kapitel 3 näher erläutert werden.

Um den Einfluss von Kalksteinmehl auf die Eigenschaften des Bindemittelsteins und Betons zu ermitteln, wird in Kapitel 4 ein umfangreiches Versuchsprogramm zu den mechanischen Eigenschaften sowie zur Mikrostruktur von Bindemittelsteinen und Betonen mit und ohne Kalksteinmehl vorgestellt. Bei den Mischungsentwürfen wurde sowohl die Art des Kalksteinmehls und der Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel als auch der  $w/z$ -Wert variiert. Die Versuchsergebnisse zeigen bei einer Substitution des Basiszements aus Portlandzement durch Kalksteinmehl bei gleichen  $w/z$ -Werten eine Steigerung der Druckfestigkeit. Bei gleicher Druckfestigkeit wiesen die Bindemittelsteine und Betone vergleichbare Elastizitätsmodule auf, wobei die Porosität reduziert wurde. Die Porosität des Zementsteins der Mischungen hingegen weist bei gleichen  $w/z$ -Werten, unabhängig vom Kalksteinmehlgehalt, keine nennenswerten Unterschiede auf. Damit wird deutlich, dass Kalksteinmehl lediglich den Zementstein substituiert, diesen jedoch nicht signifikant verändert oder modifiziert. Diese Substitution von Zementstein durch Kalksteinmehl führt zu einer geringeren Porosität und einer höheren Druckfestigkeit des Bindemittelsteins.

Anschließend wird in Kapitel 5 ein Vergleich von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl hinsichtlich der Dauerhaftigkeit durchgeführt. Dabei werden sowohl Frisch- als auch Festbetoneigenschaften von kalksteinmehlhaltigen Betonen mit der erreichten Betondruckfestigkeit als bemessungsrelevante Größe verglichen. Die zur Einhaltung gleichwertiger Druckfestigkeiten notwendige Absenkung des absoluten Wassergehalts bei Betonen mit Kalksteinmehl als Bindemittelbestandteil führt

zu einer verschlechterten Verarbeitbarkeit bei konstantem Leimgehalt. Akzeptable Verarbeitbarkeitseigenschaften können jedoch durch die Verwendung von geeigneten Betonverflüssigern erreicht werden. So kann bei der Verwendung eines Betonverflüssigers eine ähnliche Fließfähigkeit erreicht werden wie beim Referenzbeton ohne Kalksteinmehl. Dabei ist allerdings eine Steigerung der Viskosität und Thixotropie des Frischbetons zu beobachten.

Da Kalksteinmehl, wie auch andere mineralische Füller, eine große spezifische Oberfläche besitzt, auf die sich bei der Zementhydratation Kristallisationskeime der CSH-Phasen entwickeln können, steigert die Verwendung von Kalksteinmehl bei der Betonherstellung die Frühfestigkeit des Betons. Dies kann sowohl in eigenen als auch in externen Versuchen beobachtet werden. Die erreichte Festigkeit liegt jedoch nach mehreren Jahren unterhalb der der Referenzbetone ohne Kalksteinmehl, die nach 28 Tagen vergleichbare Druckfestigkeiten erreicht hatten.

Bei Vergleichen von Betonen mit und ohne Kalksteinmehl kann bei gleicher Druckfestigkeit und gleichem Leimgehalt, aufgrund der reduzierten Porosität und des geringeren Wassergehalts, i. d. R. eine mindestens gleichwertige Dauerhaftigkeit festgestellt werden. Sowohl bei der Karbonatisierung als auch bei dem Chlorideindringwiderstand zeigt sich an Betonen gleicher Druckfestigkeit, dass der Schutz des im Beton liegenden Bewehrungsstahls vor Korrosion auch bei Betonen mit Kalksteinmehl und konstantem Leimgehalt erreicht wird. Bei den Expositionsklassen, die die Betonkorrosion (z.B. Abrasion, chemischer Angriff oder Frost-Tau-Wechsel) berücksichtigen, zeigen Betone mit Kalksteinmehl bei gleicher Druckfestigkeit aufgrund der vergleichbaren Porosität des Zementsteins ein gleichwertiges Verhalten wie die Referenzbetone mit nur dem Basiszement auf. Unter Anwendung des Prinzips der vergleichbaren Leistungsfähigkeit wird bei gleicher Druckfestigkeit eine mindestens gleichwertige Dauerhaftigkeit von Betonen mit Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff im Vergleich zum Referenzbeton ohne Kalksteinmehl erreicht.

Auf der Basis dieser umfangreichen Recherche der Forschungsergebnisse sowie vor dem Hintergrund der in den eigenen Versuchen erzielten Ergebnisse kann festgehalten werden, dass eine Eignung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff für die verschiedensten, untersuchten Betonanwendungen nachgewiesen ist, solange eine gleichwertige Druckfestigkeit der Betone im Vergleich zu einem Beton mit ausschließlich dem Basiszement erreicht und der Bindemittelleimgehalt konstant gehalten wird.

Um eine gleichwertige Druckfestigkeit zu erreichen, kann bei der Betonmischung mit Kalksteinmehl der Wassergehalt mit einem äquivalenten  $w/z$ -Wert angepasst werden. Dieser  $(w/z)_{eq}$ -Wert wird mit dem Zementgehalt und einem Zementäquivalent berechnet, das sich aus dem Produkt von Kalksteinmehlgehalt und dem Anrechenbarkeitsfaktor ( $k$ -Wert) ergibt. Nach dem Prinzip der vergleichbaren Betondruckfestigkeit nach DIN CEN/TR 16639 wird daher in Kapitel 6 ein Anrechenbarkeitsfaktor für Kalksteinmehl  $k_{KSM}$  erarbeitet. Die Grundlage für die Ableitung des Anrechenbarkeitsfaktors bilden sowohl eigene Versuche, als auch umfangreiche Versuchsreihen aus der Literatur.

Bei der Ableitung der Anrechenbarkeit von Kalksteinmehl bzw. der Ermittlung der Anrechenbarkeitsfaktoren müssen insbesondere die unterschiedlichen physikalischen Effekte, wie Füllerwirkung, Keimbildung und Verdünnung, berücksichtigt und abgebildet werden. Das aus den Versuchsergebnissen abgeleitete empirische Modell für  $k_{KSM}$  berücksichtigt die Abhängigkeit des Anrechenbarkeitsfaktors vom Kalksteinmehlgehalt im Bindemittel sowie von der spezifischen Oberfläche des Basiszements und des Kalksteinmehls. Mittelhilfe des empirischen Modells kann nun sowohl ein wirklichkeitsnaher  $(w/z)_{eq.}$ -Wert berechnet als auch eine Abschätzung der Druckfestigkeit über eine empirische Korrelation von  $w/z$ -Wert und Druckfestigkeit vorgenommen werden.

In Kapitel 7 wird ein praxisgerechter Vorschlag für den Anrechenbarkeitsfaktor  $k_{KSM}$  vorgestellt, um Kalksteinmehl für viele Anwendungen als Betonzusatzstoff verwenden zu können. Für die Berechnung des äquivalenten  $w/z$ -Werts ( $(w/z)_{eq.}$ ) wird ein vereinfachter Anrechenbarkeitsfaktor von  $k_{KSM} = 0,15$  für Betone mit einem  $(w/z)_{eq.}$ -Wert zwischen 0,35 und 0,75 sowie einem maximalen Kalksteinmehlanteil im Bindemittel von 50 M.-% empfohlen. Dabei kann das Kalksteinmehl voll auf den Mindestzementgehalt angerechnet werden, sofern ein Mindestleimgehalt zur Sicherstellung der Verarbeitbarkeit und Robustheit des Betons in Abhängigkeit der verwendeten Gesteinskörnung eingehalten wird. Dies ist insofern möglich, da das Kalksteinmehl aufgrund seiner nahezu inerten Eigenschaften nicht signifikant in die Zementchemie eingreift. Der Mindestleimgehalt ergibt sich aus dem maximal zulässigen  $w/z$ -Wert und dem Mindestzementgehalt in Abhängigkeit von der jeweiligen Expositionsklasse. Damit wird die Voraussetzung geschaffen, Kalksteinmehl als anrechenbaren Betonzusatzstoff in der Betontechnologie einzuführen. Bei Verwendung von Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff ist jedoch – mehr als bisher – auf die genaue Dosierung der Betonausgangsstoffe, insbesondere auf den Wassergehalt zu achten, da bereits geringe Schwankungen des Wassergehalts zu Änderungen der Druckfestigkeit und Dauerhaftigkeit des Betons führen. Insbesondere der Wassergehalt der Gesteinskörnung ist im Rahmen der Betonherstellung genau bzw. kontinuierlich zu erfassen und zu berücksichtigen.

Abschließend wird aufgezeigt, wie praxisnah und mit geringem technischen und bürokratischen Aufwand Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff beim Mischungsentwurf von Beton berücksichtigt werden kann, um bei gleichwertigen Festbetoneigenschaften Zement einzusparen. Dies würde neben der Einsparung wertvoller Ressourcen auch ökonomische und ökologische Vorteile mit sich bringen. Bei einer Umsetzung der Vorschläge wäre es möglich, kostenneutral umweltfreundlichere Betone herzustellen. Ein Zementsubstitutionsgrad von 50 M.-% führt dabei zu einer Reduktion der Treibhausgasemissionen in der Betonproduktion um bis zu 30 %.

Zukünftig sollten auch andere Betonzusatzstoffe, wie z. B. calcinierte Tone oder andere Gesteismehle nach dem Prinzip der vergleichbaren Leistungsfähigkeit und Betondruckfestigkeit eingeführt

und verwendet werden, um insbesondere regional unterschiedlichen Betonzusatzstoffen eine Anrechnung in Abhängigkeit von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung des Betonzusatzstoffs zu ermöglichen. Bei inhomogenen Stoffen, die für eine allgemeine Anwendung als Zementhauptbestandteil nicht in Frage kommen, könnten materialspezifische Anrechenbarkeitsfaktoren eine einfache Verwendung als Betonzusatzstoff für die Betonherstellung ermöglichen. Dadurch könnte, insbesondere bei reaktiven Betonzusatzstoffen, der Zementgehalt im Bindemittel weiter gesenkt werden. Für die Verwendung von solchen inhomogenen Betonzusatzstoffen ist noch ein hoher Forschungsbedarf vorhanden. Auf Basis der vorliegenden Arbeit können außerdem Anrechenbarkeitsfaktoren für andere, für die Zementsubstitution geeignete Gesteinsmehle erarbeitet werden, die ebenfalls nur physikalische Effekte während der Zementhydratation hervorrufen und keine signifikante chemische Reaktivität aufweisen. Darüber hinaus muss die Verfügbarkeit von weiteren Betonzusatzstoffen als auch die Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone weiter untersucht werden.





## 9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] VDZ (11/2020) *Dekarbonisierung von Zement und Beton – Minderungspfade und Handlungsstrategien*. Düsseldorf.
- [2] Herget, C. (29.03.2022) *CO2 Reduktion im Betonbau*. Wiesbaden.
- [3] Nisbet, M.; Marceau, M.; VanGeem, M. (2002) *Environmental Life Cycle Inventory of Portland Cement Concrete*. Skokie, IL: Portland Cement Association.
- [4] Nemuth, S.; Kreißig, J. (2007) *Datenprojekt Zement im Netzwerk Lebenszyklusdaten, Projektbericht im Rahmen des Forschungsvorhabens FKZ 01 RN 0401 im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung*.
- [5] Teh, S. H. et al. (2017) *Hybrid life cycle assessment of greenhouse gas emissions from cement, concrete and geopolymers in Australia* in: *Journal of Cleaner Production* 152, H. 12, S. 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.122>
- [6] Business Leaders (27.01.2022) *CO2-Zertifikate pervers: HeidelbergCement AG versus New Horizon* [Website].
- [7] InformationsZentrum Beton GmbH (2020) *Umweltproduktdeklarationen für Beton - Erläuterungen zu den EPD's*. Erkrath: Verlag Bau + Technik GmbH.
- [8] Herget, C.; Proske, T.; Graubner, C.-A. (2020) *Betone aus Multikompositzementen mit Kalkstein und calciniertem Ton* in: *Beton- und Stahlbetonbau* 11, H. 4, S. 1675. <https://doi.org/10.1002/best.202000075>
- [9] Scrivener, K. et al. (2018) *Calcined clay limestone cements (LC3)* in: *Cement and Concrete Research* 114, S. 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>
- [10] Antoni, M. et al. (2012) *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone* in: *Cement and Concrete Research* 42, H. 12, S. 1579–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>
- [11] Beuntner, N.; Sposito, R.; Thienel, K.-C. (2019) *Potential of Calcined Mixed Layer Clays as Pozzolans in Concrete* in: *ACI Materials Journal* 116, H. 4. <https://doi.org/10.14359/51716677>
- [12] Snellings, R. (2016) *Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials* in: *RILEM Technical Letters* 1, S. 50. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.12>
- [13] *DIN EN 197-1:2011-11, Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [14] John, V. M. et al. (2018) *Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential* in: *Cement and Concrete Research* 114, S. 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>

- [15] Müller, C. et al. (2014) *Cements with a high limestone content - durability and practicability* in: Cement International 109, H. 02, S. 78–85.
- [16] Proske, T. et al. (2013) *Approach for Eco-friendly Concretes with Reduced Water and Cement Content* in: Proceedings of the First International Conference on Concrete Sustainability (ICCS), Tokyo, Japan, 2013, S. 288–293.
- [17] Neufert, W. et al. (2013) *Reduzierung der Umweltwirkung der Betonbauweise durch neuartige Zemente und daraus hergestellter Betone unter Verwendung hinreichend verfügbarer Ausgangsstoffe - Abschlussbericht*. in: Forschungsbericht Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück.
- [18] Mayfield, L. L. (1988) *Limestone Additions to Portland Cement - An Old Controversy Revisited* in: Cement Concrete and Aggregates, CCAGDP 10, H. 1, S. 3–8.
- [19] Coignet, F. (1861) *Des bétons agglomérés appliqués à l'art de construire : mémoire adressé à la commission des arts insalubres de l'Académie des sciences, pour concourir au prix Monthyon*. Paris: Impr. de G. Jousset.
- [20] Meissner, H. S. (1950) *Pozzolans Used in Mass Concrete* in: Stanton, T. E.; Blanks, R. F. [Hrsg.] *Symposium on Use of Pozzolanic Materials in Mortars and Concretes*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 16-16-15.
- [21] Davis, R. E.; Hanna, W. C.; Brown, E. H. (1950) *Strength, Volume Changes, and Sulfate Resistance of Mortars Containing Portland-Pozzolan Cements* in: Stanton, T. E.; Blanks, R. F. [Hrsg.] *Symposium on Use of Pozzolanic Materials in Mortars and Concretes*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 131-131-22.
- [22] Mills, R. H. (1966) *Factors influencing cessation of hydration in water-cured cement pastes* in: Special Report No. 90, Proceedings of the Symposium on the Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington DC, USA, H. 90, S. 406–424.
- [23] Palm, S. et al. (2016) *Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete* in: Construction and Building Materials 119, S. 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.009>
- [24] *DIN CEN/TR 16639:2014-06, k-Wert-Ansatz, Prinzipien des Konzepts der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit und Konzept der gleichwertigen Leistungsfähigkeit von Kombinationen aus Zement und Zusatzstoff; Englische Fassung CEN/TR\_16639:2014*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [25] Livesey, P. (1991) *Strength characteristics of Portland-limestone cements* in: Construction and Building Materials 5, H. 3, S. 147–150. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(91\)90065-S](https://doi.org/10.1016/0950-0618(91)90065-S)

- [26] Ingram, K. D.; Daugherty, K. E. (1991) *A review of limestone additions to Portland cement and concrete* in: *Cement and Concrete Composites* 13, H. 3, S. 165–170.  
[https://doi.org/10.1016/0958-9465\(91\)90016-B](https://doi.org/10.1016/0958-9465(91)90016-B)
- [27] Sprung, S.; Siebel, E. (1991) *Assessment of the Suitability of Limestone for Producing Portland Limestone Cement (PKZ)* in: *Zement-Kalk-Gips* 44, H. 1, S. 1–11.
- [28] Vogt, C. (2010) *Ultrafine particles in concrete: Influence of ultrafine particles on concrete properties and application to concrete mix design* in: *Dissertation, KTH Stockholm*.
- [29] Witte, M. (2013) *Anpassung von DIN 1045-2 zur Förderung des Einsatzes umweltfreundlicher Betone – Abschlussbericht INS 1222*.
- [30] Barker, A. P.; Matthews, J. D. (1994) *Concrete Durability Specification by Water/Cement or Compressive Strength for European Cement Types* in: *Durability of Concrete: Third International Conference, Nice France*, S. 1135–1159.
- [31] Courard, L. et al. (2005) *Some effects of limestone fillers as a partial substitution for cement in mortar composition (Kapitel 5)* in: *Third International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, The University of British Columbia*, S. 10.
- [32] Wischers, G.; Richartz, W. (1982) *Einfluß der Bestandteile und der Granulometrie des Zements auf das Gefüge des Zementsteins* in: *Betontechnische Berichte 1982-1983*, S. 61–93.
- [33] Thenepalli, T. et al. (2015) *A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers* in: *Korean Journal of Chemical Engineering* 32, H. 6, S. 1009–1022. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0057-3>
- [34] Ramachandran, V.; Feldman, R.; Beaudoin, J. J. (1990) *Influence of sea water solution on mortar containing calcium carbonate* in: *Matériaux et Construction* 23, H. 6, S. 412–417.  
<https://doi.org/10.1007/BF02472023>
- [35] Bonavetti, V. L.; Irassar, E. F. (1994) *The effect of stone dust content in sand* in: *Cement and Concrete Research* 24, H. 3, S. 580–590. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90147-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90147-3)
- [36] Schmidt, M. (1992) *Cement with Interground Additives – Capabilities and Environmental Relief, Part 1* in: *Zement-Kalk-Gips* 45, H. 2, S. 64–69.
- [37] Schmidt, M. (1992) *Cement with Interground Additives - Capabilities and Environmental Relief, Part 2* in: *Zement-Kalk-Gips*, H. 45, S. 296–301.
- [38] *DIN EN 197-5:2021-07, Zement\_- Teil\_5: Portlandkompositzement CEM II/C-M und Kompositzement CEM VI; Deutsche Fassung EN\_197-5:2021*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [39] *DIN 1045-2:2008-08 (2008) Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*. Beuth Verlag.

- [40] *DIN CEN/TR 15868:2012-04, Überblick nationaler Anforderungen, die im Zusammenhang mit EN 206-1:2000 verwendet werden; englische Fassung CEN/TR 15868:2009*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [41] Manns, W.; Thielen, G.; Laskowski, C. (1998) *Bewertung der Ergebnisse von Prüfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalksteinzementen* in: *Beton* 48, H. 12, S. 779–784.
- [42] Ramezaniapour, A. A. et al. (2010) *Engineering Properties and Durability Of Concretes Containing Limestone Cements* in: *Special technical Proceedings Second International Conference on Sustainable Construction*, Universita Politecnica delle Marche, Ancona, Italy June 28-30 2010 Materials and Technologies.
- [43] Bonavetti, V. et al. (2003) *Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy* in: *Cement and Concrete Research* 33, H. 6, S. 865–871.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01087-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01087-6)
- [44] V.M. Malhotra, P. Helene, L.R. Pudêncio and D.C.C. Dal Molin [Hrsg.] (1999) *High- Performance Concrete, and Performance and Quality of Concrete Structures*. Farmington.
- [45] Wu, K. et al. (2016) *Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties* in: *Cement and Concrete Research* 79, S. 243–256.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.018>
- [46] Elyamany, H. E.; Abd Elmoaty, A. E. M.; Mohamed, B. (2014) *Effect of filler types on physical, mechanical and microstructure of self compacting concrete and Flow-able concrete* in: *Alexandria Engineering Journal* 53, H. 2, S. 295–307.  
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.03.010>
- [47] Thomas, M. D.A.; Hooton, R. D. (2010) *The Durability of Concrete Produced with Portland-Limestone Cement: Canadian Studies* in: *Portland Cement Association*, Skokie, Illinois, USA, S. 1–28.
- [48] Tsvivilis, S. et al. (2003) *The permeability of Portland limestone cement concrete* in: *Cement and Concrete Research* 33, H. 9, S. 1465–1471. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00092-9)
- [49] Ghiasvand, E.; Ramezaniapour, A. A.; Ramezaniapour, A. M. (2015) *Influence of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-limestone cements* in: *Matériaux et Construction* 48, H. 5, S. 1273–1283. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0232-0>
- [50] Courard, L.; Herfort, D.; Villagrán, Y. (2018) *Limestone Powder* in: Belie, N. de; Soutsos, M.; Gruyaert, E. [Hrsg.] *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4*. Springer International Publishing, S. 123–151.

- [51] Bonavetti, V. et al. (1999) *High strength concrete with limestone filler cements* in: V.M. Malhotra, P. Helene, L.R. Pudêncio and D.C.C. Dal Molin [Hrsg.] *High- Performance Concrete, and Performance and Quality of Concrete Structures*. Farmington, S. 567–580.
- [52] Tsivilis, S. et al. (2000) *Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar* in: *Cement and Concrete Research* 30, H. 10, S. 1679–1683. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00372-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00372-0)
- [53] Rezvani, M. (2017) *Shrinkage model for concrete made of limestone-rich cements - An approach from cement paste to concrete* in: Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [54] Tsivilis, S. et al. (1999) *The effect of clinker and limestone quality on the gas permeability, water absorption and pore structure of limestone cement concrete* in: *Cement and Concrete Composites* 21, H. 2, S. 139–146. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00037-7)
- [55] Tosun, K. et al. (2009) *Portland Limestone Cement Part 1-Preparation of Cements* in: *Teknik Dergi* 20, S. 4717–4736.
- [56] Tsivilis, S. et al. (1999) *A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements* in: *Cement and Concrete Composites* 21, H. 2, S. 107–116. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00031-6)
- [57] Schiller, B.; Ellerbrock, H.-G. (1992) *The Grinding and Properties of Cement with Several Main Constituents* in: *Zement-Kalk-Gips* 45, H. 7, S. 325–334.
- [58] Guemmadi, Z. et al. (2009) *Modeling the influence of limestone filler on concrete: A novel approach for strength and cost* in: *Jordan Journal of Civil Engineering* 3.
- [59] Barcelo, L. et al. (2013) *Portland Limestone Cement Equivalent Strength Explained* in: *Concrete International*, S. 41–47.
- [60] Hooton, R. D.; Nokken, M.; Thomas, M. D.A. (2007) *Portland-limestone cement: state-of-the-art report and gap analysis for CSA A 3000* in: report prepared for St. Lawrence Cement.
- [61] Powers, T. C.; Brownyard, T. L. (1947) *Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part V* in: *ACI Journal Proceedings* 43, H. 9. <https://doi.org/10.14359/15304>
- [62] Neto, S. N.; Campiteli, V. C. (1990) *The influence of limestone addition on the rheological properties and water retention value of Portland cement slurries* in: Klieger, P.; Hooton, R. D. [Hrsg.] *Carbonate Additions to Cement*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, S. 24–29.
- [63] Ellerbrock, H.-G.; Sprung, S.; Kuhlmann, K. (1985) *Effect of interground additives on the properties of cement* in: *Zement-Kalk-Gips*, H. 10, S. 586–588.
- [64] Voglis, N. et al. (2005) *Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements* in: *Cement and Concrete Composites* 27, H. 2, S. 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.006>

- [65] Siebel, E.; Sprung, S. (1991) *Einfluß des Kalksteins im Portlandkalksteinzement auf die Dauerhaftigkeit von Beton* in: *Betontechnische Berichte 1989-1991*, VDZ, S. 171–191.
- [66] *DIN EN 933-1:2012-03, Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen\_- Teil\_1: Bestimmung der Korngrößenverteilung\_- Siebverfahren; Deutsche Fassung EN\_933-1:2012*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [67] van Khanh, B. (1999) *Development of limestone modified cements for high performance concretes*. PhD thesis, Dept. of Civil, Mining and Environmental Engineering, University.
- [68] Nikbin, I. M. et al. (2014) *A comprehensive investigation into the effect of water to cement ratio and powder content on mechanical properties of self-compacting concrete* in: *Construction and Building Materials* 57, H. 284, S. 69–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.098>
- [69] Sideris, K. K.; Anagnostopoulos, N. S. (2013) *Durability of normal strength self-compacting concretes and their impact on service life of reinforced concrete structures* in: *Construction and Building Materials* 41, H. 3, S. 491–497.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.042>
- [70] Uysal, M.; Yilmaz, K.; Ipek, M. (2012) *The effect of mineral admixtures on mechanical properties, chloride ion permeability and impermeability of self-compacting concrete* in: *Construction and Building Materials* 27, H. 1, S. 263–270.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.049>
- [71] Wetzel, A. et al. (2018) *Quarzmehlfreier UHPC mit Kalkstein- oder Basaltmehl* in: *Beton- und Stahlbetonbau* 113, H. 8, S. 608–613. <https://doi.org/10.1002/best.201800019>
- [72] Soroka, I.; Setter, N. (1977) *The effect of fillers on strength of cement mortars* in: *Cement and Concrete Research* 7, H. 4, S. 449–456. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90073-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90073-4)
- [73] Reschke, T. (2001) *Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton*. Düsseldorf: Verl. Bau und Technik.
- [74] Ghezal, A.; Khayat, K. (2002) *Optimizing self-consolidating concrete with limestone filler by using statistical factorial design methods* in: *ACI Materials Journal* 99, S. 264–272.
- [75] Zhu, W.; Gibbs, J. C. (2005) *Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete* in: *Cement and Concrete Research* 35, H. 8, S. 1457–1462.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.001>
- [76] Bosiljkov, V. B. (2003) *SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler* in: *Cement and Concrete Research* 33, H. 9, S. 1279–1286.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00013-9)
- [77] Sičáková, A.; Špak, M. (2019) *The Effect of a High Amount of Micro-Fillers on the Long-Term Properties of Concrete* in: *Materials* 12, Nr. 20. <https://doi.org/10.3390/ma12203421>

- [78] Topçu, İ. B.; Uğurlu, A. (2003) *Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete* in: Cement and Concrete Research 33, H. 7, S. 1071–1075.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00015-2)
- [79] Bentz, D. P. (2006) *Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D* in: Cement and Concrete Composites 28, H. 2, S. 124–129.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.10.006>
- [80] Küchlin, D.; Hersel, O. (2017) *Betontechnische Daten*. Leimen: HeidelbergCement AG.
- [81] DIN EN 206-1:2001-07 (2001) *Beton - Teil 1: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität Deutsche Fassung EN 206-1:2000*. Beuth Verlag.
- [82] DIN 1045:1972-01 (1972) *Beton- und Stahlbetonbau - Bemessung und Ausführung*. Beuth Verlag.
- [83] Chen, J. J.; Kwan, A. K. H. (2012) *Adding limestone fines to reduce heat generation of curing concrete* in: Magazine of concrete research 64, H. 12, S. 1101–1111.  
<https://doi.org/10.1680/mac.11.00193>
- [84] Li, L. G.; Kwan, A. K.H. (2015) *Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete* in: Cement and Concrete Composites 60, S. 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.006>
- [85] Palm, S. et al. (2018) *Concrete application of clinker-efficient cements* in: Advances in Cement Research, S. 1–24. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00217>
- [86] Lundgren, M. (2004) *Limestone Filler as Addition in Cement Mortars: Influence on the Early-Age Strength Development at Low Temperature* in: Nordic Concrete Research no. 31, S. 1–14.
- [87] Briki, Y. et al. (2021) *Impact of limestone fineness on cement hydration at early age* in: Cement and Concrete Research 147, S. 106515. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106515>
- [88] Ho, D.W.S. et al. (2002) *The use of quarry dust for SCC applications* in: Cement and Concrete Research 32, H. 4, S. 505–511. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00726-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00726-8)
- [89] De Weerd, K. (2007) *Ternary Blended Cements with Fly Ash and Limestone Part II: Limestone powder* in: SINTEF Report, SINTEF Building and Infrastructure.
- [90] Pliya, P.; Cree, D. (2015) *Limestone derived eggshell powder as a replacement in Portland cement mortar* in: Construction and Building Materials 95, H. 7, S. 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.103>
- [91] Nadelman, E. I. (2016) *Hydration and Microstructural Development of Portland Limestone Cement Paste*. Atlanta, GA.
- [92] Courard, L.; Michel, F.; Pierard, J. (2011) *Influence of clay in limestone fillers for self-compacting cement based composites* in: Construction and Building Materials 25, H. 3, S. 1356–1361. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.09.009>

- [93] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. (1938) *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers* in: *Journal of the American Chemical Society* 60, H. 2, S. 309–319.  
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [94] Xiao, J. et al. (2012) *Influences of Ground Limestone Fineness on the Properties of Cement-Based Materials* in: *Key Engineering Materials* 517, S. 403–410.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.517.403>
- [95] Bentz, D. P.; Peltz, M. A. (2008) *Reducing Thermal and Autogenous Shrinkage Contributions to Early-Age Cracking* in: *ACI Materials Journal* 105, H. 4.  
<https://doi.org/10.14359/19904>
- [96] van Leeuwen, R.; Kim, Y. J.; Sriraman, V. (2016) *The Effects of Limestone Powder Particle Size on the Mechanical Properties and the Life Cycle Assessment of Concrete* in: *Journal of Civil Engineering Research*, 6(4), S. 104–113.  
<https://doi.org/10.5923/j.jce.20160604.03>
- [97] Kim, Y.-J. et al. (2018) *Evaluation of the Efficiency of Limestone Powder in Concrete and the Effects on the Environment* in: *Sustainability* 10, H. 2, S. 550.  
<https://doi.org/10.3390/su10020550>
- [98] Cyr, M.; Lawrence, P.; Ringot, E. (2006) *Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength* in: *Cement and Concrete Research* 36, H. 2, S. 264–277.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.001>
- [99] Ghafoori, N.; Spitek, R.; Najimi, M. (2016) *Influence of limestone size and content on transport properties of self-consolidating concrete* in: *Construction and Building Materials* 127, S. 588–595. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.051>
- [100] Rezvani, M.; Proske, T. (2017) *Influence of chemical-mineralogical properties of limestone on the shrinkage behaviour of cement paste and concrete made of limestone-rich cements* in: *Construction and Building Materials* 157, S. 818–828.
- [101] Bolte, G. (2015) *Zement mit hohem Kalksteingehalt* in: *Proceedings 19. Internationale Baustofftagung (ibausil)*, Bauhaus-Universität Weimar, H. 1, S. 431–440.
- [102] Esping, O. (2008) *Effect of limestone filler BET (H<sub>2</sub>O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete* in: *Cement and Concrete Research* 38, H. 7, S. 938–944. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.010>
- [103] Penttala, V.; Komonen, J. (1996) *High strength concrete produced by a low binder amount* in: *Proceedings 4th International Symposium on Utilization of High-strength/-High-performance concrete*, Paris, S. 223–233.
- [104] Müller, C. et al. (2014) *Zemente mit hohem Kalksteingehalten – Dauerhaftigkeit und praktische Umsetzbarkeit* in: *Beton* 01/02, S. 43–50.



- [105] Topçu, İ. B.; Demir, A. (2008) *Relationship between methylene blue values of concrete aggregate fines and some concrete properties* in: Canadian Journal of Civil Engineering 35, H. 4, S. 379–383. <https://doi.org/10.1139/L07-111>
- [106] Buth, E.; Ivey, D. L.; Hirsch, T. J. (1964) *Correlation of concrete properties with tests for clay content of aggregate* in: Research report number 71-1, Texas highway department.
- [107] Cerato, A. B.; Lutenecker, A. J. (2006) *Shrinkage of Clays* in: Miller, G. A. et al. [Hrsg.] *Fourth International Conference on Unsaturated Soils*. Carefree, Arizona, United States. Reston, VA: American Society of Civil Engineers, S. 1097–1108.
- [108] Norvell, J. K. et al. (2007) *Influence of Clays and Clay-Sized Particles on Concrete Performance* in: Journal of Materials in Civil Engineering 19, H. 12, S. 1053–1059. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2007\)19:12\(1053\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:12(1053))
- [109] Pinson, M. B. et al. (2015) *Hysteresis from Multiscale Porosity: Modeling Water Sorption and Shrinkage in Cement Paste* in: Physical Review Applied 3, H. 6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.064009>
- [110] Brooks, C. S. (1964) *Mechanism of methylene blue dye adsorption on siliceous minerals* in: Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 199, H. 1, S. 31–36. <https://doi.org/10.1007/BF01499689>
- [111] Hang, P. T. (1970) *Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII)* in: Clays and Clay Minerals 18, H. 4, S. 203–212. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1970.0180404>
- [112] Seleem, H. E.H.; Ei-Hefnawy, A. (2003) *Evaluating the effects of gravel fine impurities on concrete performance* in: Journal of Engineering and Applied Science 50, H. 6, S. 1073–1089.
- [113] Johansen, R. T. (1957) *Water-Vapor Adsorption on Clays* in: Clays and Clay Minerals 6, H. 1, S. 249–258. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1957.0060119>
- [114] Dietrich, N.; Lipus, K.; Rickert, J. (2017) *Influence of limestone composition in cement on cement and concrete properties* in: Cement International 15, H. 6, S. 54–61.
- [115] Yüksel, C. et al. (2016) *Influence of water/powder ratio and powder type on alkali–silica reactivity and transport properties of self-consolidating concrete* in: Matériaux et Construction 49, 1-2, S. 289–299. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0497-y>
- [116] Beltzung, F.; Wittmann, F. H.; Xiaomei, W. (2008) *Influence of alkali content on creep and shrinkage of cement-based materials* in: In: 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, Nanjing, China.
- [117] He, Z.; Li, Z. (2005) *Influence of alkali on restrained shrinkage behavior of cement-based materials* in: Cement and Concrete Research 35, H. 3, S. 457–463. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.026>

- [118] Ye, H.; Radlińska, A.; Neves, J. (2017) *Drying and carbonation shrinkage of cement paste containing alkalis* in: *Materials and Structures* 50, H. 2, S. 1232.  
<https://doi.org/10.1617/s11527-017-1006-x>
- [119] Ye, H.; Radlińska, A. (2017) *Effect of Alkalis on Cementitious Materials – Understanding the Relationship between Composition, Structure, and Volume Change Mechanism* in: *Journal of Advanced Concrete Technology* 15, H. 4, S. 165–177.  
<https://doi.org/10.3151/jact.15.165>
- [120] Ye, H.; Radlińska, A. (2016) *Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag* in: *Cement and Concrete Research* 88, S. 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.07.001>
- [121] García Lodeiro, I. et al. (2009) *Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis* in: *Cement and Concrete Research* 39, H. 3, S. 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.003>
- [122] Moir, G. K.; Kelham, S. (1997) *Developments in the manufacture and use of Portland limestone cement* in: *ACI SP 172*, S. 797–820.
- [123] Oey, T. et al. (2013) *The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates* in: *Journal of the American Ceramic Society* 96, H. 6, S. 1978–1990. <https://doi.org/10.1111/jace.12264>
- [124] Berodier, E.; Scrivener, K. (2014) *Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H* in: *Journal of the American Ceramic Society* 97, H. 12, S. 3764–3773.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13177>
- [125] Stark, J.; Möser, B.; Bellmann, F. (2007) *Nucleation and growth of C-S-H phases on mineral admixtures* in: Grosse, C. U. [Ed.] *Advances in Construction Materials 2007*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 531–538.
- [126] Nehdi, M.; Mindess, S.; Aïtcin, P.-C. (1996) *Optimization of high strength limestone filler cement mortars* in: *Cement and Concrete Research* 26, H. 6, S. 883–893.  
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00071-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00071-3)
- [127] Nadelman, E. I.; Kurtis, K. E. (2017) *Application of Powers' model to modern portland and portland limestone cement pastes* in: *Journal of the American Ceramic Society* 100, H. 9, S. 4219–4231. <https://doi.org/10.1111/jace.14913>
- [128] Scott; G.D.; Kilgour, D. M. (1969) *The density of random close packing of spheres* in: *Journal of Physics D: Applied Physics* 2, H. 6, S. 863–866. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/2/6/311>
- [129] Moosberg-Bustnes, H.; Lagerblad, B.; Forssberg, E. (2004) *The function of fillers in concrete* in: *Materials and Structures*, Vol. 37, S. 74–81.
- [130] Odimegwu, T. et al. (2018) *The use of industrial wastes as filler in concrete/mortar: A critical review* in: *Journal of Engineering and Applied Sciences* 13, S. 5987–5996.  
<https://doi.org/10.3923/jeasci.2018.5987.5996>

- [131] Ramezaniapour, A. et al. (2010) *Engineering properties and durability of concretes containing limestone cements* in: 2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, S. 85–96.
- [132] Yahia, A.; Tanimura, M.; Shimoyama, Y. (2005) *Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio* in: *Cement and Concrete Research* 35, H. 3, S. 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.008>
- [133] Goldman, A.; Bentur, A. (1994) *Properties of cementitious systems containing silica fume or nonreactive microfillers* in: *Advanced Cement Based Materials* 1, H. 5, S. 209–215. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)90026-4)
- [134] Burgos-Montes, O.; Alonso, M. M.; Puertas, F. (2013) *Viscosity and water demand of limestone- and fly ash-blended cement pastes in the presence of superplasticisers* in: *Construction and Building Materials* 48, H. 307, S. 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.008>
- [135] Müller, A.; Liebezeit, S.; Badstübner, A. (2012) *Überschusssande als Zusatz im Beton* in: *DSB*, H. 04, S. 38–41.
- [136] Bentz, D. P.; Pierre Claude Aitcin (2008) *The hidden meaning of water-cement ratio: distance between cement particles is fundamental* in: *Concrete International* 30, S. 51–54.
- [137] Haist, M. et al. (2014) *Entwicklungsprinzipien und technische Grenzen der Herstellung zementarmer Betone* in: *Beton- und Stahlbetonbau* 109, H. 3, S. 202–215. <https://doi.org/10.1002/best.201300068>
- [138] Lawrence, P.; Cyr, M.; Ringot, E. (2003) *Mineral admixtures in mortars* in: *Cement and Concrete Research* 33, H. 12, S. 1939–1947. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2)
- [139] Ramachandran, V. S. (1988) *Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate* in: *Thermochimica Acta* 127, S. 385–394. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87515-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87515-4)
- [140] Ouyang, X. et al. (2017) *Understanding the adhesion mechanisms between C S H and fillers* in: *Cement and Concrete Research* 100, H. 6, S. 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.006>
- [141] Soroka, I.; Stern, N. (1976) *Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement* in: *Cement and Concrete Research* 6, H. 3, S. 367–376. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90099-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90099-5)
- [142] Kumar, A. et al. (2013) *A comparison of intergrinding and blending limestone on reaction and strength evolution in cementitious materials* in: *Construction and Building Materials* 43, H. 2, S. 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.032>

- [143] Teichmann, T. (2008) *Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein – Influence of the granulometrie and the water content on the strength and density of cement stone*. Kassel: Kassel University Press.
- [144] Spohn, E.; Lieber, W. (1965) *Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Portlandzement* in: Zement-Kalk-Gips 18, H. 9, S. 483–485.
- [145] Péra, J.; Husson, S.; Guilhot, B. (1999) *Influence of finely ground limestone on cement hydration* in: Cement and Concrete Composites 21, H. 2, S. 99–105.  
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00020-1)
- [146] Irassar, E. F. (2009) *Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler — A review* in: Cement and Concrete Research 39, H. 3, S. 241–254.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.007>
- [147] Cyr, M.; Lawrence, P.; Ringot, E. (2005) *Mineral admixtures in mortars - Quantification of the physical effects of inert materials on short term hydration* in: Cement and Concrete Research 35, H. 4, S. 719–730. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.030>
- [148] Bonavetti, V. et al. (2000) *Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement* in: Cement and Concrete Research 30, H. 5, S. 703–708.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00217-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00217-9)
- [149] Kakali, G. et al. (2000) *Hydration products of C 3 A, C 3 S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>* in: Cement and Concrete Research 30, H. 7, S. 1073–1077.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00292-1)
- [150] Bentz, D. P. et al. (2009) *Limestone Fillers to Conserve Cement in Low w/cm Concretes: An Analysis Based on Powers ' Model* in: Concrete International 31, S. 35–39.
- [151] Bentz, D. P. (2006) *Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations* in: Cement and Concrete Research 36, H. 2, S. 238–244. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.014>
- [152] Li, P. P. et al. (2020) *Optimization and characterization of high-volume limestone powder in sustainable ultra-high performance concrete* in: Construction and Building Materials 242, H. 1, S. 118112. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118112>
- [153] Proske, T. et al. (2013) *Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests* in: Cement and Concrete Research 51, S. 38–46.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.04.011>
- [154] de Larrard, F. (1999) *Concrete mixture proportioning – A scientific approach*. London, New York: E & FN Spon.
- [155] Fennis-Huijben, S. A. A. M. (2010) *Design of ecological concrete by particle packing optimization*. [S.l.]: S.A.A.M. Fennis-Huijben.

- [156] Fennis, S. A. A. M.; Walraven, J. C.; den Uijl, J. A. (2013) *Compaction-interaction packing model: regarding the effect of fillers in concrete mixture design* in: *Matériaux et Construction* 46, H. 3, S. 463–478. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9910-6>
- [157] Courard, L.; Michel, F. (2014) *Limestone fillers cement based composites: Effects of blast furnace slags on fresh and hardened properties* in: *Construction and Building Materials* 51, H. 7, S. 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.076>
- [158] Huang, W. et al. (2017) *Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC)* in: *Cement and Concrete Composites* 77, S. 86–101. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.12.009>
- [159] Marchetti, G. et al. (2021) *Particles spacing of supplementary cementitious materials in binary blended cements* in: *Cement Wapno Beton* 26, Nr. 5, pp. 366–378. <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.5.1>
- [160] Mehta, P. K.; Monteiro, P.J.M. [Hrsg.] (2014) *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. 4. Aufl. New York: McGraw-Hill Education.
- [161] Gran, H. C.; Hansen, E. W. (1997) *Effects of drying and freeze/thaw cycling probed by <sup>1</sup>H-NMR* in: *Cement and Concrete Research* 27, H. 9, S. 1319–1331. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00137-3)
- [162] Hainer, S. (2015) *Karbonatisierungsverhalten von Betonen unter Einbeziehung klinkerreduzierter Zusammensetzung – Ein Modell zur Abschätzung des Karbonatisierungsfortschrittes* in: Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [163] Powers, T. C.; Brownyard, T. L. (1946) *Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste* in: *Journal Proceedings*, H. 9.
- [164] Tuutti, K. (1982) *Corrosion of Steel in Concrete* in: Swedish Cement and Concrete Research Institute, CBI Research Report, 4-82.
- [165] Bentz, D. P.; Garboczi, E. J. (1991) *Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model* in: *Cement and Concrete Research* 21, 2-3, S. 325–344. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90014-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90014-9)
- [166] Li, C. et al. (2018) *Pore structure and permeability of concrete with high volume of limestone powder addition* in: *Powder Technology* 338, S. 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.054>
- [167] Elgalhud, A. A.; Dhir, R. K.; Ghataora, G. (2016) *Limestone addition effects on concrete porosity* in: *Cement and Concrete Composites* 72, S. 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.06.006>
- [168] Pipilikaki, P.; Beazi-Katsioti, M. (2009) *The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes* in: *Construction and Building Materials* 23, H. 5, S. 1966–1970. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.08.028>

- [169] Leemann, A. et al. (2017) *Steady-state O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> diffusion in carbonated mortars produced with blended cements* in: *Materials and Structures* 50, H. 6, S. 247.  
<https://doi.org/10.1617/s11527-017-1118-3>
- [170] İnan Sezer, G. (2012) *Compressive strength and sulfate resistance of limestone and/or silica fume mortars* in: *Construction and Building Materials* 26, H. 1, S. 613–618.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.064>
- [171] Neville, A. M. (2011) *Properties of concrete*. 5. Aufl. Harlow, England, New York: Pearson.
- [172] Wassermann, R.; Katz, A.; Bentur, A. (2009) *Minimum cement content requirements: a must or a myth?* in: *Matériaux et Construction* 42, H. 7, S. 973–982.  
<https://doi.org/10.1617/s11527-008-9436-0>
- [173] Wang, Q.; Yang, J.; Chen, H. (2017) *Long-term properties of concrete containing limestone powder* in: *Materials and Structures* 50, H. 3, S. 703. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1040-8>
- [174] Farran, J. (1956) *Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés* in: *Revue des matériaux de construction*, H. 78, S. 490–492.
- [175] Weerdt, K. de et al. (2011) *Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash* in: *Cement and Concrete Research* 41, H. 3, S. 279–291.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>
- [176] Lothenbach, B. et al. (2008) *Influence of limestone on the hydration of Portland cements* in: *Cement and Concrete Research* 38, H. 6, S. 848–860. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>
- [177] Bonavetti, V.L.; Rahhal, V.F.; Irassar, E.F. (2001) *Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements* in: *Cement and Concrete Research* 31, H. 6, S. 853–859. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00491-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00491-4)
- [178] Matschei, T.; Glasser, F. (2006) *The influence of limestone on cement hydration [Zum Einfluss von Kalkstein auf die Zementhydratation]* in: *ZKG International* 59, S. 78–86.
- [179] Ingram, K. et al. (1990) *Carboaluminate Reactions as Influenced by Limestone Additions* in: Klieger, P.; Hooton, R. D. [Hrsg.] *Carbonate Additions to Cement*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 14-14-10.
- [180] Jin, W. et al. (2021) *Influence of curing temperature on the mechanical properties and microstructure of limestone powder mass concrete* in: *Structural Concrete* 22, S1, e00212.  
<https://doi.org/10.1002/suco.201900549>

- [181] Menéndez, G.; Bonavetti, V.; Irassar, E.F. (2003) *Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag* in: *Cement and Concrete Composites* 25, H. 1, S. 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00056-7)
- [182] Dhir, R. K. et al. (2007) *Evaluation of Portland limestone cements for use in concrete construction* in: *Materials and Structures* 40, H. 5, S. 459–473. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9143-7>
- [183] Matschei, T.; Lothenbach, B.; Glasser, F. P. (2007) *The role of calcium carbonate in cement hydration* in: *Cement and Concrete Research* 37, H. 4, S. 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>
- [184] Soroka, I.; Setter, N. (1980) *Effect of Mineral Fillers on Sulfate Resistance of Portland Cement Mortars* in: Sereda, P. J.; Litvan, G. G. [Hrsg.] *Durability of Building Materials and Components*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 326-326-10.
- [185] Grandet, J.; Ollivier, J. P. (1980) *Etude de la formation du monocarboaluminate de calcium hydrate au contact d'un granulat calcaire dans une pate de ciment portland* in: *Cement and Concrete Research* 10, H. 6, S. 759–770. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(80\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(80)90004-6)
- [186] Monteiro, P.J.M.; Mehta, P. K. (1986) *Interaction between carbonate rock and cement paste* in: *Cement and Concrete Research* 16, H. 2, S. 127–134. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90128-6)
- [187] SMITH, I. A. (1967) *THE DESIGN OF FLY-ASH CONCRETES* in: *Proceedings of the Institution of Civil Engineers* 36, H. 4, S. 769–790. <https://doi.org/10.1680/iicep.1967.8472>
- [188] Feret, R. (1896) *Essais de divers sables pour mortiers, par M.R. Feret*. Vve C. Dunod et P. Vicq.
- [189] Abrams, D. A. (1919) *Design of Concrete Mixtures*. Structural Materials Research Laboratory.
- [190] Walz, K. (1970) *Beziehung zwischen Wasserzementwert, Normfestigkeit des Zements (DIN 1164, Juni 1970) und Betondruckfestigkeit* in: *Beton* 20, S. 499–503.
- [191] Roy, D. M.; GOUDA, G. (1973) *Porosity-Strength Relation in Cementitious Materials with Very High Strengths* in: *Journal of the American Ceramic Society* 56, H. 10, S. 549–550. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12410.x>
- [192] Powers, T. C.; Brownyard, T. L. (1947) *Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part VI* in: *ACI Journal Proceedings* 43, H. 9. <https://doi.org/10.14359/15305>
- [193] Bolomey, J. (1935) *Granulation et prévision de résistance probable des bétons* in: *Travaux* 19, H. 6, 228–232 auch in: *La Houille Blanche*, No. 31, 1936, Heft. 4 S. 116.

- [194] Wang, X.-Y. (2017) *Modeling of Hydration, Compressive Strength, and Carbonation of Portland-Limestone Cement (PLC) Concrete* in: *Materials* 10, Nr. 2.  
<https://doi.org/10.3390/ma10020115>
- [195] Pickhardt, R.; Bose, T.; Weisner, A. (2020) *Beton - Herstellung nach Norm – Arbeitshilfe für Ausbildung, Planung und Baupraxis*. 22. Aufl. Erkrath: Verlag Bau + Technik GmbH.
- [196] Mindess, S.; Young, J. F.; Darwin, D. (2003) *Concrete*. 2. Aufl. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- [197] Ryshkewitch (1952) *Compression strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia* in: *Journal of the American Ceramic Society* 36, H. 2, S. 65–68.
- [198] Baldermann, A. et al. (2018) *Effect of very high limestone content and quality on the sulfate resistance of blended cements* in: *Construction and Building Materials* 188, Part 4, S. 1065–1076. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.169>
- [199] Müller, C. (2012) *Aktuelle Regelwerke für Beton: Dauerhaftigkeit im Blickpunkt* in: *Beton* 62, H. 3, S. 68–75.
- [200] A. P. Barker and J. D. Matthews *Concrete Durability Specification by Water/Cement or Compressive Strength for European Cement Types* in: *ACI Symposium Publication* 145.  
<https://doi.org/10.14359/4433>
- [201] *DIN CEN/TR 16563:2014-04, Verfahrensgrundsätze zum Nachweis gleichwertiger Dauerhaftigkeit; Englische Fassung CEN/TR\_16563:2013*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.
- [202] *Fib Model Code (2010) fib Model Code for Concrete Structures 2010*. Ernst & Sohn.
- [203] Elgalhud, A. A.; Dhir, R. K.; Ghataora, G. S. (2017) *Carbonation resistance of concrete – Limestone addition effect* in: *Magazine of concrete research* 69, H. 2, S. 84–106.  
<https://doi.org/10.1680/jmacr.16.00371>
- [204] El-Moussaoui, M.; Dhir, R. K.; Hewlett, P. C. (2019) *Concrete strength development and sustainability: the limestone constituent cement effect* in: *Magazine of concrete research* 71, H. 21, S. 1097–1112. <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00033>
- [205] Karni, J. (1974) *Prediction of compressive strength of concrete* in: *Matériaux et Construction* 7, H. 3, S. 197–200. <https://doi.org/10.1007/BF02473835>
- [206] Heirman, G. et al. (2008) *Time-dependent deformations of limestone powder type self-compacting concrete* in: *Engineering Structures* 30, H. 10, S. 2945–2956.  
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2008.04.009>
- [207] Lollini, F.; Redaelli, E.; Bertolini, L. (2016) *A study on the applicability of the efficiency factor of supplementary cementitious materials to durability properties* in: *Construction and Building Materials* 120, H. 4, S. 284–292.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.031>



- [208] Deutsches Institut für Bautechnik (2011) *Allgemeine Bauaufsichtliche Zulassung Z-3.34-2020 - Kalksteinmehl der Rombold & Gfröhler GmbH & Co. KG zur Verwendung nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2, Abschnitt 5.2.5.3*. Berlin.
- [209] Lollini, F.; Redaelli, E.; Bertolini, L. (2014) *Effects of portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete* in: *Cement and Concrete Composites* 46, S. 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.016>
- [210] Vandanjon, P.-O. et al. (2003) *Homogenisation of concrete in a batch plant: the influence of mixing time and method on the introduction of mineral admixtures* in: *Magazine of concrete research* 55, H. 2, S. 105–116. <https://doi.org/10.1680/mac.2003.55.2.105>
- [211] Chiker, T. et al. (2016) *Sodium sulfate and alternative combined sulfate/chloride action on ordinary and self-consolidating PLC-based concretes* in: *Construction and Building Materials* 106, H. 9, S. 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.123>
- [212] Papadakis, V.G.; Antiohos, S.; Tsimas, S. (2002) *Supplementary cementing materials in concrete – Part II: A fundamental estimation of the efficiency factor* in: *Cement and Concrete Research* 32, H. 10, S. 1533–1538. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00829-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00829-3)
- [213] Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E. (2002) *Specific surface: determination and relevance* in: *Canadian Geotechnical Journal*, H. 39, S. 233–241.
- [214] Powers, T. C.; Brownyard, T. L. (1947) *Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part VIII* in: *ACI Journal Proceedings* 43, H. 9. <https://doi.org/10.14359/15306>
- [215] Thomas, J.J.; Jennings, H.M.; Allen, A.J. (1998) *The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: evidence for two C-S-H morphologies* in: *Cement and Concrete Research* 28, H. 6, S. 897–905. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00049-0)
- [216] Powers, T. (1935) *Absorption of Water by Portland Cement Paste during the Hardening Process* in: *Industrial & Engineering Chemistry* 27, H. 7, S. 790–794. <https://doi.org/10.1021/ie50307a011>
- [217] Tracz, T. (2016) *Open porosity of cement pastes and their gas permeability* in: *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences* 64, H. 4, S. 775–783. <https://doi.org/10.1515/bpasts-2016-0086>
- [218] Manns, W. (1970) *Über den Einfluß der elastischen Eigenschaften von Zementstein und Zuschlag auf die elastischen Eigenschaften von Mörtel und Beton*. Wiesbaden: VS Verlag für Sozialwissenschaften.
- [219] Ritter, H. L.; Drake, L. C. (1945) *Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions. Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions* in: *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 17, H. 12, S. 782–786. <https://doi.org/10.1021/i560148a013>

- [220] Igarashi, G. et al. (2015) *Influence of mineral composition of siliceous rock on its volume change* in: *Construction and Building Materials* 94, S. 701–709.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.071>
- [221] Baroghel-Bouny, V. (2007) *Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials* in: *Cement and Concrete Research* 37, H. 3, S. 414–437.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.019>
- [222] Jennings, H. M. (2000) *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste* in: *Cement and Concrete Research* 30, H. 1, S. 101–116.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4)
- [223] Thomas, J. J.; Jennings, H. M. (2006) *A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste* in: *Cement and Concrete Research* 36, H. 1, S. 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.022>
- [224] Cohan, L. H. (1938) *Sorption Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces* in: *Journal of the American Chemical Society* 60, H. 2, S. 433–435.  
<https://doi.org/10.1021/ja01269a058>
- [225] Tomes, L. A.; Hunt, C. M.; Blaine, R. L. (1957) *Some factors affecting the surface area of hydrated portland cement as determined by water-vapor and nitrogen adsorption* in: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 59, H. 6, S. 357.  
<https://doi.org/10.6028/jres.059.039>
- [226] Fleischer, W. (1992) *Einfluss des Zements auf Schwinden und Quellen von Beton* in: Dissertation, Technische Universität München.
- [227] Powers, T. C. (1958) *Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste* in: *Journal of the American Ceramic Society* 41, H. 1, S. 1–6.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13494.x>
- [228] Odler, I. et al. (1972) *Hardened portland cement pastes of low porosity IV. Surface area and pore structure* in: *Cement and Concrete Research* 2, H. 5, S. 577–589.  
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90112-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90112-3)
- [229] Feldman, R. F.; Sereda, P. J. (1968) *A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties* in: *Materials and Structures* 1, H. 6, S. 509–520.
- [230] Ramezani-pour, A. A. et al. (2009) *Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes* in: *Cement and Concrete Composites* 31, H. 10, S. 715–720. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.08.003>
- [231] Ferraris, C. F.; Obla, K. H.; Hill, R. (2001) *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete* in: *Cement and Concrete Research* 31, H. 2, S. 245–255. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00454-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3)

- [232] Banfill, P.F.G. (2011) *Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water-reducing admixtures* in: *Construction and Building Materials* 25, H. 6, S. 2955–2960. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.001>
- [233] Vance, K. et al. (2013) *The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash* in: *Cement and Concrete Research* 52, S. 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.007>
- [234] [Der Titel "Tennis, Thomas et al. 2011 – State-of-the-art report on use" kann nicht dargestellt werden. Die Vorlage "Literaturverzeichnis - Unklarer Dokumententyp - (Standardvorlage)" enthält keine Informationen.]
- [235] Proske, T. et al. (2013) *Highly workable eco-friendly concretes - Influence of the constituents on the rheological properties* in: *7th RILEM International Conference on Self-Compacting Concrete and 1st RILEM International Conference on Rheology and Processing of Construction Materials*, Paris.
- [236] Thongsanitgarn, P. et al. (2011) *Effect of Limestone Powders on Compressive Strength and Setting Time of Portland-Limestone Cement Pastes* in: *Advanced Materials Research* 343–344, S. 322–326. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.343-344.322>
- [237] Rezvani, M. et al. (2014) *Rheology of eco-friendly self-compacting concretes with limestone-rich cements* in: *Int. Symposium on Sustainability; Environmentally Friendly Concrete*, Reykjavik, Island.
- [238] Esping, O. (2008) *Effect of limestone filler BET(H<sub>2</sub>O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete* in: *Cement and Concrete Research* 38, H. 7, S. 938–944. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.010>
- [239] Hawkins, P.; Tennis, P. D.; Detwiler, R. J. (2005) *The Use of Limestone in Portland cement: A State-of-the-Art Review*. EB227, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.
- [240] Adu-Amankwah, S.; Bernal Lopez, S. A.; Black, L. (2019) *Influence of component fineness on hydration and strength development in ternary slag-limestone cements* in: *RILEM Technical Letters* 4, S. 81–88. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2019.89>
- [241] Powers, T. C. (1939) *The Bleeding Of Portland Cement Paste, Mortar and Concrete* in: *ACI Journal Proceedings* 35, H. 6, S. 465–479. <https://doi.org/10.14359/8504>
- [242] Amnon Katz and Hadassa Baum (2006) *Effect of High Levels of Fines Content on Concrete Properties* in: *ACI Materials Journal* 103, H. 6, S. 474–482. <https://doi.org/10.14359/18226>
- [243] Ng, S.; Plank, J. (2012) *Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers* in: *Cement and Concrete Research* 42, H. 6, S. 847–854. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.005>
- [244] Lei, L.; Plank, J. (2014) *A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers* in:

- Cement and Concrete Research 60, S. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.009>
- [245] Ye, G. et al. (2007) *Numerical simulation of the hydration process and the development of microstructure of self-compacting cement paste containing limestone as filler* in: *Matériaux et Construction* 40, H. 9, S. 865–875. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9189-6>
- [246] Poppe, A.-M.; Schutter, G. de (2005) *Cement hydration in the presence of high filler contents* in: *Cement and Concrete Research* 35, H. 12, S. 2290–2299. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.008>
- [247] Christoph Hesse (2009) *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur* [Doctoralthesis]. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU).
- [248] Jensen, O. M.; Hansen, P. F. (2001) *Water-entrained cement-based materials* in: *Cement and Concrete Research* 31, H. 4, S. 647–654. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X)
- [249] Moon, G. D. et al. (2017) *Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete* in: *Construction and Building Materials* 135, S. 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.189>
- [250] Li, B.; Wang, J.; Zhou, M. (2009) *Effect of limestone fines content in manufactured sand on durability of low- and high-strength concretes* in: *Construction and Building Materials* 23, H. 8, S. 2846–2850. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.033>
- [251] Marchetti, G.; Rahhal, V. F.; Irassar, E. F. (2017) *Influence of packing density and water film thickness on early-age properties of cement pastes with limestone filler and metakaolin* in: *Matériaux et Construction* 50, H. 2, S. 255. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0979-1>
- [252] Lawrence, P.; Cyr, M.; Ringot, E. (2005) *Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength* in: *Cement and Concrete Research* 35, H. 6, S. 1092–1105. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.004>
- [253] Lee, S. T. et al. (2008) *Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature* in: *Cement and Concrete Research* 38, H. 1, S. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.003>
- [254] Livesey, P. (1991) *Performance of limestone-filled cements* in: Swamy RN (ed) *Blended cements in construction*, S. 1–15.
- [255] Meddah, M. S.; Lmbachiya, M. C.; Dhir, R. K. (2014) *Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production* in: *Construction and Building Materials* 58, S. 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.012>
- [256] Ryou, J. et al. (2015) *Durability of cement mortars incorporating limestone filler exposed to sodium sulfate solution* in: *KSCE Journal of Civil Engineering* 19, H. 5, S. 1347–1358. <https://doi.org/10.1007/s12205-012-0457-4>

- [257] Rezvani, M. et al. (2019) *Schwindverhalten von Beton aus kalksteinreichen Zementen* in: Beton- und Stahlbetonbau 114, H. 1, S. 53–63. <https://doi.org/10.1002/best.201800065>
- [258] Helmuth, R. A.; Turk, D. H. (1966) *Elastic Moduli of Hardened Portland Cement and Tricalcium Silicate Pastes: Effect of Porosity* in: Tech. rep. 210, Portland Cement Association, Skokie, IL, H. 210.
- [259] Stefan, L. et al. (2010) *Prediction of elastic properties of cement pastes at early ages* in: Computational Materials Science 47, H. 3, S. 775–784. <https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2009.11.003>
- [260] Souza, A. T. et al. (2020) *Effect of limestone powder substitution on mechanical properties and durability of slender precast components of structural mortar* in: Journal of Materials Research and Technology 9, H. 1, S. 847–856. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.024>
- [261] Feldman, R. F. (1970) *Sorption and length-change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement* in: . Collection / Collection : NRC Publications Archive / Archives des publications du CNRC, pp. 53–66.
- [262] DIN EN 1992-1-1:2011-01 (2011) *Bemessung und Konstruktion von Stahlbeton- und Spannbetontragwerken – Teil 1-1: Allgemeine Bemessungsregeln und Regeln für den Hochbau*. Beuth-Verlag.
- [263] Stark, J.; Wicht, B. (2013) *Dauerhaftigkeit von Beton*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Imprint: Springer Vieweg.
- [264] Proske, T.; Steiner, S.; Graubner, C.-A. (2018) *Diffusion of CO<sub>2</sub> and water vapor in clinker-reduced concretes* in: Proceedings of the 20. Internationale Baustofftagung (ibausil), 12.-14. September 2018, Weimar, 2-145-2-152.
- [265] Sercombe, J. et al. (2007) *Experimental study of gas diffusion in cement paste* in: Cement and Concrete Research 37, H. 4, S. 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.cemcon-res.2006.12.003>
- [266] Nishikawa, T. et al. (1992) *Decomposition of synthesized ettringite by carbonation* in: Cement and Concrete Research 22, H. 1, S. 6–14. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90130-N)
- [267] Šauman, Z. (1971) *Carbonization of porous concrete and its main binding components* in: Cement and Concrete Research 1, H. 6, S. 645–662. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(71\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(71)90019-6)
- [268] Dinh, T. X. et al. (2011) *Chemo-Micro-Dilatation Modeling of Carbonation Shrinkage Phenomenon of the Porous Mortars* in: Advanced Materials Research 261-263, S. 680–684. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.261-263.680>
- [269] Leno, V.; Urbonas, L.; Heinz, D. (2012) *Carbonatisierung von Zementstein mit CO<sub>2</sub> im überkritischen Zustand* in: In: Tagungsbericht, 18. Internationale Baustofftagung (ibausil), 2-0427-0434.

- [270] Silva, C. A. R. d. et al. (2002) *Carbonation-Related Microstructural Changes in Long-Term Durability Concrete* in: *Materials Research* 5, H. 3, S. 287–293.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000300012>
- [271] Ngala, V. T.; Page, C. L. (1997) *Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes* in: *Cement and Concrete Research* 27, H. 7, S. 995–1007. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00102-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6)
- [272] Houst, Y. F. (1995) *Microstructural changes of hydrated cement paste due to carbonation* in: *Mechansims of chemical degradation of cement-based systems*.
- [273] Geiseler, J.; Setzer, M. J.; Stark Eisenhüttenschlacken Duisburg-Rheinhausen, HAB Weimar, Universität GH Essen, 1995. (1995) *Untersuchungen zur Erhöhung des Frost-Tausalz-Widerstands von HOZ-Betonen - Abschlussbericht des Forschungsvorhabens AiF-FV 9429 B* in: *Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken Duisburg-Rheinhausen, HAB Weimar, Universität GH Essen*.
- [274] Houst, Y. F. (1997) *Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste* in: *In: Proceeding 4th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Sydney*, S. 481–491.
- [275] Xiao, J. et al. (2002) *Experimental study on strength and ductility of carbonated concrete elements* in: *Construction and Building Materials* 16, H. 3, S. 187–192.  
[https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00034-4)
- [276] Ruiz-Agudo, E. et al. (2013) *Dissolution and carbonation of Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  single crystals* in: *Environmental science & technology* 47, Nr. 19, pp. 11342–11349.  
<https://doi.org/10.1021/es402061c>
- [277] Powers, T. C. (1962) *A hypothesis on carbonation shrinkage*. *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, v. 4, no. 2, May 1962.
- [278] Hewlett, P.; Liska, M. (2019) *Lea's chemistry of cement and concrete*. Amsterdam: Elsevier.
- [279] Grube, H. (1991) *Ursachen des Schwindens von Beton und Auswirkungen auf Betonbauteile*. Düsseldorf: Beton-Verlag.
- [280] Bary, B.; Sellier, A. (2004) *Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete* in: *Cement and Concrete Research* 34, H. 10, S. 1859–1872.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.025>
- [281] Borges, P. H.R. et al. (2010) *Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS* in: *Cement and Concrete Research* 40, H. 2, S. 284–292.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.020>
- [282] Lagerblad, B. (2005) *Carbon dioxide uptake during concrete life cycle: State of the art*. Swedish Cement and Concrete Research Institute Stockholm.

- [283] Villain, G.; Thiery, M.; Platret, G. (2007) *Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry* in: *Cement and Concrete Research* 37, H. 8, S. 1182–1192. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.015>
- [284] Matthews, J. D. (1994) *Performance of limestone filler cement concrete* in: Dhir, R. K.; Jones, M. R. [Hrsg.] *Euro-Cements - Impact of ENV 197 on Concrete Construction*. London: E&FN Spon, S. 113–147.
- [285] Hainer, S. (2013) *Karbonatisierungswiderstand kalksteinmehreicher Betone* in: In: 1. DafStb-Jahrestagung mit 54. Forschungskolloquium, S. 119–124.
- [286] Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G.; Fardis, M. N. (1991) *Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation*. in: *ACI Materials Journal*, H. 88, S. 363–373.
- [287] Thiery, M. et al. (2013) *Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: A laboratory study on model materials* in: *Cement and Concrete Research* 46, S. 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.01.005>
- [288] Brameshuber, W.; Steinhoff-Wagner, J. (2011) *Gemeinsame Verwendung von Flugasche und Hüttensand als Zusatzstoff im Beton*. Stuttgart: Fraunhofer-IRB-Verl.
- [289] Neufert, W. et al. (2016) *Erforschung des Dreistoffgemisches Klinker, Hüttensand und Kalksteinmehl mit dem Ziel der Absenkung des Klinkeranteils im Zement zur Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Zementproduktion - Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 28790/02, Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)*.
- [290] Harnik, A. B.; Meier, U.; Rösli, A. (1980) *Combined Influence of Freezing and Deicing Salt on Concrete—Physical Aspects* in: Sereda, P. J.; Litvan, G. G. [Hrsg.] *Durability of Building Materials and Components*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 474-474-11.
- [291] Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau [Hrsg.] (1977) *Schriftenreihe Nr. 280*. Berlin: Ernst & Sohn.
- [292] Verein Deutscher Zementwerke e.V. [Hrsg.] (2008) *Zement-Taschenbuch*. 51. Aufl. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik.
- [293] Setzer, M. J. (2001) *Micro-Ice-Lens Formation in Porous Solid* in: *Journal of Colloid and Interface Science* 243, H. 1, S. 193–201. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7828>
- [294] Litvan, G. G. (1976) *Frost action in cement in the presence of De-Icers* in: *Cement and Concrete Research* 6, H. 3, S. 351–356. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90097-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90097-1)
- [295] Huang, Z. et al. (2021) *Influence of Limestone Powder and Fly Ash on the Freezing and Thawing Resistance of Roller-Compacted Concrete* in: *KSCE Journal of Civil Engineering* 25, H. 7, S. 2501–2507. <https://doi.org/10.1007/s12205-021-1457-z>

- [296] Setzer, M.J.; Fagerlund, G.; Janssen, D.J. (1996) *CDF Test – Test method for the freeze-thaw resistance of concrete - tests with sodium chloride solution (CDF)* in: *Materials and Structures* 29, S. 523–528.
- [297] Schmidt, M.; Harr, K.; Boeing, R. (1993) *Blended cement according to ENV 197 and experiences in Germany* in: *Cement, Concrete and Aggregates* 15, H. 2, S. 156–164.
- [298] Tikkanen, J.; Cwirzen, A.; Penttala, V. (2015) *Freeze–thaw resistance of normal strength powder concretes* in: *Magazine of concrete research* 67, H. 2, S. 71–81.  
<https://doi.org/10.1680/mac.14.00140>
- [299] Cochet, G.; Sorrentino, F. (1993) *Limestone filled cements: properties and uses* in: Ghosh SN (ed) *Mineral admixtures in cement and concrete*, S. 266–295.
- [300] Fagerlund, G. (1977) *The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete* in: *Matériaux et Constructions* 10, H. 4, S. 217–229.  
<https://doi.org/10.1007/BF02478693>
- [301] Siebel, E. (1992) *Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton* in: *Beton*, H. 9, S. 196–501.
- [302] Ipavec, A. et al. (2013) *Chloride binding into hydrated blended cements: The influence of limestone and alkalinity* in: *Cement and Concrete Research* 48, S. 74–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.02.010>
- [303] Norbert Swoboda (06.10.2016) *Chloridschutz bei Parkhäusern und Tiefgaragen*.
- [304] Benn, B.; Baweja, D.; Mills, J. (2013) *Chloride Ion Ingress of Concrete -the Influence of Increased Levels of Limestone Mineral Addition* in: *Proceedings of Concrete 13 - 26th Biennial Conference of Concrete Institute of Australia, Gold Coast, Queensland, Australia*.
- [305] Luping, T.; Nilsson, L.-O. (1993) *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars* in: *Cement and Concrete Research* 23, H. 2, S. 247–253.  
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R)
- [306] Hornain, H. et al. (1995) *Diffusion of chloride ions in limestone filler blended cement pastes and mortars* in: *Cement and Concrete Research* 25, H. 8, S. 1667–1678.  
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00163-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00163-8)
- [307] Elgalhud, A. A.; Dhir, R. K.; Ghataora, G. (2018) *Chloride ingress in concrete: limestone addition effects* in: *Magazine of concrete research* 70, H. 6, S. 292–313.  
<https://doi.org/10.1680/jmacr.17.00177>
- [308] Page, C. L.; Short, N. R.; El Tarras, A. (1981) *Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes* in: *Cement and Concrete Research* 11, H. 3, S. 395–406.  
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90111-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90111-3)
- [309] Tennis, P. D.; Thomas, M. D.A.; Weiss, W. J. (2011) *State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15 %*. SN3148, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA.



- [310] Locher, F. W. *Chemischer Angriff von Beton* \*) in: *Betontechnische Berichte 1961-1970* VDZ, H. 67, S. 19–34.
- [311] Siebert, B. (2017) *Merkblatt Chemischer Angriff auf Beton - Empfehlungen zur Prüfung und Bewertung – DBV Merkblatt*. Berlin: Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V.
- [312] Girardi, F.; Vaona, W.; Di Maggio, R. (2010) *Resistance of different types of concretes to cyclic sulfuric acid and sodium sulfate attack* in: *Cement and Concrete Composites* 32, H. 8, S. 595–602. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.002>
- [313] Breitenbücher, R. (2006) *Sachstandbericht Sulfatangriff auf Beton*. Berlin, Wien, Zürich: Beuth Verlag.
- [314] Irassar, E.F.; Bonavetti, V.L.; González, M. (2003) *Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature* in: *Cement and Concrete Research* 33, H. 1, S. 31–41. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00914-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00914-6)
- [315] Sawicz, Z.; Heng, S. S. (1996) *Durability of concrete with addition of limestone powder* in: *Magazine of concrete research* 48, H. 175, S. 131–137. <https://doi.org/10.1680/mac.1996.48.175.131>
- [316] Heinz, D.; Urbonas, L. (2003) *About thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes and mortars—effect of heat treatment at 95 °C and storage at 5 °C* in: *Cement and Concrete Composites* 25, H. 8, S. 961–967. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00156-2)
- [317] Barker, A. P.; Hobbs, D. W. (1999) *Performance of Portland limestone cements in mortar prisms immersed in sulfate solutions at 5 °C* in: *Cement and Concrete Composites* 21, H. 2, S. 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00009-2)
- [318] Gille, F. (1962) *Über den Einfluß des Kalkgehalts des Zements und Zuschlags auf das Verhalten des Betons in sauren Wässern* in: *Betontechnische Berichte*, S. 147–158.
- [319] Klieger, P.; Hooton, R. D. [Hrsg.] (1990) *Carbonate Additions to Cement*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International.
- [320] Irassar, E. F. et al. (2005) *Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C* in: *Cement and Concrete Composites* 27, H. 1, S. 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2003.10.003>
- [321] Bellmann, F.; Stark, J. (2007) *Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack* in: *Cement and Concrete Research* 37, H. 8, S. 1215–1222. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.007>
- [322] Boubekeur, T. et al. (2019) *Prediction of the durability performance of ternary cement containing limestone powder and ground granulated blast furnace slag* in: *Construction and Building Materials* 209, H. 181, S. 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.120>

- [323] Tosun-Felekoğlu, K. (2012) *The effect of C3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars* in: *Construction and Building Materials* 36, H. 06, S. 437–447. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.091>
- [324] Hartshorn, S. A.; Swamy, R. N.; Sharp, J. H. (2001) *Engineering properties and structural implications of Portland limestone cement mortar exposed to magnesium sulphate attack* in: *Advances in Cement Research* 13, H. 1, S. 31–46. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.1.31.39298>
- [325] Hartshorn, S. A.; Sharp, J. H.; Swamy, R. N. (1999) *Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes* in: *Cement and Concrete Research* 29, H. 8, S. 1331–1340. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00100-3)
- [326] Trägårdh, J.; Kalinowski, M. (2003) *Investigation of the conditions for a thaumasite form of sulfate attack in SCC with limestone filler* in: *Proceedings of International RILEM Symposium on Self-compacting Concrete* 33, S. 844–854.
- [327] Mittermayr, F. et al. (2015) *Sulfate resistance of cement-reduced eco-friendly concretes* in: *Cement and Concrete Composites* 55, S. 364–373. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.020>
- [328] Justnes, H. (2003) *Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler* in: *Cement and Concrete Composites* 25, H. 8, S. 955–959. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00120-3)
- [329] Torres, S. M. et al. (2006) *Microstructure of 5-year-old mortars containing limestone filler damaged by thaumasite* in: *Cement and Concrete Research* 36, H. 2, S. 384–394. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.02.007>
- [330] A. Skaropoulou et al. (2009) *Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures* in: *Construction and Building Materials* 23, S. 2338–2345.
- [331] Jacobs, F. et al. (2001) *Betonabrasion im Wasserbau - Grundlagen - Feldversuche - Empfehlungen*. Zürich: VAW-Mitteilungen 168.
- [332] Sadegzadeh, M.; Page, C. L.; Kettle, R. J. (1987) *Surface microstructure and abrasion resistance of concrete* in: *Cement and Concrete Research* 17, H. 4, S. 581–590. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90131-1)
- [333] Binici, H.; Kaplan, H.; Yilmaz, S. (2007) *Influence of marble and limestone dusts as additives on some mechanical properties of concrete* in: *Scientific Research and Essay*, H. 2, S. 372–379. <https://doi.org/10.5897/SRE.9000594>
- [334] Bodnárová, L. et al. (2020) *Abrasive Wear Resistance of Concrete in Connection with the Use of Crushed and Mined Aggregate, Active and Non-Active Mineral Additives, and the Use of Fibers in Concrete* in: *Sustainability* 12, H. 23, S. 9920. <https://doi.org/10.3390/su12239920>

- [335] Poornima, V. et al. (2021) *Effect of silica fume and limestone powder on abrasion resistance of OPC and PPC concrete* in: *Materials Today: Proceedings* 46, H. 10, S. 5123–5130. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.503>
- [336] Powers, T. C. et al. (1954) *Permeability of Portland Cement Paste* in: *Journal of the American Concrete Institute*, H. 51, S. 285–298.
- [337] Thomas, J. J.; Allen, A. J.; Jennings, H. M. (2008) *Structural Changes to the Calcium-Silicate-Hydrate Gel Phase of Hydrated Cement with Age, Drying, and Resaturation* in: *Journal of the American Ceramic Society* 91, H. 10, S. 3362–3369. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02636.x>
- [338] Garci Juenger, M. C.; Jennings, H. M. (2002) *Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes* in: *Cement and Concrete Research* 32, H. 2, S. 289–296. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00673-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00673-1)
- [339] Müller, H. S.; Kvitsel, V. (2002) *Kriechen und Schwinden von Beton* in: *Beton- und Stahlbetonbau* 97, H. 1, S. 8–19. <https://doi.org/10.1002/best.200200020>
- [340] Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. (1993) *Concrete – Structure, properties, and materials*. 2. ed.
- [341] Locher, F. W. (2000) *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf: Verlag Bau und Technik.
- [342] Masoero, E.; Di Luzio, G.; Cusatis, G. (2018) *The impact of C-S-H nanostructure on autogenous shrinkage and sorption isotherms*.
- [343] Feldman, R. F.; Sereda, P. J. (1968) *A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties* in: *Materials and Structures* 1, H. 6, S. 509–520.
- [344] Powers, T. C. (1968) *The thermodynamics of volume change and creep* in: *Matériaux et Constructions* 1, H. 6, S. 487–507. <https://doi.org/10.1007/BF02473638>
- [345] Wittmann, F. H. (1976) *On the action of capillary pressure in fresh concrete* in: *Cement and Concrete Research* 6, H. 1, S. 49–56. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90050-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90050-8)
- [346] Bažant, Z. P. (1972) *Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete* in: *Cement and Concrete Research* 2, H. 1, S. 1–16. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90019-1)
- [347] Wittmann, F. H. (1973) *Interaction of Hardened Cement Paste and Water* in: *Journal of the American Ceramic Society* 56, H. 8, S. 409–415. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12711.x>
- [348] Maruyama, I. (2010) *Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure* in: *Journal of Advanced Concrete Technology* 8, H. 2, S. 187–200. <https://doi.org/10.3151/jact.8.187>

- [349] Splittgerber, H.; Wittmann, F. (1974) *Einfluss adsorbierter Wasserfilme auf die Van der Waals Kraft zwischen Quarzglasoberflächen* in: *Surface Science* 41, H. 2, S. 504–514. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90066-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90066-1)
- [350] Feldman, R. F.; Sereda, P. J. (1964) *Sorption of water on compacts of bottle-hydrated cement. II. Thermodynamic considerations and theory of volume change* in: *Journal of Applied Chemistry* 14, H. 2, S. 93–104. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140207>
- [351] Gutteridge, W. A.; Parrott, L. J. (1976) *A study of the changes in weight, length and interplanar spacing induced by drying and rewetting synthetic CSH (I)* in: *Cement and Concrete Research* 6, H. 3, S. 357–366. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(76\)90098-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90098-3)
- [352] Beaudoin, J. J. et al. (2010) *Dimensional change and elastic behavior of layered silicates and Portland cement paste* in: *Cement and Concrete Composites* 32, H. 1, S. 25–33. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2009.09.004>
- [353] Ranaivomanana, H. et al. (2011) *Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption–desorption process for cement based materials* in: *Cement and Concrete Research* 41, H. 8, S. 817–827. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.012>
- [354] Derjaguin, B. V. et al. (1987) *Surface forces*.
- [355] Kosmatka, S.; Kerkhoff, B.; Panarese, W. C. (2002) *Design and Control of Concrete Mixtures*. 14. Edition, Portland Cement Association, Skokie, Ill., USA.
- [356] Neville, A. M. (2011) *Properties of concrete*. 5. Aufl. Harlow, England, New York: Pearson.
- [357] Locher, F. W. (2000) *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf: Verlag Bau und Technik.
- [358] Herget, C. et al. (2021) *Kalksteinmehl als Betonzusatzstoff – Vorschlag für die Anrechenbarkeit auf den Zementgehalt und Potenzial zur CO<sub>2</sub>-Reduktion im Betonbau* in: *Beton- und Stahlbetonbau* 109, H. 3, S. 202. <https://doi.org/10.1002/best.202100073>
- [359] Rezvani, M.; Proske, T.; Graubner, C.-A. (2015) *Shrinkage of concretes made of limestone-rich cements* in: *Proceedings of the Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete and Concrete Structures, ConCreep-10*, Wien, Austria, 2015, S. 1476–1484.
- [360] Wittmann, F. H. (2009) *Heresies on shrinkage and creep mechanisms* in: *In: Creep, shrinkage and durability mechanics of concrete and concrete structures*, S. 3–8.
- [361] Beltzung, F.; Wittmann, F. H. (2005) *Role of disjoining pressure in cement based materials* in: *Cement and Concrete Research* 35, H. 12, S. 2364–2370. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.004>

- [362] Gao, X. et al. (2012) *Influence of clays on the shrinkage and cracking tendency of SCC* in: *Cement and Concrete Composites* 34, H. 4, S. 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.002>
- [363] Imamoto, K.-i.; Arai, M. (2008) *Simplified Evaluation of Shrinking Aggregate Based on BET Surface Area Using Water Vapor* in: *Journal of Advanced Concrete Technology* 6, H. 1, S. 69–75. <https://doi.org/10.3151/jact.6.69>
- [364] Adams, L. D.; Race, R. M. (1990) *Effect of Limestone Additions Upon Drying Shrinkage of Portland Cement Mortar* in: Klieger, P.; Hooton, R. D. [Hrsg.] *Carbonate Additions to Cement*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 41-41-10.
- [365] Mindess, S.; Young, J. F.; Lawrence, F. V. (1978) *Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes I. Specimen preparation and mechanical properties* in: *Cement and Concrete Research* 8, H. 5, S. 591–600. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90042-X)
- [366] Parrott, L. J. (1977) *Basic creep, drying creep and shrinkage of a mature cement paste after a heat cycle* in: *Cement and Concrete Research* 7, H. 5, S. 597–604. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90121-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90121-1)
- [367] Lowke, D.; Schießl, P. (2007) *Effect of powder content and viscosity agents on creep and shrinkage of self-compacting concretes*, H. 73, S. 50–55.
- [368] Bentur, A. et al. (1979) *Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes III. A hypothesis of irreversible strains* in: *Cement and Concrete Research* 9, H. 1, S. 83–95. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90098-X)
- [369] Wang, Y. H.; Xu, Y. D.; He, Z. H. (2015) *Effect of limestone powder on creep of high-strength concrete* in: *Materials Research Innovations* 19, sup9, S9-220-S9-223. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001969>
- [370] Rezvani, M. (2013) *Mechanical properties of sustainable concretes with high limestone content* in: 1. Jahrestagung des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton an der Ruhr-Universität Bochum, Bochum.
- [371] Bleszynski, R. F.; Thomas, M. D.A. (1998) *Microstructural Studies of Alkali-Silica Reaction in Fly Ash Concrete Immersed in Alkaline Solutions* in: *Advanced Cement Based Materials* 7, H. 2, S. 66–78. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00030-8)
- [372] Stengel, T.; Schießl, P. (2014) *Life cycle assessment (LCA) of ultra high performance concrete (UHPC) structures* in: *Eco-efficient Construction and Building Materials*. Elsevier, S. 528–564.
- [373] Zhang, J.; Zhao, Y. (2017) *The mechanical properties and microstructure of ultra-high-performance concrete containing various supplementary cementitious materials* in: *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 6, H. 4, S. 254–266. <https://doi.org/10.1080/21650373.2016.1262798>

- [374] Fehling, E. et al. (2014) *Ultra-high performance concrete UHPC – Fundamentals, design, examples*. Berlin: Ernst & Sohn.
- [375] Mohammadi, I.; South, W. (2016) *The influence of the higher limestone content of General Purpose cement according to high-strength concrete test results and construction field data* in: *Materials and Structures* 49, H. 11, S. 4621–4636. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0811-y>
- [376] Thomas, M. et al. (2013) *Equivalent Durability Performance of Portland Limestone Cement* in: *Concrete International* 35, S. 39–45.
- [377] Thomas, M. D.A. et al. (2010) *Equivalent performance with half the clinker content using PLC and SCM* in: *Proceedings of Concrete Sustainable Conference, NRMCA*, S. 1–11.
- [378] VDZ (2009) *Schlussbericht zum BMBF Forschungsvorhaben "Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen" zu Förderkennzeichen 01LK0502*. Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.
- [379] Maekawa, K.; Ishida, T.; Kishi, T. (2009) *Multi-scale modeling of structural concrete*. London, New York: Taylor & Francis.
- [380] Termkhajornkit, P. et al. (2014) *Dependence of compressive strength on phase assemblage in cement pastes: Beyond gel–space ratio — Experimental evidence and micromechanical modeling* in: *Cement and Concrete Research* 56, H. 4, S. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.007>
- [381] Graubner, C.-A. et al. (2011) *Ökobetone zur Herstellung von Stahlbetonbauteilen – Teil 1, Grundlagen, Entwicklungsprinzip und Potentiale zur Klinkerreduzierung* in: *BWI Beton-Werk International* Heft 5.
- [382] Chidiac, S. E.; Moutassem, F.; Mahmoodzadeh, F. (2013) *Compressive strength model for concrete* in: *Magazine of concrete research* 65, H. 9, S. 557–572. <https://doi.org/10.1680/mac.12.00167>
- [383] Ghazi F. Kheder and Rand S. Al Jadiri (2010) *New Method for Proportioning Self-Consolidating Concrete Based on Compressive Strength Requirements* in: *ACI Materials Journal* 107, H. 5, S. 490–497. <https://doi.org/10.14359/51663969>
- [384] Wong, H. H. C.; Kwan, A. K. H. (2008) *Packing density of cementitious materials: part 1—measurement using a wet packing method* in: *Matériaux et Construction* 41, H. 4, S. 689–701. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9274-5>
- [385] Kumar, A. et al. (2013) *Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials* in: *Cement and Concrete Composites* 42, H. 2, S. 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.002>
- [386] *DIN EN 12620:2008-07, Gesteinskörnungen für Beton; Deutsche Fassung EN\_12620:2002+A1:2008*. Berlin: Beuth Verlag GmbH.

- [387] (2013) *ASTM C595 / C595M: Standard Specification for Blended Hydraulic Cements*. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- [388] Proske, T. et al. (2014) *Eco-friendly concretes with reduced water and cement content – Mix design principles and application in practice* in: *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.066>
- [389] BMBI (2021) *Ökobaudat 2021 Release* [online].
- [390] Thienel, C.; Beuntner, N. (2013) *Ökologisch und technisch verbesserte Betone durch den Einsatz alternativer Zusatzstoffe* in: Thienel, C.; Beuntner, N. [Hrsg.] *Forschungskolloquium 2013*. München, S. 58–68.
- [391] (2003) *PE Europe GmbH (Hrsg.): Manual GaBi 4, PE Europe GmbH, Leinfelden-Echterdingen*.
- [392] EFCA (2002) *EFCA Environmental Declaration Superplasticizing Admixtures - June 2002* [online]. <https://www.sika.com/dms/getdocument.get/60b7f6a6-92fc-36b7-ae01-45e0c48e395d/SuperplasticizerED.pdf> [Zugriff am: 4. Jul. 2020].
- [393] Schebek, L.; Nemuth, S.; Kreißig, J. (2008) *Datenprojekt Zement im Netzwerk Lebenszyklusdaten*.
- [394] LCPC - Argeco *Rapport Argeco Phase I* [online]. <http://www.argeco.fr/docs/rapport-argeco-phase1-p10.pdf> [Zugriff am: 3. Jul. 2020].

---



# ANHANG

**ANHANG**

<b>Anhang A</b>	<b>Chemische und mineralogische Zusammensetzung des Basiszements und der Kalksteinmehle.....</b>	<b>203</b>
<b>Anhang B</b>	<b>Eigenschaften der verwendeten Basaltgesteinskörnung .....</b>	<b>204</b>
<b>Anhang C</b>	<b>Sieblinien der verwendeten Gesteinskörnung .....</b>	<b>205</b>
<b>Anhang D</b>	<b>Mechanische Eigenschaften von Bindemittelstein und Beton .....</b>	<b>206</b>
<b>Anhang E</b>	<b>Porenradienverteilung von Zementsteinen bei Verwendung unterschiedlicher Kalksteinmehle .....</b>	<b>207</b>
<b>Anhang F</b>	<b>Spezifische Oberflächen der Bindemittelsteine bei unterschiedlichen Messmethoden .....</b>	<b>208</b>
<b>Anhang G</b>	<b>Gesamtporosität sowie Dichte der untersuchten Bindemittelsteine....</b>	<b>209</b>
<b>Anhang H</b>	<b>Vorschlag zur Anpassung der Grenzwerte für die Prüfung der einzelnen Expositionsklassen von Beton der DIN 1045-2.....</b>	<b>210</b>
<b>Anhang I</b>	<b>Weitere Modelle zur Ermittlung der Druckfestigkeit von Beton .....</b>	<b>211</b>
<b>Anhang J</b>	<b>Werte der Treibhausgasemissionen, Kosten und Primärenergiebedarf üblicher Zemente und anderer Betonbestandteile .....</b>	<b>212</b>

**Anhang A Chemische und mineralogische Zusammensetzung des Basiszements und der Kalksteinmehle**

Tabelle A-1 Chemische, mineralogische und physikalische Parameter der Bindemittelbestandteile

	Einheit	CEM I 52,5 N	KSM1	KSM2	KSM3
chemische Parameter					
SiO <sub>2</sub>	M.-%	22,21	0,53	7,40	6,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	3,85	0,24	2,75	2,07
TiO <sub>2</sub>	M.-%	0,20	0,02	0,10	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	M.-%	0,18	0,02	0,03	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M.-%	2,46	0,12	1,02	1,32
MgO	M.-%	1,45	0,27	1,22	0,77
CaO	M.-%	64,92	54,89	47,81	48,94
SO <sub>3</sub>	M.-%	2,67	0,04	0,52	0,17
K <sub>2</sub> O	M.-%	0,68	0,03	0,85	0,53
Na <sub>2</sub> O	M.-%	0,14	0,01	0,10	0,02
Natriumäquivalent	M.-%	0,59	0,03	0,65	0,37
mineralogische Parameter					
Calcit	M.-%		99,8	90,4	94,5
Quarz	M.-%		0,0	2,6	3,0
Dolomit	M.-%		0,2	2,3	0,8
Illit	M.-%		0,0	4,7	1,6
Smektit	M.-%		0,0	0,0	0,3
physikalische Parameter					
Glühverlust	M.-%	2,05	43,6	38,31	39,72
Spezifische Oberfläche (Blaine)	cm <sup>2</sup> /g	5150	6316	5262	5396
Spezifische Oberfläche (BET)	m <sup>2</sup> /g	1,55	2,20	4,60	8,40
Rohdichte	g/cm <sup>3</sup>	3,14	2,69	2,70	2,69
Methylenblau-Wert	g/100g		0,1	0,3	0,7

## Anhang B Eigenschaften der verwendeten Basaltgesteinskörnung

Tabelle B-1 Physikalische Eigenschaften der Basaltgesteinskörnungen

<b>Gesteinskörnung: Basalt, gebrochen</b>		
Rohdichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,008
Druckfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]	336,6
E-Modul	[10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup> ]	109,5
thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_T$	[10 <sup>-6</sup> ]	7,16
Packungsdichte	[-]	
Fraktion 0/0,5 mm		0,51
Fraktion 0,5/2 mm		0,54
Fraktion 2/5 mm		0,53
Fraktion 5/8 mm		0,56
Fraktion 8/11 mm		0,57
Fraktion 11/16 mm		0,56
Gesamtkörnung 0/16 mm		0,71

**Anhang C Sieblinien der verwendeten Gesteinskörnung**

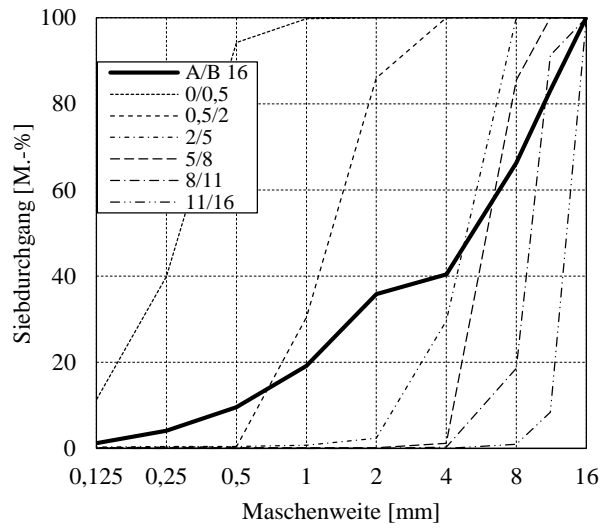


Abbildung C-1 Sieblinien der verschiedenen verwendeten Gesteinskörnungen aus Basalt

**Anhang D Mechanische Eigenschaften von Bindemittelstein und Beton**

Tabelle D-1 Bindemittelzusammensetzung, Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul der untersuchten Bindemittelsteine

Mischungsbezeichnung	w/b -Wert [-]	w/z -Wert [-]	Bindemittelzusammensetzung [M.-%]		KSM Typ	Zementsteindruckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]				E-Modul [kN/mm <sup>2</sup> ] 56 d
			CEM I	KSM		1 d	7 d	28 d	56 d	
L035-100Z	0,35	0,35	100	0	-	37,02	66,05	78,51	89,26	21,65
L050-100Z	0,50	0,50	100	0	-	24,03	46,67	61,94	64,28	14,68
L060-100Z	0,60	0,60	100	0	-	15,11	37,01	50,01	52,41	11,67
L070-100Z	0,70	0,70	100	0	-	6,81	18,89	29,85	30,63	9,21
L035-70Z-30KSM1	0,35	0,50	70	30	1	30,20	47,31	69,01	76,15	17,78
L035-70Z-30KSM2	0,35	0,50	70	30	2	32,03	49,43	67,31	73,21	18,01
L035-70Z-30KSM3	0,35	0,50	70	30	3	31,82	47,22	64,93	70,56	18,14
L035-50Z-50KSM1	0,35	0,70	50	50	1	28,12	39,16	43,13	47,71	15,23
L035-50Z-50KSM2	0,35	0,70	50	50	2	27,63	39,25	43,00	44,57	14,02
L035-50Z-50KSM3	0,35	0,70	50	50	3	27,82	40,23	45,13	49,64	13,60
L035-35Z-65KSM1	0,35	1,00	35	65	1	9,05	25,00	31,14	32,35	11,70
L035-35Z-65KSM2	0,35	1,00	35	65	2	9,06	23,43	28,68	29,66	12,30
L035-35Z-65KSM3	0,35	1,00	35	65	3	9,82	24,28	28,68	32,29	11,66
L050-70Z-30KSM1	0,50	0,71	70	30	1	19,31	33,87	39,97	44,35	10,74
L050-70Z-30KSM2	0,50	0,71	70	30	2	17,26	32,50	38,92	41,95	11,22
L050-70Z-30KSM3	0,50	0,71	70	30	3	18,56	34,03	39,90	42,86	12,75
L050-50Z-50KSM1	0,50	1,00	50	50	1	14,34	21,74	24,82	25,65	9,16
L050-50Z-50KSM2	0,50	1,00	50	50	2	13,82	19,92	23,28	22,94	8,75
L050-50Z-50KSM3	0,50	1,00	50	50	3	13,64	19,71	23,53	23,35	9,24
L050-35Z-65KSM1	0,50	1,43	35	65	1	8,93	9,18	12,82	12,37	5,75
L050-35Z-65KSM2	0,50	1,43	35	65	2	9,19	8,78	12,08	12,95	6,07
L050-35Z-65KSM3	0,50	1,43	35	65	3	8,78	10,35	11,95	12,73	6,11

Tabelle D-2 Bindemittelzusammensetzung, Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul der untersuchten Betone

Mischungsbezeichnung	w/b -Wert [-]	w/z -Wert [-]	Bindemittelzusammensetzung [M.-%]		KSM-Typ	Betondruckfestigkeit (Würfel) [N/mm <sup>2</sup> ]		E-Modul [kN/mm <sup>2</sup> ] 56 d
			CEM I	KSM		28 d	56 d	
B035-100Z	0,35	0,35	100	0		98,69	105,96	52,25
B050-100Z	0,50	0,50	100	0		76,92	83,07	42,96
B065-100Z	0,65	0,65	100	0		50,61	58,03	36,24
B085-100Z	0,85	0,85	100	0		37,26	41,59	31,86
B035-70Z-30KSM1	0,35	0,50	70	30	1	84,20	89,47	51,08
B035-70Z-30KSM3	0,35	0,50	70	30	3	80,65	86,65	46,11
B035-50Z-50KSM1	0,35	0,70	50	50	1	62,91	67,97	46,10
B035-50Z-50KSM3	0,35	0,70	50	50	3	61,79	65,19	44,68
B035-35Z-65KSM1	0,35	1,00	35	65	1	36,37	41,54	37,90
B035-35Z-65KSM3	0,35	1,00	35	65	3	36,70	39,76	37,03
B050-70Z-30KSM1	0,50	0,71	70	30	1	44,21	57,40	38,66
B050-70Z-30KSM3	0,50	0,71	70	30	3	53,68	63,40	40,38
B050-50Z-50KSM1	0,50	1,00	50	50	1	34,59	44,20	35,43
B050-50Z-50KSM3	0,50	1,00	50	50	3	40,21	47,90	39,03
B050-35Z-65KSM1	0,50	1,43	35	65	1	20,74	23,00	18,90
B050-35Z-65KSM3	0,50	1,43	35	65	3	19,69	26,10	21,88

**Anhang E Porenradienverteilung von Zementsteinen bei Verwendung unterschiedlicher Kalksteinmehle**

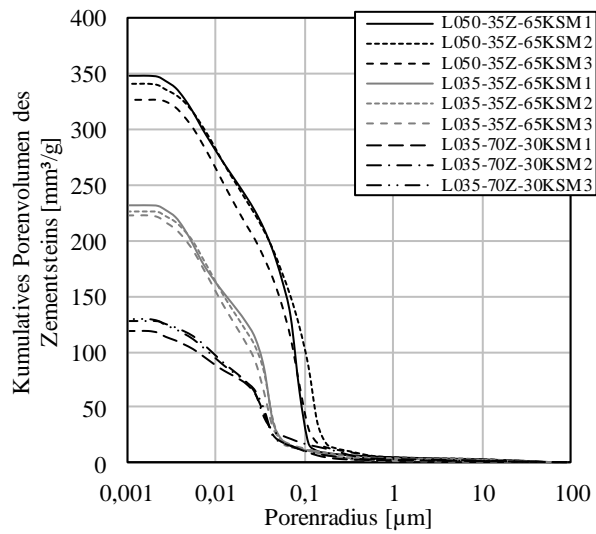


Abbildung E-1 Porenradienverteilungen von Bindemittelsteinzusammensetzungen mit unterschiedlichen Kalksteinmehlen

## Anhang F Spezifische Oberflächen der Bindemittelsteine bei unterschiedlichen Messmethoden

Tabelle F-1 Spezifische Oberflächen von Bindemittelsteinen bei unterschiedlichen Messmethoden mit variierenden Bindemittelsteinzusammensetzungen

Bindemittelsteinzu- sammensetzung	Spezifische Oberfläche SSA [m <sup>2</sup> /g]		
	N <sub>2</sub> -Adsorption	Quecksilberintrusion MIP	H <sub>2</sub> O-Adsorption
L035-100Z	7,57	10,61	57,53
L050-100Z	58,52	27,74	115,35
L035-70Z-30KSM1	9,70	21,92	83,70
L035-70Z-30KSM2	12,03	21,00	95,26
L035-70Z-30KSM3	12,85	24,55	88,94
L035-50Z-50KSM1	24,03	35,02	74,00
L035-50Z-50KSM2	28,30	38,95	72,25
L035-50Z-50KSM3	23,41	37,59	77,62
L035-35Z-65KSM1	35,75	43,63	39,45
L035-35Z-65KSM2	31,01	40,34	44,63
L035-35Z-65KSM3	30,53	44,02	46,15
L050-70Z-30KSM1	87,94	44,02	
L050-70Z-30KSM2	75,89	41,41	
L050-70Z-30KSM3	69,31	39,93	
L050-50Z-50KSM1	41,77	51,21	
L050-50Z-50KSM2	38,34	41,47	
L050-50Z-50KSM3	42,12	52,12	
L050-35Z-65KSM1	36,77	45,21	
L050-35Z-65KSM2	27,35	40,53	
L050-35Z-65KSM3	31,75	40,85	



**Anhang G Gesamtporosität sowie Dichte der untersuchten Bindemittelsteine**

Tabelle G-1 Porosität und Dichten von Bindemittelsteinen mit unterschiedlicher Zusammensetzung

Bindemittelsteinzu- sammensetzung	Bindemittelsteinporosität [%]			Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]
	Quecksilberporosimetrie MIP	Trocknung 105 °C	Heliumpyknometrie		
L035-100Z	15,93	29,16	16,13	1,83	2,18
L050-100Z	24,83	37,44	25,57	1,58	2,10
L035-70Z-30KSM1	20,86	32,60	22,14	1,76	2,23
L035-70Z-30KSM2	22,08	31,05	22,67	1,74	2,23
L035-70Z-30KSM3	22,14	31,88	22,77	1,72	2,20
L035-50Z-50KSM1	30,28	33,06	31,41	1,66	2,38
L035-50Z-50KSM2	29,71	32,99	28,93	1,63	2,33
L035-50Z-50KSM3	27,81	33,82	28,98	1,66	2,30
L035-35Z-65KSM1	38,21	34,39	36,78	1,65	2,66
L035-35Z-65KSM2	35,86	37,49	35,40	1,59	2,48
L035-35Z-65KSM3	35,34	36,94	36,00	1,59	2,46
L050-70Z-30KSM1	34,44	40,34	34,84	1,49	2,27
L050-70Z-30KSM2	34,59	40,52	35,18	1,50	2,29
L050-70Z-30KSM3	32,16	40,38	34,63	1,50	2,21
L050-50Z-50KSM1	43,5	43,90	42,86	1,42	2,52
L050-50Z-50KSM2	40,53	42,66	39,98	1,42	2,40
L050-50Z-50KSM3	41,3	43,47	40,56	1,39	2,37
L050-35Z-65KSM1	46,81	45,71	54,01	1,35	2,53
L050-35Z-65KSM2	45,54	44,58	45,26	1,33	2,45
L050-35Z-65KSM3	44,79	47,39	50,87	1,37	2,49

## Anhang H Vorschlag zur Anpassung der Grenzwerte für die Prüfung der einzelnen Expositionsklassen von Beton der DIN 1045-2

Tabelle H-1 Vorschlag zur Anpassung der Grenzwerte der einzelnen Expositionsklassen der DIN 1045-2 zur Präzisierung des Prinzips der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit nach DIN EN 206-1/ DIN 1045-2 nach Witte et al. [29]

### Überarbeitung des Konzeptes zur Anwendung des Prinzips der gleichwertigen Betonleistungsfähigkeit (DIN EN 206-1/DIN 1045-2, 5.2.5.3, Anhang E)

Betoneigenschaften, die neben der Druckfestigkeit für die jeweiligen Anwendungsgebiete an den einzusetzenden Betonen geprüft werden müssen  
Die Anforderungen an die Druckfestigkeit müssen nach EN 206-1/ DIN 1045-2 für die jeweilige Expositionsklasse eingehalten werden!  
Grenzwerte in **rot** werden aufgrund von Erfahrungswerten oder Voruntersuchungen empfohlen

Angriffsart	Expositionsklasse	Prüfverfahren	Beschleunigte s Verfahren?	Betonalter Beginn Prüfung	Prüfdauer	Empfohlene Grenzwerte	Quelle Grenzwerte	
keine	X0	—	—	—	—	—	—	
Angriff durch Karbonatisierung	XC1	Auslagerungsversuche an Betonprobekörpern 10cmx10cmx50cm	ja	7d	z.B. 140d, 210d, 1a, 2a, 5a	140d: < 8 mm	Erfahrungswerte bei konventionellen Betonzusammensetzungen	
	XC2					140d: < 5 mm		
	XC3	Phenolphthaleintest nach DIN EN 12390-10/12 oder RILEM CPC 18				140d: < 3,5-5 mm		CEN/TR 16563:2013, Abschnitt B.7
	XC4							
Frost-Angriff mit oder ohne Taumittel	XF1	Würfelverfahren nach NPR-CEN/TS 12390-9	ja	28d	56 FTW	Abwitterung < 5 M.-% E-Modul > 80%	Siebel, E.: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton, Beurteilung mittels Würfelverfahren. Zeitschrift Beton, 9/1992:496-501	
		CIF nach NPR-CEN/TS 12390-9			28 FTW	Abwitterung < 2000 g/m <sup>2</sup> E-Modul > 80%	Abwitterung: BAW-Merkblatt E-Modul: RILEM TC176	
	XF3	Würfelverfahren nach NPR-CEN/TS 12390-9			56 FTW	Abwitterung < 3 M.-% E-Modul > 80%	Abwitterung: Siebel, E.: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton, Beurteilung mittels Würfelverfahren. Zeitschrift Beton, 9/1992:496-501	
		CIF nach NPR-CEN/TS 12390-9			28 FTW	Abwitterung < 1000 g/m <sup>2</sup> E-Modul > 80%	Abwitterung: BAW-Merkblatt E-Modul: RILEM TC176	
	XF2	Würfelverfahren nach NPR-CEN/TS 12390-9			56 FTW	Abwitterung < 5 M.-% E-Modul > 80%	Abwitterung: Siebel, E.: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton, Beurteilung mittels Würfelverfahren. Zeitschrift Beton, 9/1992:496-501	
		CDF-Verfahren nach RILEM Recommendation TC117-FDC oder NPR-CEN/TS 12390-9			28 FTW	Abwitterung < 3000 g/m <sup>2</sup> E-Modul > 80%		
	XF4	Würfelverfahren nach NPR-CEN/TS 12390-9			56 FTW	Abwitterung < 3 M.-% E-Modul > 80%	Abwitterung: Siebel, E.: Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand von Beton, Beurteilung mittels Würfelverfahren. Zeitschrift Beton, 9/1992:496-501	
		CDF-Verfahren nach RILEM Recommendation TC117-FDC oder NPR-CEN/TS 12390-9			28 FTW	Abwitterung < 1500 g/m <sup>2</sup> E-Modul > 80%	Abwitterung: BAW-Merkblatt	
Chemischer Angriff	XA1	Erfüllung von Kriterien für XF1 und XC4					gleiche Anforderungen an Betonzusammensetzung in DIN 1045-2	
	XA2 <sup>1)</sup>	Bestimmung des Sulfatwiderstandes; Dehnungen nach SVA-Verfahren an Flachprismen, (Die Zusammensetzung des Leims der Mörtelprobe sollte der Zusammensetzung des Leims vom zu bewertenden Beton entsprechen.)	ja	14d	91d	$\Delta b_1 < 0,5 \%$	Heinz, D.; Urbonas, L.: Verhalten von Bindemittelgemischen zur Sicherstellung eines hohen Sulfatwiderstandes. In: Sachstandsbericht Sulfatangriff auf Beton, DAFStb-Heft 554, Beuth Verlag, Berlin 2006 und Schießl, P., u.a.: Sulfatangriff auf Beton – Stellungnahme des DAFStb, DAFStb-Positionspapier zum Sulfatangriff auf Beton	
	XA3 <sup>1)</sup>					$\Delta b_1 < 0,2 \%$		
Angriff durch Chloride aus Taumitteln oder Seewasser	XD1	Bestimmung der Chlorideindringtiefe nach NT Build 492	ja	97d	6 h - 96 h (abhängig von der Stromstärke)	$D_{CLM} < 25 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	CEN/TR 16563:2013, Abschnitt B.3.2 (alternativ Anwendung von ASTM C 1202 in Kombination mit zugehörigen Grenzwerten)	
	XD2					$D_{CLM} < 10 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$		
	XD3					$D_{CLM} < 5 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$		
	XS1					$D_{CLM} < 25 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$		
	XS2					$D_{CLM} < 10 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$		
	XS3					$D_{CLM} < 5 * 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$		
Mechanischer Angriff	XM1	Prüfung Mischungszusammensetzung	—	—	—	max. Mehlkorngesamt nach EN 206-1/ DIN 1045-2 muss eingehalten werden	EN 206-1/ DIN 1045-2	
	XM2							
	XM3							

1) Gilt nur für Sulfatangriff nach DIN EN 206-1/DIN 1045-2, für weitere chemische Angriffsarten können keine Prüfverfahren und Grenzwerte empfohlen werden

**Anhang I Weitere Modelle zur Ermittlung der Druckfestigkeit von Beton**

Tabelle I-1 Modelle zur Ermittlung der Druckfestigkeit von Zementstein und Beton

Modell	Formel [N/mm <sup>2</sup> ]
Feret (1892) [188]	$f_c = A \left( \frac{V_z}{V_z + V_w + V_a} \right)^2$
Abrams (1919) [189]	$f_c = \left( \frac{A}{B^{w/z}} \right)$
Bolomey (1935) [193]	$f_c = A \left( \frac{z}{w} - 0,5 \right)$
Ryshkewitch (1952) [197]	$f_c = A e^{-B \cdot \varphi}$
Smith (1967) [187]	$f_c = A - B \cdot w/z$
De Larrard et al. (1999) [154]	$f_c = A \left( \frac{V_z}{V_z + V_w} \right)^B$

Mit:

*A* empirischer Parameter [-]

*B* empirischer Parameter [-]

## Anhang J Werte der Treibhausgasemissionen, Kosten und Primärenergiebedarf üblicher Zemente und anderer Betonbestandteile

Tabelle J-1 Datensätze für das Treibhauspotential, die Kosten und den Primärenergiebedarf von Zementen, Betonzusatzstoffen und anderen Betonbestandteilen aus [58; 289; 389; 392–394]

	Quelle	Treibhaus-	Preis	Primär-
		potential		energie
		[kg CO <sub>2</sub> ]	[€/kg]	[MJ]
CEM I 52,5	Netzwerk Lebenszykluskosten, Datenprojekt Zement	0,816	0,126	3,472
CEM I 42,5	Netzwerk Lebenszykluskosten, Datenprojekt Zement	0,797	0,116	3,150
CEM I 32,5	Netzwerk Lebenszykluskosten, Datenprojekt Zement	0,785	0,109	2,953
CEM II/A-S 52,5 R	Netzwerk Lebenszykluskosten, Datenprojekt Zement	0,718	0,121	3,123
CEM III/B 42,5 N	Netzwerk Lebenszykluskosten, Datenprojekt Zement	0,271	0,122	1,330
CEM II/A-LL 42,5 R	Netzwerk Lebenszykluskosten, Datenprojekt Zement	0,701	0,112	2,826
Hüttensand (mit Allokation)	Neufert (2016)	0,114	0,04	0,101
Flugasche (mit Allokation)	Neufert (2016)	0,224	0,035	0,154
Calciniertes Ton	LCPC	0,096	0,07	2,211
Kalksteinmehl (Kalkstein Mehl getrocknet (CaCO <sub>3</sub> ))	Neufert (2016)	0,026	0,015-0,04	0,424
Sand 0-2 mm	Ökobaudat 2010	0,002	0,01	0,037
Kies 2-8 mm	Ökobaudat 2010	0,002	0,01	0,036
Kies 8-16 mm	Ökobaudat 2010	0,002	0,01	0,036
Fließmittel	EFCA	0,772	1,00	16,900