

Einfluß der Granulometrie und Reaktivität von Zement und Zusatzstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton

Influence of the granulometry and reactivity of cement and additions on the development of the strength and microstructure of mortar and concrete

Übersicht

Die Matrix, der Zuschlag und der Verbund zwischen Matrix und Zuschlag haben Einfluß auf die Festigkeit und die Dauerhaftigkeit des Betons. Die Feinstoffmatrix besteht aus Zement, Anmachwasser, Mehlkorn des Zuschlags sowie ggf. Zusatzmitteln und Zusatzstoffen. Sie ist außer vom w/z-Wert von der Granulometrie und der Reaktivität der Feinstoffe Zement und Zusatzstoffe abhängig. Um die Matrix optimal aufzubauen, wurde deshalb der Einfluß der Granulometrie der Feinstoffe untersucht. Als Bestandteile des Zements wurden Hüttsand, Kalksteinmehl, Steinkohlenflugasche und als Zusatzstoffe Metakaolin, Silikastaub und Quarzmehl in die Untersuchungen einbezogen. Durch Erhöhung der Feinheit und Optimierung der Granulometrie der Feinstoffe, die nur durch die industrielle Herstellung im Zementwerk ausreichend zielsicher durch Abstimmung der Kornverteilungskurven erreicht werden kann, läßt sich das Festigkeitsbildungsvermögen der Matrix und damit die Festigkeit von Mörtel und Beton entscheidend beeinflussen.

Abstract

The matrix, the aggregate, and the bond between matrix and aggregate affect the strength and durability of the concrete. The fines matrix consists of cement, mixing water, the ultrafines in the aggregate, and possibly admixtures and additions. It is dependent not only on the w/c ratio but also on the granulometry and reactivity of the fines, namely cement and additions. The influence of the granulometry of the fines was therefore investigated in order to optimize the construction of the matrix. The investigations included blastfurnace slag, limestone meal and coal fly ash as constituents of the cement, and metakaolin, silica fume and quartz meal as additions. By increasing the fineness and optimizing the granulometry of the fines, which can only be achieved with sufficient dependability through industrial production in a cement works by coordinating the particle distribution curves, it is possible to exert a decisive influence on the strength-forming ability of the matrix and hence on the strength of the mortar and concrete.

1 Einleitung

Die Festigkeit und die Dauerhaftigkeit eines Betons werden von den Eigenschaften der Matrix bestehend aus Zement, Anmachwasser und gegebenenfalls Zusatzstoffen sowie Zusatzmitteln, von den Eigenschaften des Zuschlags und dem Verbund zwischen Zuschlag und Matrix bestimmt. Die Eigenschaften der Matrix sowie der Verbund zwischen Zuschlag und Matrix sind vom wirksamen Wasser-Zement-Wert sowie von der Reaktivität und der Kornform und Korngrößenverteilung, von Zement und Zusatzstoffen abhängig (Bild 1). Im Rahmen dieser Arbeit werden die Begriffe Kornform und Kornverteilung unter dem Begriff Granulometrie zusammengefaßt.

Für eine Optimierung der Matriceigenschaften sind neben dem Zement und seiner Zusammensetzung die Betonzusatzstoffe sowie ggf. der Mehlkornanteil des Zuschlags ($\varnothing < 125 \mu\text{m}$) zu berücksichtigen. Diese Stoffe werden im folgenden als Feinstoffe bezeichnet. Die Mengenanteile des Zements und die der verschiedenen Zusatzstoffe im Beton sowie der wirksame Wasser-Zement-Wert sind in den bestehenden Regelwerken in Abhängigkeit von den Festigkeits- und Dauerhaftigkeitsanforderungen in relativ engen Grenzen festgelegt. Die Mengenoptimierung erfolgt im Regel-

1 Introduction

The strength and durability of a concrete are determined by the properties of the matrix (consisting of cement, mixing water and possibly additions and admixtures), the properties of the aggregate, and the bond between aggregate and matrix. The properties of the matrix and of the bond between aggregate and matrix are dependent on the effective water/cement ratio and on the reactivity, particle shape and particle size distribution of the cement and additions (Figure 1). In this work the terms particle shape and particle size distribution are covered by the term granulometry.

To optimize the matrix properties it is necessary to take account not only of the cement and its composition but also of the concrete additions and, if applicable, the ultrafine fraction ($\varnothing < 125 \mu\text{m}$) of the aggregate. These materials are referred to below as fines. The percentages of the cement and of the various additions in the concrete as well as the effective water/cement ratio are laid down within relatively narrow limits in the existing codes to suit the strength and durability requirements. The quantities are normally optimized through performance tests. This concrete design does not give individual consideration to the granulometric properties of the fines

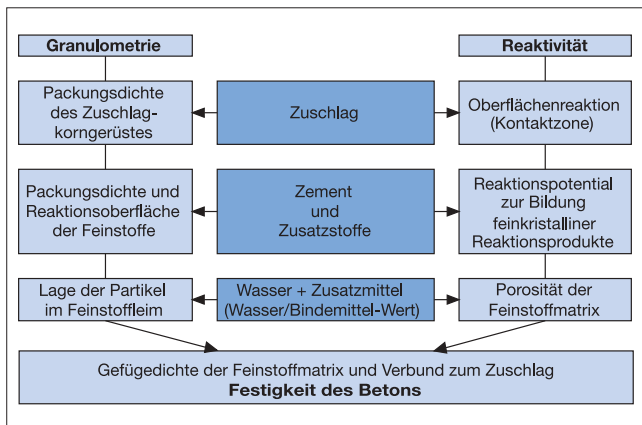


Bild 1: Stofflicher Einfluß auf die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung von Beton

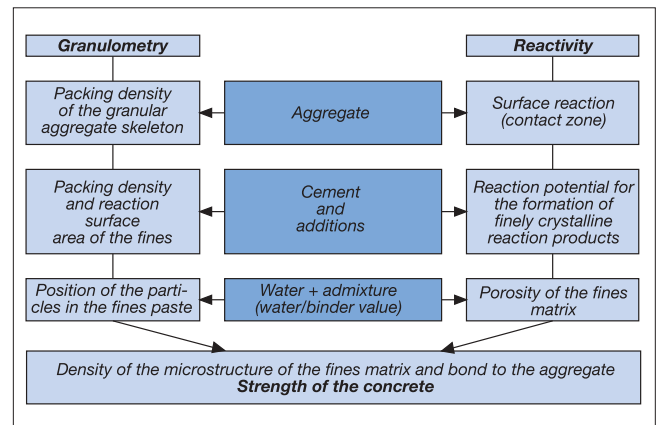


Figure 1: Material factors affecting the development of the microstructure and strength of concrete

fall über Eignungsprüfungen. Die granulometrischen Eigenschaften der Feinstoffe (Kornform und Korngrößenverteilung) bzw. die dadurch entstehenden Einflüsse auf die Betoneigenschaften werden bei diesem Betonentwurf nicht differenziert berücksichtigt.

Durch eine Abstimmung der Kornverteilung aller Feinstoffe kann deren Wirksamkeit im Zement und Beton – insbesondere bei Kombinationen mehrerer Feinstoffe – gezielt verbessert werden. Dafür ist die Erarbeitung systematischer Zusammenhänge zwischen der Granulometrie der Feinstoffe und ihrer Wirkung auf die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung des Betons erforderlich. Die folgenden Darstellungen sollen zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise der Feinstoffe beitragen.

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Wirkungsmechanismen der Feinstoffe

2.1.1 Allgemeines

Hinsichtlich ihrer Wirkung im Beton können die Feinstoffe in inerte und reaktive Stoffe unterteilt werden. Zu den nahezu inerten Stoffen werden Gesteinsmehle und der Mehlkornanteil des Zuschlags gerechnet. Diese Stoffe haben im wesentlichen nur eine physikalische Füllerwirkung, d.h. sie füllen die zwischen den größeren Partikeln verbleibenden Hohlräume in Abhängigkeit von ihrer Granulometrie aus [1, 2, 3]. Darüber hinaus wird bei inerten Feinstoffen sehr hoher Feinheit eine Beschleunigung der Anfangshydratation des Zements infolge zusätzlicher Reaktionskeime [4] beobachtet, die dem Füllereffekt zugeordnet wird. Zemente und im geringen Maße auch reaktive Betonzusatzstoffe liefern zusätzlich zur physikalischen Füllerwirkung durch ihre chemisch-mineralogische Reaktivität selbst gefüge- und festigkeitsbildende Reaktionsprodukte. Diese durchdringen im Verlauf der Hydratation die wassergefüllten Hohlräume zwischen den Feststoffpartikeln, binden das Wasser teilweise in ihre Hydratationsprodukte chemisch ein und vermindern damit die Porosität der Feinstoffmatrix [5, 6] und ggf. der Zuschlagrandzone [7, 8, 9].

2.1.2 Füllereffekt und Packungsdichte der Feinstoffe

Die Packungsdichte bzw. der Hohlraumgehalt der Feinstoffsieblinie wird von der Kornverteilung aller Feinstoffpartikel bestimmt. Die meisten Feinstoffe sind aufgrund ihres Herstellungs- bzw. Entstehungsprozesses stetig verteilt. Mischungen aus mehreren Feinstoffen unterschiedlicher Partikelverteilung können auch unstetig verteilt sein. Dabei hat sich gezeigt, daß der Hohlraumgehalt insbesondere durch die Mischung von Feinstoffen deutlich unterschiedlicher Kornverteilung verringert werden kann [3]. Durch die Zugabe gut dispergierter hochfeiner Bestandteile im Zement oder Beton, im folgenden als Feinstoffe bezeichnet, kann neben einer dichteren Packung der Feinstoffschüttung selbst auch der Hohlraumgehalt im unmittelbaren Bereich der Zuschlagrandzone vermindert werden [10]. Zugemischte Feinstoffe liegen nicht immer in dem erforderlichen gut dispergierten Zustand vor. Bei der experimentellen Packungsdichtebestimmung zeigen

(particle shape and particle size distribution) and the resulting effects on the concrete properties.

By harmonizing the particle distributions of all the fines it is possible to make carefully directed improvements in their effectiveness in the cement and concrete – especially with combinations of several fines. To achieve this it is necessary to work out systematic relationships between the granulometry of the fines and their effects on the development of the microstructure and strength of the concrete. The following descriptions are intended to contribute to a better understanding of the action of the fines.

2 Current understanding

2.1 Action mechanism of the fines

2.1.1 General

The fines can be divided into inert and reactive substances in respect of their effect in the concrete. The virtually inert substances include stone meal and the ultrafine fraction of the aggregate. Essentially, these substances have only a physical filler action, i.e. they fill up the void spaces which, depending on their granulometry, remain between the coarser particles [1, 2, 3]. An acceleration of the initial hydration of the cement which is associated with the filler effect is also observed with inert fines of very great fineness as a result of additional reaction nuclei [4]. In addition to the physical filler action the cements, and to a small extent also the reactive concrete additions, provide microstructure- and strength-forming reaction products through their chemical and mineralogical reactivity. During the hydration these penetrate into the water-filled voids between the solid particles, combine some of the water chemically in their hydration products, and in this way reduce the porosity of the fines matrix [5, 6] and possibly of the aggregate surface zone [7, 8, 9].

2.1.2 Filler effect and packing density of the fines

The packing density and voids content of the fines grading curve is determined by the particle size distribution of all the fine particles. Because of the processes involved in their production or development the majority of fines have continuous distributions, but mixes of several fines with different particle size distributions can also have discontinuous distributions. In particular, it has been found that the voids content can be reduced by mixing fines with significantly different particle distributions [3]. By the addition of well dispersed, very fine, constituents, referred to below as ultrafines, to the cement or concrete it is possible not only to achieve a denser packing of the fine particulate material itself, but also to reduce the voids content in the immediate vicinity of the aggregate surface zone [10]. Added ultrafines are not always available in the requisite well dispersed state. In the experimental determination of packing density they often exhibited poor compactability. The reasons for this are inter-particle forces which prevent the ultrafine particles from lying close together both in the dry state and in a water-ultrafines suspension [37].

sie häufig eine schlechte Verdichtbarkeit. Ursache dafür sind zwischenpartikuläre Kräfte, die eine dichte Zusammenlagerung der Feinststoffpartikel sowohl im trockenen Zustand als auch in einer Wasser-Feinststoff-Suspension behindern [37].

2.1.3 Chemisch-mineralogische Wirkung der Feinstoffe

Für die Bewertung der Reaktivität sind die chemische und mineralogische Zusammensetzung zu berücksichtigen. Ausgehend von der chemischen Zusammensetzung und mineralogischen Beschaffenheit können für latent-hydraulische oder pozzolanische Zementbestandteile sowie für pozzolanische Betonzusatzstoffe Aussagen zu den möglichen chemischen Reaktionen getroffen werden. Zu den Reaktionsmechanismen der verschiedenen Feinstoffarten liegen umfangreiche Untersuchungen vor, die in der Literatur ausführlich beschrieben sind (siehe u.a. [5, 6, 11, 12, 13]). Aus baupraktischer Sicht interessiert die Gefügedichte der Feinststoffmatrix. Im folgenden wird deshalb der Einfluß der verschiedenen Feinstoffarten auf die Ausbildung der Gefügestruktur der Feinststoffmatrix näher erläutert:

Bei der **hydraulischen** Reaktion des Portlandzements (Hydratation) werden wasserfreie Klinkerphasen in komplexe Hydrate umgewandelt. Die Hydratationsprodukte besitzen nur noch $1/1000$ der mittleren Korngröße der Zementpartikel und liegen somit, wie die dazwischen verbleibenden Gelporen, im Nanometerbereich. Bei vollständiger Reaktion werden in den Hydratationsprodukten rd. 28 % des Zementgewichts an Wasser chemisch und zusätzlich in den Gelporen rd. 12 % adsorptiv fest eingebunden. Die bei höheren w/z-Werten darüber hinausgehende Wassermenge verbleibt ungebunden im Zementstein und führt zur Ausbildung eines kapillaren Porensystems mit Porengrößen zwischen rd. 0,10 µm und 100 µm. Sind zusätzlich zum Portlandzementklinker weitere reaktive Feinstoffe vorhanden, die selbst festigkeitsbildende Hydrate bilden, d.h. Wasser chemisch binden, so tragen diese Stoffe zu einer weiteren Verminderung der Kapillarporosität und somit zu einer Gefügeverdichtung bei.

Verschiedenen Untersuchungen (u.a. [11, 14]) kann entnommen werden, daß Betone mit Hochofenzementen, die neben dem Portlandzementklinker als weiteren Hauptbestandteil **latent-hydraulischen** Hüttensand enthalten, eine gegenüber PZ-Betonen feinere Porenstruktur mit einem geringeren Anteil größerer Kapillarporen besitzen. Sie sind deshalb bei gleicher Zusammensetzung im allgemeinen dichter als PZ-Betone. Eine Ursache dafür ist der geringere Gehalt an groben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen im Matrixgefüge und in der Zuschlagrandzone dieser Betone.

Auch bei der Verwendung von Steinkohlenflugaschen als **pozzolanischem** Zementbestandteil bzw. Betonzusatzstoff wurde infolge der pozzolanischen Reaktion eine Verschiebung der Porenstruktur in den Bereich feinerer Poren beobachtet [12]. Als Ursache für diese Gefügeverdichtung wird eine Reaktion der groben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle zu feinkristallinen CSH-Phasen angesehen. Betone mit sehr feinen Pozzolanen, wie z.B. Silicastaub, besitzen gegenüber herkömmlichen Betonen eine deutlich höhere Dichtigkeit. Dies ist insbesondere auf eine erhebliche Verbesserung der Zuschlagrandzone zurückzuführen [8, 9]. Bei normalen Betonen liegt im Bereich der Zuschlagrandzone eine erhöhte Konzentration von gut kristallisierten und gleichmäßig zur Zuschlagoberfläche ausgerichteten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen und Ettringitnadeln vor, wodurch die Porosität gegenüber der umgebenden Matrix erhöht ist. Mit gegenüber dem Zement wesentlich feineren Pozzolanen wird von vornherein eine dichtere Packung der Partikel an der Zuschlagoberfläche erreicht, wodurch eine pozzolanische Reaktion in dieser Zone, d.h. die Bildung dichter CSH-Phasen begünstigt wird.

2.2 Einfluß der Feinstoffe auf die Festigkeitsentwicklung von Mörtel und Beton

2.2.1 Einfluß der Zemente

Dem Einfluß der Granulometrie und der Reaktivität der Zementbestandteile auf die Festigkeit von Mörtel und Beton wurde in mehreren Untersuchungen nachgegangen [15 bis 21]. Die Festigkeitsentwicklung von Mörteln und Betonen nimmt – bei gegebenem Klinkergehalt – in erster Linie mit steigender Feinheit des

2.1.3 Chemico-mineralogical action of the fines

The chemical and mineralogical compositions have to be taken into account for assessing the reactivity. Information about the possible chemical reactions for latent-hydraulic or pozzolanic cement constituents and for pozzolanic concrete additions can be obtained from the chemical composition and mineralogical constitution. There have been extensive investigations, which are described in detail in the literature (see among others [5, 6, 11, 12, 13]), into the reaction mechanisms of the different types of fines. The density of the microstructure of the fines matrix is of interest from the practical construction point of view. The influence of the different types of fines on the formation of the microstructure of the fines matrix will therefore be described in detail below.

During the **hydraulic** reaction of Portland cement (hydration) the water-free clinker phases are converted into complex hydrates. The hydration products have only $1/1000$ of the average particle size of the cement particles, which means that they lie in the nanometre range, like the gel pores left between them. With complete reaction about 28% of the cement weight of water is chemically combined in the hydration products, and in addition about 12% is fixed adsorptively in the gel pores. At higher w/c values the quantity of water which is surplus to this requirement remains uncombined in the hardened cement paste and leads to the formation of a capillary pore system with pore sizes between about 0.1 µm and 100 µm. If, in addition to the Portland cement clinker, other reactive fines are also present which themselves form strength-forming hydrates, i.e. which combine water chemically, then these substances contribute to a further reduction of capillary porosity and hence to a densification of the microstructure.

It can be deduced from various investigations (among others [11, 14]) that concretes made with blastfurnace cements which, in addition to the Portland cement clinker, contain **latent-hydraulic** blastfurnace slag as another main constituent have a finer pore structure than Portland cement concretes, with a lower proportion of fairly coarse capillary pores. For the same composition they are therefore generally denser than Portland cement concretes. One reason for this is the lower content of coarse $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals in the matrix microstructure and aggregate surface zones of these concretes.

Displacement of the pore structure towards finer pores as a result of the **pozzolan** reaction is also observed when coal fly ash is used as a pozzolan cement constituent or concrete addition [12]. Reaction of the coarse $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals to form microcrystalline CSH phases is regarded as a cause of this densification of the microstructure. Concretes with very fine pozzolans, such as silica fume, have a significantly higher impermeability than conventional concretes. This is attributed in particular to a considerable improvement of the aggregate surface zone [8,9]. With normal concretes there is an increased concentration in the aggregate surface zone of well crystallized $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals and ettringite needles aligned uniformly towards the aggregate surface, which raises the porosity when compared with the surrounding matrix. Pozzolans which are substantially finer than the cement achieve a denser packing of the particles at the aggregate surface from the outset, which favours a pozzolan reaction in this zone, i.e. the formation of denser CSH phases.

2.2 Influence of the fines on the strength development of mortar and concrete

2.2.1 Influence of the cements

Several investigations [15 to 21] have examined the influence of the granulometry and reactivity of cement constituents on the strength of mortar and concrete. For a given clinker content the strength development of mortars and concretes increases primarily with increasing fineness of the cement clinker. For the same fineness the mortar strength of older mortar increases more strongly with a narrow particle size distribution than with a wide particle distribution [18]. In concrete this effect can only be detected at low water/cement ratios (≤ 0.45) [17]. The strength is hardly affected by the fineness of inert cement constituents (limestone) [21]. On the other hand, the strength contribution from latent-hydraulic (blastfurnace slag) and pozzolan (trass, fly ash) cement constituents increases

Zementklinkers zu. Bei gleicher Feinheit nimmt die Mörtelfestigkeit in höherem Alter bei enger Kornverteilung stärker zu als bei breiter Kornverteilung [18]. Bei Beton ist dieser Effekt nur bei kleinen Wasser-Zement-Werten ($\leq 0,45$) [17] feststellbar. Von der Feinheit inerten Zementbestandteile (Kalkstein) wird die Festigkeit kaum beeinflusst [21]. Der Festigkeitsbeitrag der latentlydraulischen (Hüttensand) und puzzolanischen Zementbestandteile (Traß, Flugasche) steigt dagegen bei gleicher stofflicher Zusammensetzung mit zunehmender Feinheit an [19, 20]. Bei gemeinsamer Vermahlung der Hauptbestandteile des Zements reichert sich die leichter mahlbare Komponente in den feineren Fraktionen an und besitzt dementsprechend eine größere Verteilungsbreite und eine größere Feinheit [22]. Bei Hochofenzementen ist deshalb die Feinheit des Klinkers in der Regel etwas höher als die des schwerer mahlbaren Hüttensands, während Kalksteinmehl und Traß bei Portlandkompositzementen aufgrund ihrer leichteren Mahlbarkeit eine höhere Feinheit als der Zementklinker besitzen [23]. Die Frühfestigkeit wird bei Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen in erster Linie von der Feinheit des Klinkers bestimmt [23]. Bei Hochofenzementen wurde jedoch auch durch weitere Aufmahlung des Hüttensandes eine Verbesserung der Frühfestigkeit an Mörteln und Betonen nachgewiesen [24].

2.2.2 Einfluß der Betonzusatzstoffe

Der Einfluß der Granulometrie und der Reaktivität von Betonzusatzstoffen auf die Festigkeit von Mörtel und Beton wird im folgenden für verschiedene, im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Feinstoffarten, getrennt betrachtet:

Von **Gesteinsmehlen** normaler Feinheit wird die Festigkeit kaum beeinflusst. Sie haben keinen gefügebildenden Einfluß, und liefern auch bei hoher Feinheit keinen nennenswerten Festigkeitsbeitrag im Beton [21, 25, 26].

In verschiedenen Untersuchungen zur Wirksamkeit von **Steinkohlenflugaschen** wurde übereinstimmend festgestellt, daß die Feinheit den Haupteinflußfaktor für die Wirksamkeit und somit für den Festigkeitsbeitrag darstellt [28, 29, 30]. Mit zunehmender Feinheit nimmt der Festigkeitsbeitrag der Flugaschen zu. Neben der Feinheit trägt die Puzzolanität der Flugaschen im höheren Alter, d.h. ab 28 oder 56 Tagen, zur Festigkeitsbildung bei [30]. Die Füllerwirkung ist um so größer, je weiter sich die Feinheiten von Flugasche und Zement unterscheiden [29]. Unabhängig von der Charakteristik der Kornverteilung wird der Festigkeitsbeitrag der Flugaschen entscheidend vom Anteil der feinen Partikel $\leq 10 \mu\text{m}$ bestimmt [28]. Die höchsten Festigkeiten an Mörteln und Betonen wurden bei Verwendung gemahlener Flugaschen ermittelt, wobei sich Zugabemengen von rd. 30 M.-% bis 45 M.-%, bezogen auf den Zement, als optimal erwiesen. Als Ursache für die hohe Wirksamkeit gemahlener Flugaschen wird die bessere chemische Reaktionsfähigkeit dieser Partikel genannt [29].

Das **Metakaolin** als hochreaktives Puzzolan besitzt eine wesentlich höhere Feinheit als übliche Betonzusatzstoffe. Bei Zugabemengen von 10 M.-% bis 20 M.-% und Wasser-Zement-Werten $\leq 0,50$ wurde eine deutliche Festigkeitssteigerung, insbesondere der Frühfestigkeiten bis zu 7 Tagen, ermittelt [32]. Die schnellere Festigkeitsentwicklung ist neben der Füllerwirkung auf die sehr rasch ablaufende puzzolanische Reaktion dieses Feinstoffs zurückzuführen, die sich u.a. auch in einer gegenüber reinen Zementbetonen erhöhten Temperaturentwicklung während der ersten Tage äußert [31]. Zusätzlich zur Gefügeverdichtung trägt auch die Verbesserung des Verbunds zwischen Zuschlag und umgebender Feinstoffmatrix zur Festigkeitssteigerung bei [8].

Die Wirksamkeit von **Silicastaub** beruht neben dem „Mikrofüllereffekt“ vor allem auf der sehr schnellen und vollständigen puzzolanischen Reaktion des hochreaktiven Silicastaubs, wie vergleichende Untersuchungen mit inerten Mikrofüllern zeigen [33]. Beide Mechanismen führen infolge einer dichteren und festeren Matrix sowie einer Verbesserung des Verbunds zwischen Zuschlag und Matrix zu einer Festigkeitssteigerung. Die granulometrischen Eigenschaften der üblicherweise als Betonzusatzstoff verwendeten Silicastaube („Microsilica“) unterscheiden sich nur wenig, die Feinheit ist rund 100mal höher als die des Zements. Deutliche

with increasing fineness for the same material composition [19, 20]. When the main constituents of the cement are interground the more easily grindable components become concentrated in the finer fractions and therefore have a greater distribution width and a greater fineness [22]. With blastfurnace cements the fineness of the clinker is therefore as a rule somewhat greater than that of the blastfurnace slag which is harder to grind, while the limestone meal and trass in Portland composite cements have a greater fineness than the cement clinker because they are easier to grind [23]. In cements with several main constituents the early strength is determined primarily by the fineness of the clinker [23]. With blastfurnace cements, however, the early strength of mortars and concretes was also improved by further grinding of the blastfurnace slag [24].

2.2.2 Influence of the concrete additions

The influence of the granulometry and reactivity of concrete additions on the strength of mortar and concrete is considered separately below for the different types of fines investigated during this work:

The strength is hardly affected by stone meal of normal fineness. It has no influence on the formation of the microstructure and even when very fine makes no appreciable contribution to the strength of the concrete [21, 25, 26].

Various investigations into the effectiveness of coal fly ash have agreed in establishing that the fineness represents the main influencing factor for the effectiveness and hence for the strength contribution [28, 29, 30]. The strength contribution of fly ash increases with increasing fineness. In addition to its fineness the pozzolanicity of the fly ash contributes to strength formation at greater ages, i.e. from 28 or 56 days [30]. The filler effect is greater the wider the difference in fineness between the fly ash and cement [29]. Regardless of the characteristics of the particle distribution the strength contribution of the fly ash is determined crucially by the proportion of fine particles $\leq 10 \mu\text{m}$ [28]. The greatest strengths in mortars and concretes were measured when using ground fly ash, in which the optimum level of addition proved to be about 30 to 45 % by mass relative to the cement. The better chemical reactivity of these particles is given as the cause for the great effectiveness of ground fly ash [29].

Metakaolin is a highly reactive pozzolan and has a substantially greater fineness than normal concrete additions. A significant increase in strength, in particular the early strength up to 7 days, was measured at additions of 10 to 20 % by mass and water/cement ratios ≤ 0.50 [32]. The more rapid strength development is attributable not only to the filler action but also to the pozzolanic reaction of these fines which takes place very rapidly. Among other things, this is apparent in the increased temperature development during the first few days when compared to pure cement concretes [31]. In addition to densification of the microstructure the improvement in the bond between aggregate and surrounding fines matrix also contributes to raising the strength [8].

The effectiveness of **silica fume** is based, alongside the “microfiller effect”, mainly on the very rapid and complete pozzolanic reaction of the highly reactive silica fume, as has been shown by comparative investigations with inert microfillers [33]. As a result of a denser and stronger matrix and an improvement in the bond between aggregate and matrix both mechanisms lead to an increase in strength. There is little difference in the granulometric properties of the silica fumes normally used as concrete additions (microsilica), the fineness is about 100-times higher than that of the cement. Significant increases in strength can be achieved with additions of 5 to 25 % by mass [34, 35]. A further increase in the fineness of the silica fume (“nanosilica“) has so far only been investigated at small additions of up to 5 % by mass. In spite of the extremely great fineness only a slight increase in strength was found compared with the normal silica [36].

3 Development of the strength and microstructure of mortar and concrete

3.1 Mix composition

When the concrete is mixed the reactive and inert fines (cement, additions and ultrafine fraction of the aggregate) form a paste with

Festigkeitssteigerungen können bei Zugabe von 5 M.-% bis 25 M.-% erreicht werden [34, 35]. Eine weitere Erhöhung der Feinheit des Silicastaubs („Nanosilica“) wurde bislang nur bei kleinen Zugabemengen bis 5 M.-% untersucht. Dabei konnte trotz der extrem hohen Feinheit nur ein geringer Festigkeitszuwachs gegenüber dem normalen Silica ermittelt werden [36].

3 Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton

3.1 Mischungszusammensetzung

Beim Mischen des Betons bilden reaktive und inerte Feinstoffe (Zement, Zusatzstoffe und Mehlkornanteil des Zuschlags) mit dem Anmachwasser einen Leim, der die größeren Zuschlagkörner umhüllt und in einem gefügedichten Beton auch die Zwickelräume zwischen den Zuschlagkörnern vollständig ausfüllt. Infolge der Hydratation der reaktiven Leimkomponenten erhärtet der Leim, so daß die in die entstandene Matrix eingebetteten Zuschlagkörner fest miteinander verbunden werden. Die Festigkeit des so entstandenen Betons wird demnach im wesentlichen vom Stoffraumanteil und von den Eigenschaften der Matrix (des Zementsteins), von den Eigenschaften des Zuschlags und vom Verbund zwischen Matrix und Zuschlag bestimmt. Der Stoffraumanteil und die Eigenschaften der Matrix werden durch die Menge und die Zusammensetzung des Leims vorgegeben. Um die Einflüsse der Leimmenge auszuschließen, wurde in diesen Untersuchungen sowohl die Zuschlagsieblinie als auch das Zuschlag- und Leimvolumen der Mörtel bzw. Betone konstant gehalten. Dabei wurde von einer Referenzmischung mit einem Feinstoffanteil von 100 Vol.-% Portlandzement und einem w/z-Wert von 0,45 ausgegangen. Für die Beurteilung der Feinstoffwirkung wurde ein Volumenteil von 25 % des Portlandzements durch die zu beurteilenden Feinstoffe ersetzt. Durch Vergleich mit der Referenzmischung konnte dadurch sowohl die Wirksamkeit in bezug auf den Referenzzement als auch – durch Vergleich der verschiedenen Feinstoffmischungen untereinander – Unterschiede in der Wirksamkeit der verschiedenen Feinstoffe abgeschätzt werden. In Bild 2 ist beispielhaft in einem Systembild dargestellt, wie sich die Wirksamkeit eines Feinstoffs f1 mit einer gewissen Reaktivität, z.B. Flugasche, sowie die eines nahezu inerten Feinstoffs f2, z.B. Kalksteinmehl, auf die Festigkeitsentwicklung gegenüber der Referenzmischung darstellt.

Für die Druckfestigkeitsuntersuchungen wurden die Mörtelprismen 1 Tag abgedeckt in Formen und anschließend bis zur Prüfung unter Wasser, die 15-cm-Betonwürfel 1 Tag in Formen, 6 Tage unter Wasser und anschließend bis zur Prüfung im Klimaraum 20 °C/65 % r.L. gelagert.

Um den Einfluß der unterschiedlichen Zuschlagoberflächen zwischen Mörteln und Betonen möglichst klein zu halten, wurden die

the mixing water which surrounds the coarser aggregate grains and, in a concrete with a dense microstructure, also completely fills the interstitial spaces between the aggregate grains. The paste hardens as a result of the hydration of the reactive paste components so that the aggregate grains embedded in the resulting matrix are joined rigidly to one another. The strength of the resulting concrete is therefore determined essentially by the percentage of components by volume and by the properties of the matrix (the hardened cement paste), by the properties of the aggregate, and by the bond between matrix and aggregate. The percentage of components by volume and the properties of the matrix are predetermined by the quantity and composition of the paste. Both the aggregate grading curve and the volumes of aggregate and paste in the mortars or concretes were kept constant in these investigations in order to eliminate the influence of the quantity of paste. The starting point was a reference mix with a fines fraction of 100 vol. % Portland cement and a w/c ratio of 0.45. For assessing the action of fines 25 vol. % of the Portland cement was replaced by the fines to be assessed. This meant that by comparison with the reference mix it is possible to assess both the effectiveness with reference to the reference cement and also – by comparison of the different fines mixtures with one another – differences in the effectiveness of the different fines. In a system diagram Figure 2 shows an example of how a fines f1 with a certain reactivity, e.g. fly ash, and a virtually inert fines f2, e.g. limestone meal, affect the strength development when compared with the reference mix.

For the compressive strength tests the mortar prisms were stored for one day in covered moulds and then underwater until testing, and the 15 cm concrete tubes were stored for one day in moulds, 6 days underwater and then in a 20 °C/65 % r.h. climatic chamber until testing.

In order to keep the influence of the difference in aggregate surface area between mortars and concretes as small as possible the concretes and mortars were made up so that the aggregates were surrounded with a “paste layer of the same thickness”. At the same paste layer thickness and the same water/cement ratio the mortar with a maximum aggregate size of 4 mm had a paste content of 370 l/m³ and the concrete with a maximum aggregate size of 16 mm had a paste content of 300 l/m³. The cement content of the reference mixes was therefore 480 kg/m³ for the mortars and 390 kg/m³ for the concretes. The volumetric proportion of the fines matrix formed in the mortar after hardening is therefore higher than in concrete so that in spite of the equal paste layer thickness the fines can have a greater effect in the mortar than in the concrete. Because of the greater specific surface area of the mortar aggregate this is also true for the effect in the aggregate surface zone.

The particle size distribution was fitted to the RRSB distribution function as part of this investigation to enable a direct compari-

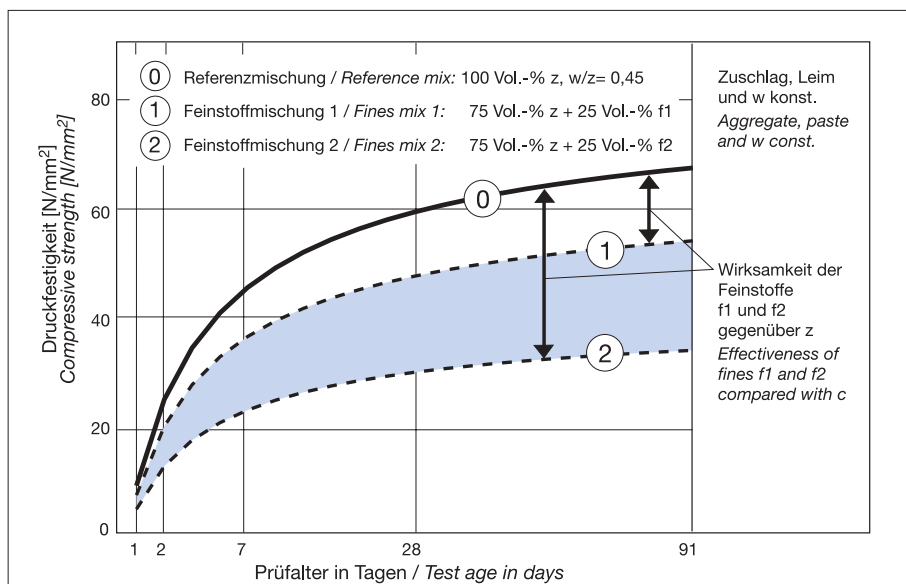


Bild 2: Systembild, Wirksamkeit von Feinstoffen f1 reaktiv und f2 inert in bezug auf die Referenzmischung sowie Vergleich unterschiedlicher Feinstoffwirkung
Figure 2: System diagram, effectiveness of fines f1 and f2 relative to the reference mix and comparison of the differing action of the fines

Betone und Mörtel so zusammengesetzt, daß die Zuschläge mit einer „Leimschicht der gleichen Dicke“ umhüllt waren. Bei gleicher Leimschichtdicke und gleichem Wasser-Zement-Wert ergab sich für den Mörtel mit 4 mm Größtkorn ein Leimgehalt von 370 l/m³, für den Beton mit 16 mm Größtkorn von 300 l/m³. Der Zementgehalt der Referenzmischungen betrug somit bei den Mörteln 480 kg/m³ und bei den Betonen 390 kg/m³. Analog dazu ist der Volumenanteil der nach der Erhärtung gebildeten Feinstoffmatrix im Mörtel höher als im Beton, so daß sich die Wirkungen der Feinstoffe im Mörtel trotz gleicher Leimschichtdicke stärker als im Beton auswirken können. Dies gilt, wegen der größeren spezifischen Oberfläche des Mörtelzuschlags, auch für die Wirkung in der Zuschlagrandzone.

Um einen direkten Vergleich aller Feinstoffe zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Untersuchung eine Anpassung der Kornverteilung an die RRSB-Verteilungsfunktion vorgenommen, [37]. Somit wird die Feinheit aller untersuchten Feinstoffe durch zwei Parameter der RRSB-Funktion beschrieben: Der Lageparameter x' ist die Korngröße x bei einer Massenverteilungssumme von 63,2 % und charakterisiert damit die Feinheit des Partikelkollektivs. Die Breite der Kornverteilung wird durch das Steigungsmaß n (Streuungsparameter) beschrieben. Es ist um so größer, je enger die Verteilungsbreite der Korngrößenverteilung ist.

3.2 Einfluß der Granulometrie inerter Feinstoffe

Ausgehend von dem durch die Referenzmischung vorgegebenen konstanten Leimvolumen wurde der Feststoffanteil des Leims zu 75 Vol.-% aus einem Portlandzement CEM I 32,5 R und zu 25 Vol.-% durch Kalksteinmehle unterschiedlicher Verteilungsbreite ($n = 0,81$ bis 1,04) zusammengesetzt. Der w/z-Wert betrug dadurch 0,60. Alle Kalksteinmehle besaßen etwa die gleiche Feinheit (spezifische Oberfläche $S_{m, Blaine}$ rd. 4800 cm²/g). Die Festigkeitsentwicklung der Mörtel und Betone in Abhängigkeit vom Steigungsmaß n der Kalksteinmehle ist in den Bildern 3 (a) und (b) dargestellt.

Bei den Mörteln (Bild 3 [a]) war im Alter von 28 und 90 Tagen eine geringfügige, baupraktisch nicht signifikante Festigkeitsabnahme mit enger werdender Kornverteilungsbreite (steigendem Anstieg n) des Kalksteinmehls zu beobachten, beim Beton (Bild 3 [b]) hingegen nur in jungem Alter von 2 und 7 Tagen. Diese Tendenz entspricht dem erwarteten physikalischen Einfluß, da sich der durch die Wasserfilmdicke gekennzeichnete Abstand der Partikel und somit die Gefügedichte der Matrix mit enger werdender Verteilungsbreite des Kalksteinmehls geringfügig erhöht. Insgesamt

son to be made of all fines [37]. The fineness of all fines investigated is described by two parameters of the RRSB function: the position parameter x' is the particle size x at a cumulative mass distribution of 63.2%, and therefore characterizes the fineness of the particle population. The width of the particle size distribution is described by the slope n (parameter of variation). It is larger the narrower the width of the particle size distribution.

3.2 Influence of the granulometry of inert fines

Starting from the constant paste volume defined by the reference mix the fines fraction of the paste was made up of 75 vol. % of a CEM I 32.5 R Portland cement and 25 vol. % limestone meals with different widths of distribution ($n = 0.81$ to 1.04). The w/c value was 0.60. All the limestone meals had approximately the same fineness (specific surface area $S_{m, Blaine}$ of about 4800 cm²/g). The strength development of the mortars and concretes is shown in Figures 3 (a) and (b) as a function of the slope n of the limestone meals.

With the mortars (Figure 3 (a)) a slight decrease in strength, which has no practical significance from the construction point of view, was observed at 28 and 90 days as the width of the particle size distribution of the limestone meal became narrower (increasing slope n), while with concrete (Figure 3 (b)) this only occurred in the young material at 2 and 7 days. This trend corresponds to the expected physical effect as the distance between the particles, characterized by the water film thickness, and hence the microstructural density of the matrix is increased slightly as the width of distribution of the limestone meal becomes narrower. However, as a whole, the strength differences were so small that they lay within the range of variation of the test.

3.2.1 Influence of fineness

For this investigation the fines fraction of the fines paste was again made up of 75 vol. % of CEM I 32.5 R Portland cement and 25 vol. % limestone meals, but of different finenesses (Blaine specific surface area 4730 to 10430 cm²/g). The w/c ratio was again 0.60. All the limestone meals had about the same width of distribution (slope n about 1.00). The strength development of the mortars and concretes is shown in Figures 4 (a) and (b) as a function of the specific surface area $S_{m, Blaine}$ of the limestone meals.

No influence of the fineness could be detected initially with the mortars shown in Figure 4 (a) which were produced without using

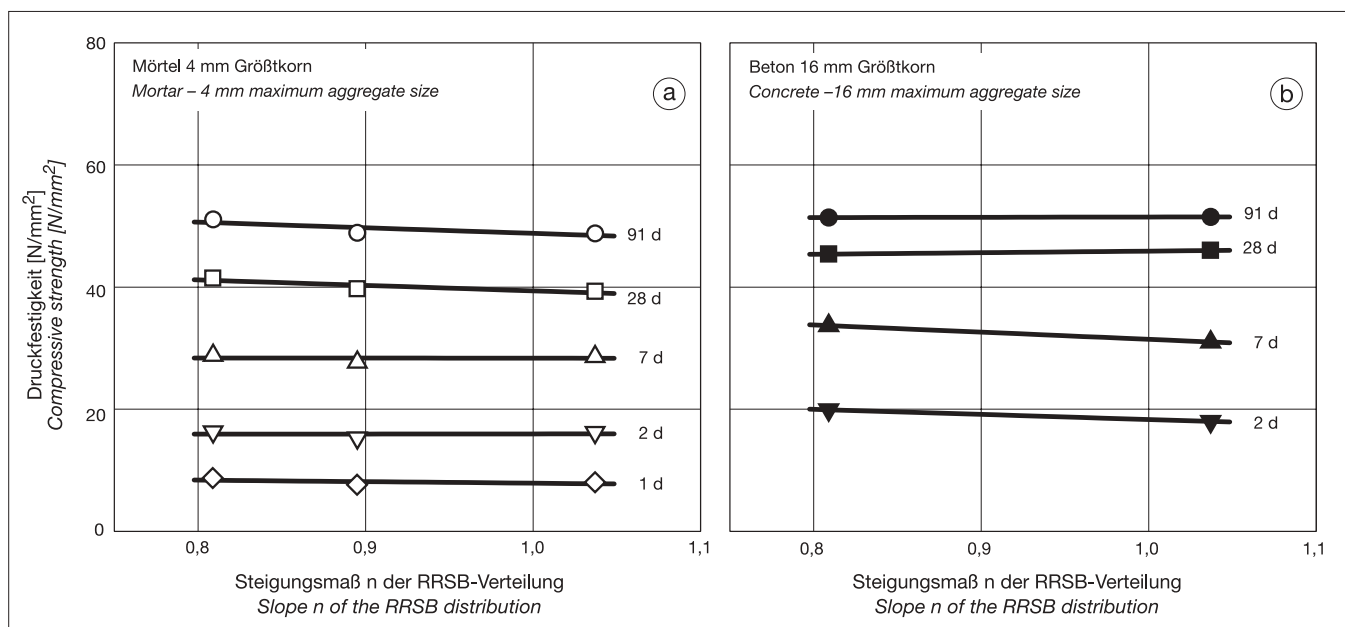


Bild 3: Einfluß der Verteilungsbreite (Anstieg n) von Kalksteinmehlen auf die Festigkeitsentwicklung; (a) Mörtel (Leimgehalt = 370 l/m³, $z = 360$ kg/m³, $f_{Kalkst.} = 105$ kg/m³, $w/z = 0,60$); (b) Beton (Leimgehalt = 300 l/m³, $z = 292,5$ kg/m³, $f_{Kalkst.} = 85$ kg/m³, $w/z = 0,60$)
 Figure 3: Influence of the width of distribution (slope n) of limestone meals on the strength development of; (a) mortar (paste content = 370 l/m³, $c = 360$ kg/m³, $f_{limest.} = 105$ kg/m³, $w/c = 60$) and of; (b) concrete (paste content = 300 l/m³, $c = 292,5$ kg/m³, $f_{limest.} = 85$ kg/m³, $w/c = 60$)

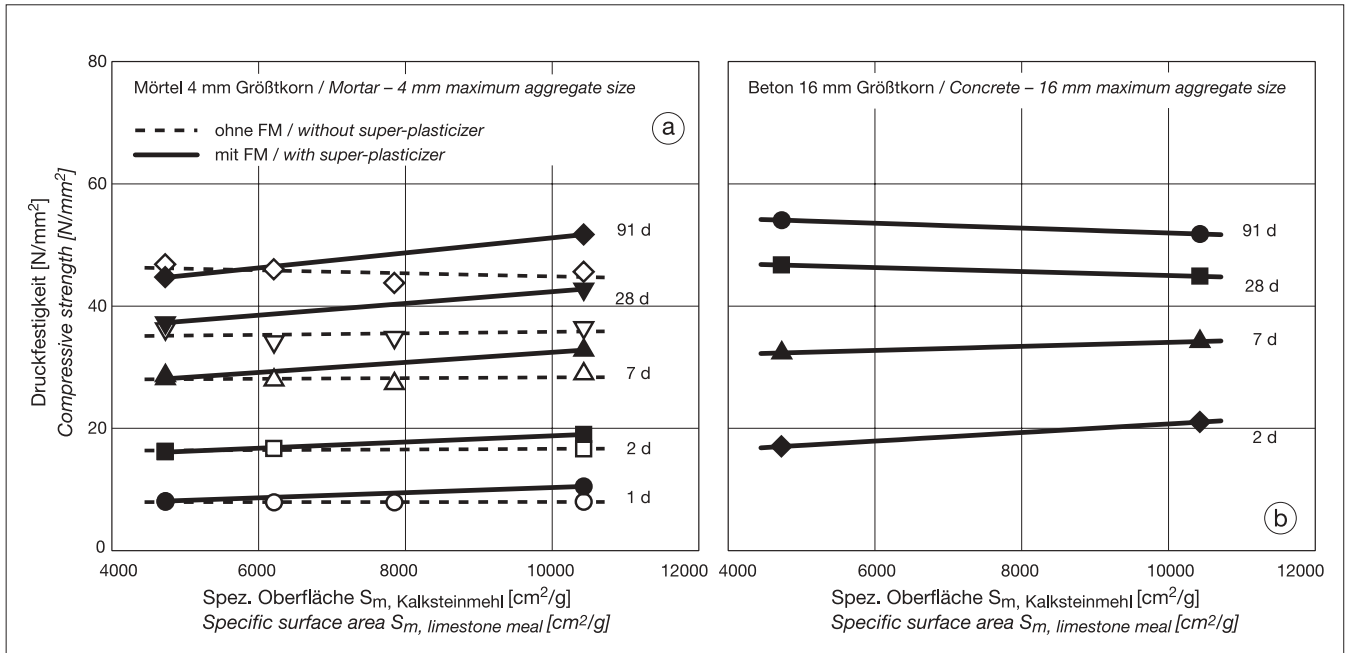


Bild 4: Einfluß der Feinheit von Kalksteinmehlen auf die Festigkeitsentwicklung; (a) Mörtel (Leimgehalt = 370 l/m³, z = 360 kg/m³, f_{Kalkst.} = 105 kg/m³, w/z = 0,60); (b) Beton (Leimgehalt = 300 l/m³, z = 292,5 kg/m³, f_{Kalkst.} = 85 kg/m³, w/z = 0,60)
Figure 4: Influence of the fineness of limestone meals on the strength development of; (a) mortar (paste content = 370 l/m³, c = 360 kg/m³, f_{limest.} = 105 kg/m³, w/c = 60) and of; (b) concrete (paste content = 300 l/m³, c = 292,5 kg/m³, f_{limest.} = 85 kg/m³, w/c = 60)

waren die Festigkeitsunterschiede jedoch so gering, daß sie im Rahmen der Prüfstreuung lagen.

3.2.1 Einfluß der Feinheit

Auch für diese Untersuchung wurde der Feststoffanteil des Feinstoffteils wiederum zu 75 Vol.-% aus einem Portlandzement CEM I 32,5 R und zu 25 Vol.-% durch Kalksteinmehle jedoch unterschiedlicher Feinheit (spezifische Oberfläche nach Blaine 4 730 cm²/g bis 10 430 cm²/g) zusammengesetzt. Der w/z-Wert betrug dadurch wiederum 0,60. Alle Kalksteinmehle besaßen etwa die gleiche Verteilungsbreite (Steigungsmaß n rd. 1,0). Die Festigkeitsentwicklung der Mörtel und Betone in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche $S_{m, Blaine}$ der Kalksteinmehle ist in den Bildern 4 (a) und (b) dargestellt.

Bei den Mörteln gemäß Bild 4 (a), die ohne Verwendung eines Fließmittels hergestellt wurden, war zunächst kein Einfluß der Feinheit zu erkennen. Da bei sehr feinen Stoffen Agglomerationen der Partikel auftreten, welche die Granulometrie und Packungsdichte nachteilig verändern, wurden in einem weiteren Versuch die Mischungen mit dem Kalksteinmehl hoher spezifischer Oberfläche, sowie zum Vergleich die mit Kalksteinmehl normaler spezifischer Oberfläche, unter Verwendung eines Fließmittels wiederholt. Es zeigte sich, daß die Fließmittelzugabe bei Kalksteinmehl mit normaler spezifischer Oberfläche keinen Einfluß auf die Festigkeit hatte, während durch die Dispergierung der sehr feinen Kalksteinmehle eine erkennbare Verbesserung der Festigkeit auftrat. Bei den entsprechenden Versuchen mit Betonen (Bild 4 [b]) wurde nur die Frühfestigkeit nach 1 und 2 Tagen mit zunehmender Feinheit etwas erhöht, in höherem Alter kann aus den geringen Festigkeitsunterschieden kein systematischer Einfluß der Feinheit abgeleitet werden.

Die mit zunehmender Feinheit der Kalksteinmehle erzielten Festigkeitsverbesserungen können mit einer Erhöhung der Gefügedichte der Matrix begründet werden. Mit steigender spezifischer Oberfläche wird der durch die Wasserfilmdicke gekennzeichnete Abstand aller Feinstoffpartikel geringer, wodurch die Gefügedichte und somit die Festigkeit der Matrix zunimmt. Der Zusammenhang zwischen der nach [37] ermittelten Wasserfilmdicke und der Frühfestigkeit von Mörteln ist in Bild 5 noch einmal verdeutlicht. Neben dem inerten Kalksteinmehl sind im Bild zusätzlich die Festigkeiten der Mörtel mit Quarzmehl eingezeichnet, da auch Quarzmehl kaum Hydratationsprodukte bilden kann und somit als

a superplasticizer. Agglomeration of the particles occurs with very fine substances and this causes a deterioration in the granulometry and packing density, so the mixes with limestone meal of high specific surface area and, for comparison, those with limestone meal of normal specific surface area, were repeated in another trial using a superplasticizer. It was apparent that the addition of superplasticizer had no effect on the strength of limestone meal of normal specific surface area, but with the very fine limestone meals the dispersion produced a discernible improvement in strength. In the corresponding tests with concretes (Figure 4 (b)) only the early strength after 1 and 2 days was somewhat increased with increasing fineness, but at greater ages it is not possible to deduce any systematic influence of the fineness from the small differences in strength.

The strength improvements achieved with increasing fineness of the limestone meals may be due to an increase in the density of the matrix microstructure. The spacing between all fine particles,

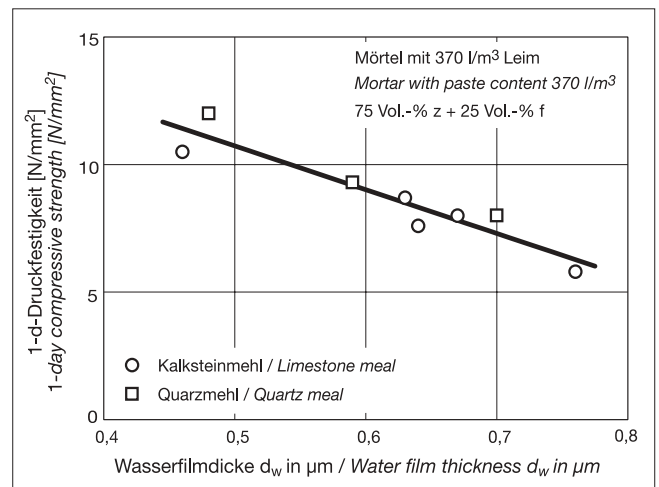


Bild 5: Zusammenhang zwischen der nach [37] ermittelten Wasserfilmdicke d_w und der Frühfestigkeit der Mörtel nach einem Tag
Figure 5: Relationship between water film thickness d_w and early strength of the mortar after one day

weitgehend inert einzustufen ist. Bei einer Verringerung der Wasserfilmdicke um rd. $0,30\ \mu\text{m}$ infolge der Erhöhung der Feinheit der genannten Feinstoffe konnte bei den Mörteln eine Erhöhung der Frühfestigkeit um rd. $5\ \text{N/mm}^2$ erzielt werden.

3.2.2 Wirksamkeitsfaktor inerter Feinstoffe

Bei der Verwendung von sehr feinem Kalksteinmehl stellte sich die Frage, welche Feinheit der inerte Austauschstoff aufweisen muß, damit die chemisch-mineralogische Reaktivität des ersetzten Zements bzw. Zementklinkers kompensiert wird (Wirksamkeitsfaktor). Dies ist durch die Erhöhung der Feinheit bei üblichen Austauschmengen zwischen 15 Vol.-% und 25 Vol.-% offenbar nicht möglich. Die den Portlandzementen ähnelnde Festigkeitsentwicklung von Portlandkalksteinzementen CEM II/A-L [38] kann deshalb nur durch eine gezielte aufeinander abgestimmte Korngrößenverteilung von Portlandzementklinker und Kalksteinmehl bei höherer Feinheit des Zementklinkers erklärt werden. Um dies zu überprüfen, wurden Mörtel hergestellt, bei denen zum einen ein CEM I 52,5 R ($S_{m, \text{Blaine}} = 5650\ \text{cm}^2/\text{g}$) und zum anderen ein CEM I 32,5 R ($S_{m, \text{Blaine}} = 3130\ \text{cm}^2/\text{g}$) in einer Menge von 25 Vol.-% (entspricht einem Massenanteil von 17%) durch ein Kalksteinmehl üblicher Feinheit ($S_{m, \text{Blaine}} = 3110\ \text{cm}^2/\text{g}$) ausgetauscht wurde. Die Festigkeitsentwicklung dieser Mörtel, sowie zum Vergleich die eines Mörtels mit einem Zement CEM II/A-L 32,5 R (Kalksteinanteil ebenfalls 17 M.-%) und die des Referenzmörtels mit CEM I 32,5 R, sind in Bild 6 dargestellt. In Bild 7 sind die dazugehörigen Kornverteilungskurven enthalten.

Aus dem Bild 6 geht hervor, daß die Festigkeitsentwicklung des Mörtels mit CEM I, CEM II/A-L und des mit Portlandzementklinker höherer Feinheit im Labor hergestellten Portlandkalksteinzementes im baupraktischen Sinne vergleichbar war. Hierfür war es notwendig, wie Bild 7 zeigt, den volumenmäßigen Anteil von Bestandteilen sehr kleiner Korngröße zu erhöhen. Das geschah wie bei der werkmäßigen Herstellung von Portlandkalksteinzement durch die Verwendung eines Portlandzementklinkers größerer Feinheit und eines darauf abgestimmten Kalksteinmehls. Wurde diese Abstimmung nicht durchgeführt, wie bei der Verwendung eines Portlandzementklinkers mit geringeren Anteilen kleiner Korngröße, konnte nur ein niedrigeres Festigkeitsbildungsvermögen erzielt werden. Mit den im Zementwerk gegebenen Produktionsvoraussetzungen können die Feinheit des vorliegenden Portlandzementklinkers und Kalksteinmehls so aufeinander abgestimmt werden, daß markt- und anforderungsgerechte Portlandkalksteinzemente nach DIN 1164-1 mit hohem Festigkeitsbildungsvermögen hergestellt werden können.

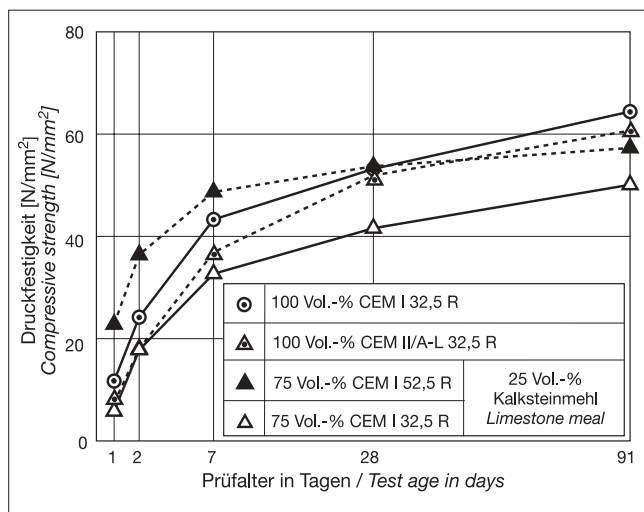


Bild 6: Festigkeitsentwicklung von Mörtel mit Portlandzement und Portlandkalksteinzementen, die unterschiedliche Kornverteilungen aufweisen ($\rho_0 = 480\ \text{kg/m}^3$, $w = 216\ \text{kg/m}^3$, Leim = $370\ \text{l/m}^3$)
 Figure 6: Strength development of mortar as a function of the fineness of the Portland cement clinker containing 25 vol.% limestone relative to c_0 ($c_0 = 480\ \text{kg/m}^3$, $w = 216\ \text{kg/m}^3$, paste = $370\ \text{l/m}^3$)

characterized by the water film thickness, becomes smaller with increasing specific surface area, so the density of the microstructure, and hence the strength of the matrix, increases. The relationship between the water film thickness determined as described in [37] and the early strength of mortars is illustrated once again in Figure 5. In addition to the inert limestone meal the diagram also shows the strength of mortar with quartz meal, as quartz meal is hardly able to form any hydration products and can therefore be classified as substantially inert. With a reduction of the water film thickness by about $0.3\ \mu\text{m}$ as a result of the increase in fineness of the above-mentioned fines the mortars achieved an increase of about $5\ \text{N/mm}^2$ in the early strength.

3.2.2 Effectiveness factor of inert fines

When very fine limestone meal is used there is the question of the fineness required by the inert replacement material to compensate for the chemico-mineralogical reactivity of the cement or cement clinker replaced (effectiveness factor). This is clearly not possible by increasing the fineness with the normal replacement quantities of between 15 and 25 vol.%. The strength development of CEM II/A-L Portland limestone cements which resembles that of the Portland cements [38] can therefore only be explained by carefully controlled matching of the particle size distribution of the Portland cement clinker and the limestone meal, using finer cement clinker. This was checked by producing mortars in which, on the one hand, a CEM I 52.5 R cement ($S_{m, \text{Blaine}} = 5650\ \text{cm}^2/\text{g}$) and, on the other hand, a CEM I 32.5 R cement ($S_{m, \text{Blaine}} = 3130\ \text{cm}^2/\text{g}$) were replaced in a quantity of 25 vol.% (corresponding to a mass fraction of 17%) by a limestone meal of normal fineness ($S_{m, \text{Blaine}} = 3110\ \text{cm}^2/\text{g}$). The strength developments of these mortars and, for comparison, that of a mortar with a CEM II/A-L 32.5 R cement (limestone fraction also 17% by mass), and that of the reference mortar with CEM I 32.5 R cement are shown in Figure 6. The associated particle size distribution curves are given in Figure 7.

From Figure 6 it can be seen that the strength developments of the mortar made with CEM I, CEM II/A-L and with the Portland limestone cement produced in the laboratory with Portland cement clinker of greater fineness were comparable for practical building purposes. To achieve this it was necessary, as shown in Figure 7, to raise the proportions by volume of constituents with very small particle sizes. As with the factory production of Portland limestone cement, this was carried out by using a Portland cement clinker of greater fineness and a matching limestone meal. Only a poor strength-forming ability could be achieved if this matching was not carried out, such as when using a Portland cement clinker with a

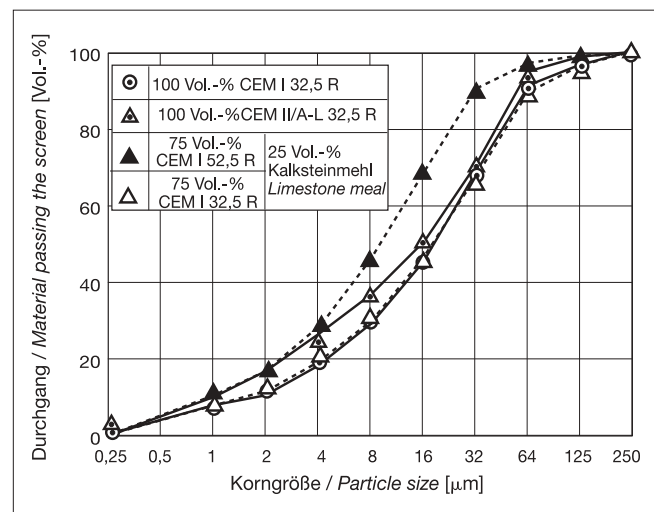


Bild 7: Kornverteilung des Portlandzements und der Portlandkalksteinzemente
 Figure 7: Particle size distribution of the Portland cement and of the Portland limestone cements

3.3 Einfluß der chemisch-mineralogischen Wirksamkeit der Feinstoffe

3.3.1 Zusammenhang zwischen Gefügedichte und Festigkeit

Unter chemisch-mineralogischer Wirksamkeit der Feinstoffe, im folgenden als Reaktivität bezeichnet, ist die Fähigkeit dieser Stoffe zu verstehen, selbst oder zusammen mit dem bei der Zementhydratation freigesetzten Calciumhydroxid festigkeitsbildende Reaktionsprodukte zu bilden (durch hydraulische, latent-hydraulische oder puzzolanische Reaktion). Demzufolge wird die Porosität der Matrix in Abhängigkeit vom reagierten Anteil der Feinstoffe vermindert, während gleichzeitig die Festigkeit der Matrix zunimmt. Der Zusammenhang zwischen der nach [37] ermittelten Gesamtporosität und der 28-Tage-Druckfestigkeit ist für die untersuchten Mörtel in Bild 8 (a) dargestellt.

Anhand der Darstellung in Bild 8 (a) ist lediglich ein tendenzieller Zusammenhang in dem Sinne erkennbar, daß die Festigkeit mit abnehmender Gesamtporosität zunimmt. Da die Gesamtporosität einen sehr weiten Porengrößenbereich umfaßt, der sowohl die Gel- als auch die Kapillarporen einschließt, ist dies nicht verwunderlich. Für einen besseren Zusammenhang muß deshalb zusätzlich die Porenstruktur berücksichtigt werden. Bei Betrachtung eines charakteristischen Kennwerts der Porengrößenverteilung, wie in diesem Fall dem mittleren Porenradius r_{50} (Bild 8 (b)) wird deshalb ein deutlich engerer Zusammenhang zwischen der Porenstruktur und der 28-Tage-Druckfestigkeit sichtbar.

3.3.2 Einfluß der Reaktivität bei Stoffen gleicher Feinheit

Um physikalisch bedingte Einflüsse auszuschließen, wurden Stoffe nahezu gleicher Kornverteilung eingesetzt. Da auch gegenüber der Referenzmischung ohne Zusatzstoff kein physikalisch bedingter Einfluß auftreten sollte, entsprach ihre Kornverteilung in etwa der des eingesetzten Zements CEM I 32,5 R. Dieser wurde in einer Menge von 25 Vol.-% durch Flugasche sowie vergleichend dazu durch Kalksteinmehl und Quarzmehl ersetzt. Der w/z-Wert erhöhte sich dadurch auf 0,60. Zum Vergleich wurde ein Portlandhüttenzement CEM II/B-S in die Mörteluntersuchungen mit einbezogen. Dieser CEM II/B-S wurde im Labor durch Austausch von 25 M.-% des Referenzzements CEM I 32,5 R gegen eine gleiche Menge Hüttsand ähnlicher Feinheit hergestellt. Die Festigkeitsentwicklung der Mörtel und Betone mit den so zusammengesetzten Leimen geht aus den Bildern 9 (a) und (b) hervor.

Bei den Mörteln, dargestellt in Bild 9 (a), führte die Verwendung von Gesteinsmehlen bis zum Alter von 91 Tagen zu einer Festigkeitsverminderung um rd. 30 %. Bei Verwendung von Flugasche war gegenüber den Gesteinsmehlen ab dem 28. Tag ein Festigkeitszuwachs zu erkennen, so daß die Festigkeitsverminderung gegenüber der Referenzmischung nach 91 Tagen nur rd. 13 % betrug. Der Festigkeitszuwachs ab dem 28. Tag ist auf die puzzolanische Reaktion der Flugasche zurückzuführen, die zur Bildung zusätzlicher Hydratationsprodukte führt und somit eine Verdichtung des Gefüges bewirkt. Mit dem CEM II/B-S wurde bereits nach 7 Tagen die Festigkeit der Referenzmischung erreicht. Die latent-hydraulische Reaktion des Hüttsandes verlief offensichtlich ab diesem Zeitpunkt ähnlich schnell wie die Hydratation des Portlandzementklinkers, so daß auch nach 28 und 91 Tagen keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Festigkeiten des Mörtels aus dem Referenzzement CEM I und dem Laborvergleichszement CEM II/B-S bestanden. Bei den Betonen (Bild 9 (b)) wurden hinsichtlich der chemisch-mineralogischen Reaktivität der Feinstoffe tendenziell die gleichen Wirkungen wie bei den Mörteln festgestellt. Bei Mörteln und Betonen, bei denen der Anmachwassergehalt durch eine Anrechnung der Flugasche mit dem k-Faktor von 0,4 gesenkt wird, wurden die Ergebnisse der Referenzmischung näherungsweise erreicht.

3.3.3 Einfluß der Granulometrie reaktiver Feinstoffe auf deren Wirksamkeit

Der Einfluß der Feinheit auf die Reaktivität und somit die Festigkeit muß für jede Stoffart einzeln betrachtet werden, da sich einerseits der zeitliche Verlauf der chemisch-mineralogischen Reaktionen unterscheidet, und die Feinstoffe andererseits ein sehr unterschiedliches Potential reaktiver Bestandteile besitzen. In den fol-

lower proportion of small particle sizes. With the production facilities available in the cement works it is possible to match the fineness of the available Portland cement clinker and limestone meal to one another so that Portland limestone cements conforming to DIN 1164-1 can be produced with high strength-forming capabilities which are acceptable to the market and meet the specifications.

3.3 Influence of the chemico-mineralogical effectiveness of the fines

3.3.1 Relationship between microstructural density and strength

The chemico-mineralogical effectiveness of the fines, referred to below as reactivity, is taken to mean the ability of the substances, either alone or together with the calcium hydroxide liberated during the cement hydration, to form strength-forming reaction products (through hydraulic, latent-hydraulic or pozzolanic reactions). The porosity of the matrix is reduced as a function of the proportion of fines which has reacted, while at the same time the strength of the matrix increases. The relationship between the total porosity determined as described in [37] and the 28-day compressive strength is shown in Figure 8 (a) for the mortars examined.

The diagram in Figure 8 (a) only shows that the strength tends to increase with decreasing total porosity. The total porosity covers

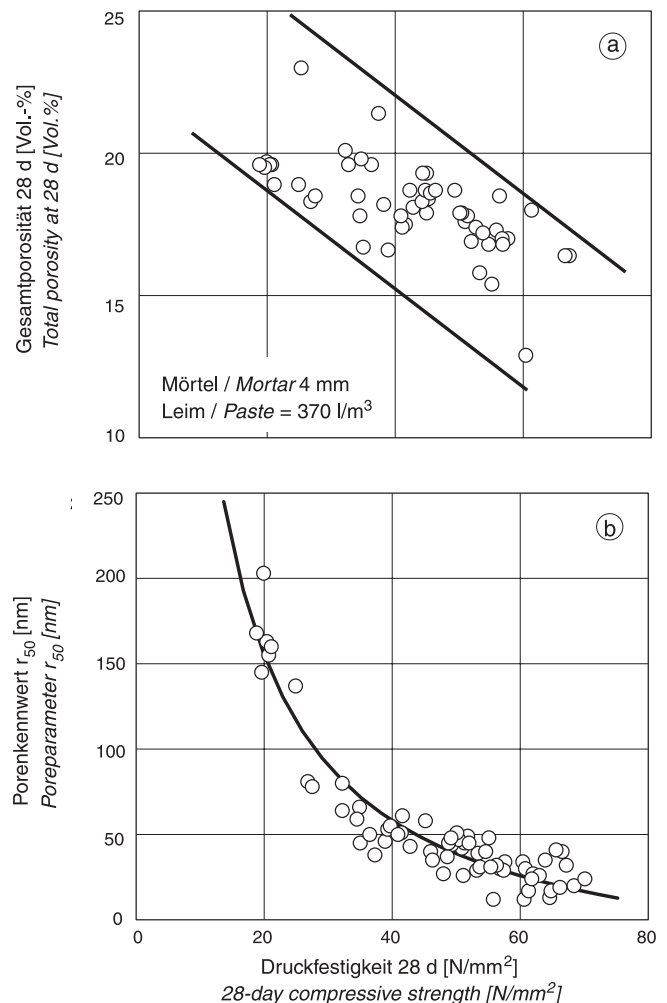


Bild 8: Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit nach 28 Tagen und: a) der nach 28 Tagen experimentell ermittelten Gesamtporosität der Mörtel ($c_0 = 480 \text{ kg/m}^3$, $w = 216 \text{ kg/m}^3$, Leim = 370 l/m^3) und b) dem nach 28 Tagen experimentell ermittelten Medianwert der Porenverteilung r_{50}

Figure 8: Relationship between 28-day compressive strength and: a) a total porosity of the mortar determined experimentally after 28 days ($c_0 = 480 \text{ kg/m}^3$, $w = 216 \text{ kg/m}^3$, paste = 370 l/m^3) and b) the median value of the pore distribution r_{50} determined experimentally after 28 days

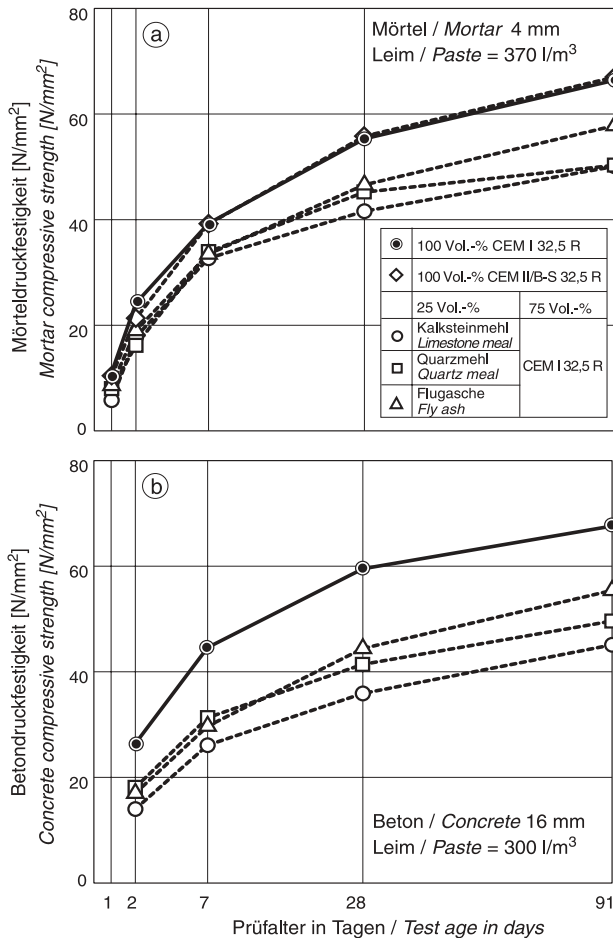


Bild 9: Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit von der Reaktivität verschiedener Feinstoffe (f) gleicher Kornverteilung: a) Mörtel mit 4 mm Größtkorn ($z_0 = 480 \text{ kg/m}^3$, $f = 25 \text{ Vol.-% von } z_0$, $w = 216 \text{ kg/m}^3$, Leim = 370 l/m^3) und b) Betone mit 16 mm Größtkorn ($z_0 = 390 \text{ kg/m}^3$, $f = 25 \text{ Vol.-% von } z_0$, $w = 175,5 \text{ g/m}^3$, Leim = 300 l/m^3)
Figure 9: Strength development as a function of the reactivity of different fines with the same particle size distribution:
a) Mortars with 4 mm maximum aggregate size ($c_0 = 480 \text{ kg/m}^3$, $f = 25 \text{ vol.-% of } c_0$, $w = 216 \text{ kg/m}^3$, paste = 370 l/m^3)
b) concretes with 16 mm maximum aggregate size ($c_0 = 390 \text{ kg/m}^3$, $f = 25 \text{ vol.-% of } c_0$, $w = 175,5 \text{ kg/m}^3$, paste = 300 l/m^3)

genden Bildern 10 (a) und (b) ist die Druckfestigkeit von Mörteln, bei denen der Feststoffanteil der Matrix zu 75 Vol.-% aus einem Portlandzement CEM I 32,5 R und zu 25 Vol.-% aus verschiedenen puzzolanischen und inerten Feinstoffen zusammengesetzt wurde, in Abhängigkeit von der Feinheit dieser Stoffe (Lageparameter x') dargestellt. Die erhöhte Feinheit wurde durch Mahlung in Labormøhlen erzielt. Der w/z-Wert der Mörtel betrug 0,60. Da sich Reaktionsbeginn und -verlauf in Abhängigkeit von der Feinstoffart unterscheiden, erfolgt die Darstellung für verschiedene Prüfzeitpunkte von 2 bis zu 91 Tagen. In den Bildern sind zusätzlich die Festigkeiten der Mörtel mit den inerten Kalksteinmehlen unterschiedlicher Feinheit angegeben, um den infolge der Reaktivität erzielten Festigkeitsbeitrag vom physikalisch bedingten Anteil trennen zu können. Die Festigkeit der Mörtel mit den inerten Kalksteinmehlen wird deshalb jeweils als Referenzwert für die Beurteilung der Reaktivität zugrunde gelegt. Vergleichend wurde wiederum ein labormäßig hergestellter Portlandhüttenzement CEM II/B-S, bestehend aus 75 % des Referenzzements CEM I 32,5 R und 25 % Hüttsand unterschiedlicher Feinheit, in die Untersuchungen mit eingebracht.

Kalksteinmehl: Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erläutert, führt die Erhöhung der Feinheit von inerten Kalksteinmehlen infolge der physikalischen Füllerwirkung nur zu einem sehr geringen Festigkeitszuwachs bei den Mörteln. Der Festigkeitszuwachs war nach 2,

a very wide pore size range, which includes both gel pores and capillary pores, so this is not surprising. The pore structure must therefore also be taken into account to obtain a better relationship. A considerably tighter relationship can therefore be seen between the pore structure and the 28-day compressive strength if a characteristic parameter of the pore size distribution, such as in this case the average pore radius r_{50} (Figure 8 (b)), is examined.

3.3.2 Influence of reactivity with materials of equal fineness

Materials of virtually the same particle size distribution were used in order to exclude factors of physical origin. There was also to be no physical influence when compared to the reference mix without any additions so the particle size distribution corresponded approximately to that of the CEM I 32.5 R cement used. 25 vol. % of this were replaced by fly ash and, for comparison, by limestone meal and quartz meal. The w/c ratio was increased to 0.60. A CEM II/B-S Portland slag cement was included in the mortar investigations for comparison. This CEM II/B-S cement was produced in the laboratory by replacing 25 % by mass of the CEM I 32.5 R reference cement with the same quantity of blastfurnace slag of similar fineness. The strength development of the mortars and concretes made with the pastes of these compositions can be seen in Figures 9 (a) and (b).

With the mortars shown in Figure 9 (a) the use of stone meal led to a reduction in strength of about 30 % up to 91 days. When fly ash was used an increase in strength compared with the stone meal was detected after the 28th day, so the loss of strength compared to the reference mix was only about 13 % after 91 days. The growth in strength after the 28th day can be attributed to the pozzolanic reaction of the fly ash which leads to the formation of additional hydration products and therefore produces a densification of the microstructure. The CEM II/B-S cement reached the same strength as the reference mix after only 7 days. From this point the latent-hydraulic reaction of the blastfurnace slag clearly takes place at a similar speed to the hydration of the Portland cement clinker so that after 28 and 91 days there were no appreciable differences between the strengths of the mortars made with the CEM I reference cement and the CEM II/B-S laboratory comparison cement. With the concretes (Figure 9 (b)) the same trend as with the mortars was established with respect to the chemico-mineralogical reactivity of the fines. Mortars and concretes in which the mixing water content is reduced by including the fly ash in the calculation with a k-factor of 0.4 achieved approximately the same results as the reference mix.

3.3.3 Influence of the granulometry of reactive fines on their effectiveness

The influence of fineness on the reactivity, and hence on the strength, must be considered individually for each type of material, because not only does the behaviour with time of the chemico-mineralogical reactions differ, but the fines also have reactive constituents with very different potentials. Figures 10 (a) and (b) show the compressive strengths of mortars, in which the solids fraction of the matrix consists of 75 vol. % CEM I 32.5 R Portland cement and 25 vol. % of various pozzolanic or inert fines, as a function of the fineness of these materials (position parameter x'). The increased fineness was achieved by grinding in laboratory mills. The mortars had a w/c ratio of 0.60. The start and behaviour pattern of the reaction differ depending on the type of fines so the diagram shows different test times from 2 up to 91 days. The strengths of the mortars made with inert limestone meals of differing finenesses are also given in the diagrams in order to be able to separate strength contributions achieved as a result of reactivity from the physical contribution. The strengths of the mortars with the inert limestone meals are therefore used in each case as a reference value for assessing the reactivity. For comparison, a CEM II/B-S Portland slag cement produced in the laboratory and consisting of 75 % CEM I 32.5 R reference cement and 25 % blastfurnace slag of differing finenesses was again included in the investigations.

Limestone meal: As already described in Section 3.2.1, raising the fineness of inert limestone meals leads to only a very slight increase in strength in the mortars as a result of the physical filler ac-

7, 28 und 91 Tagen etwa gleich, so daß die Wirkung allein auf die mit steigender Feinheit etwas größere Packungs- und somit Gefügedichte der Matrix zurückgeführt werden kann.

Quarzmehl: Bei den Mörteln mit dem Quarzmehl nahm die Festigkeit ab einem Alter von 7 Tagen mit größer werdender Feinheit des Quarzmehls erkennbar zu. Im Vergleich zum inerten Kalksteinmehl wurden bei vergleichbarer Feinheit um rd. 15 % bis 20 % höhere Festigkeiten erreicht. Dieser Festigkeitszuwachs zeigt, daß das Quarzmehl eine geringe chemisch-mineralogische Wirksamkeit aufweist, die mit zunehmender Feinheit ansteigt. Diese geringe Reaktivität des Quarzmehls kann dadurch hervorgerufen werden, daß die Quarzkristalle durch das Feinmahlen zerstört und durch Aufreißen des Kristallgitters zusätzliche Reaktionsflächen gebildet werden, sie beschränkt sich jedoch im wesentlichen auf Oberflächenreaktionen.

Flugasche: Bei den Mörteln mit verschiedenen Flugaschen nahm die Festigkeit ab dem 7. Tag mit steigender Flugaschefeinheit zu. Nach 7 und 28 Tagen wurden gegenüber dem inerten Kalksteinmehl bei vergleichbarer Feinheit um rd. 15 % bis 20 % höhere Festigkeiten erreicht. Dieser Festigkeitszuwachs ist vermutlich auf erste Oberflächenreaktionen zurückzuführen. Aus der Bestimmung des Calciumhydroxidgehaltes nach 28 Tagen kann auf sehr geringe Reaktionsgrade geschlossen werden. Nach 91 Tagen betrug der Festigkeitszuwachs gegenüber der Kalksteinmehl-Zugabe infolge der dann an der Gefügebildung beteiligten puzzolanischen Reaktion der Flugasche rd. 25 %, wobei der Einfluß der Feinheit noch zunahm. Die Festigkeitszunahme nach 91 Tagen ist auf den Anstieg des Reaktionsgrads der Flugasche zurückzuführen. Im Gegensatz zum Quarzmehl nimmt bei der Flugasche die Reaktionstiefe mit zunehmendem Alter zu. Je größer sie wird, um so stärker wirkt sich der Einfluß der Feinheit auf den Reaktionsgrad und somit auf die Gefügedichte und Festigkeit aus.

Metakaolin: Bei den Mörteln mit Metakaolin wurde immer ein Fließmittel eingesetzt, da die Partikel dieses Materials ansonsten stark zur Agglomeration neigen. Mit dem sehr feinen, puzzolanisch reagierenden Metakaolin wurde bereits nach 2 Tagen eine deutlicher, mit ansteigender Feinheit zunehmender Festigkeitszuwachs ermittelt. Offenbar reagiert das Metakaolin aufgrund seiner Feinheit und der porösen Struktur der Partikel sehr schnell, so daß sehr früh eine entsprechende Gefügeverdichtung erfolgt. Gegenüber dem inerten Kalksteinmehl, aber auch gegenüber den reaktiven Feinstoffen, wurden nahezu doppelt so hohe Frühfestigkeiten erreicht. Auch nach 7 und 28 Tagen betrug die Festigkeitszunahme gegenüber dem inerten Kalksteinmehl zwischen 20 % und 35 %, wobei der Einfluß der Feinheit nach 7 Tagen am stärksten sichtbar wurde. Nach 28 Tagen war die puzzolanische Reaktion des Metakaolins offensichtlich bereits weitgehend abgeschlossen, da bis

tion. The increase in strength was about the same after 2, 7, 28 and 91 days, so the effect can be attributed just to the somewhat greater packing density, and hence microstructural density, of the matrix with increasing fineness.

Quartz meal: For the mortars made with quartz meal the strength increased appreciably from the 7th day with increasing fineness of the quartz meal. Strengths were achieved which were about 15 to 20 % higher than with the inert limestone meal of comparable fineness. This increase in strength shows that the quartz meal exhibits a slight chemico-mineralogical effectiveness, which rises with increasing fineness. This slight reactivity of the quartz meal may be due to the fact that the quartz crystals are destroyed by the fine grinding and additional reaction surfaces are formed by breaking open the crystal lattice, but it is essentially confined to surface reactions.

Fly ash: With the mortars made with different fly ashes the strength increased from the 7th day with increasing fly ash fineness. Strengths were achieved after 7 and 28 days which were about 15 to 20 % higher than with the inert limestone meal of comparable fineness. This increase in strength is presumably attributable to initial surface reactions. A very low degree of reaction can be inferred from the determination of the calcium hydroxide content after 28 days. After 91 days the increase in strength compared to the addition of limestone meal was about 25 % as a result of the pozzolanic fly ash reaction then involved in the formation of the microstructure, in which the influence of fineness also increased. The increase in strength after 91 days can be attributed to the increase in degree of reaction of the fly ash. In contrast to the quartz meal the reaction depth increases with increasing age with the fly ash [37]. The greater it is the stronger is the influence of the fineness on the degree of reaction and hence on the microstructural density and strength.

Metakaolin: A superplasticizer was always used for the mortars made with metakaolin as otherwise the particles of this material have a strong tendency to agglomerate. With the very fine, pozzolanic metakaolin a significant increase in strength, increasing with increasing fineness, was determined after only 2 days. Clearly the metakaolin reacts very rapidly because of its fineness and the porous structure of the particles, so that a corresponding densification of the microstructure takes place at a very early stage. Compared to the inert limestone meal, but also to the reactive fines, almost twice the early strength was achieved. Even after 7 and 28 days the increase in strength compared with the inert limestone meal was between 20 and 35 %, the influence of fineness being most strongly apparent after 7 days. After 28 days the pozzolanic reaction of the metakaolin was clearly already largely complete, as there was only a slight increase in strength up to the 91st day. However, as with blastfurnace slag as a cement constituent, the increase in strength compared with inert limestone meal was still considerable.

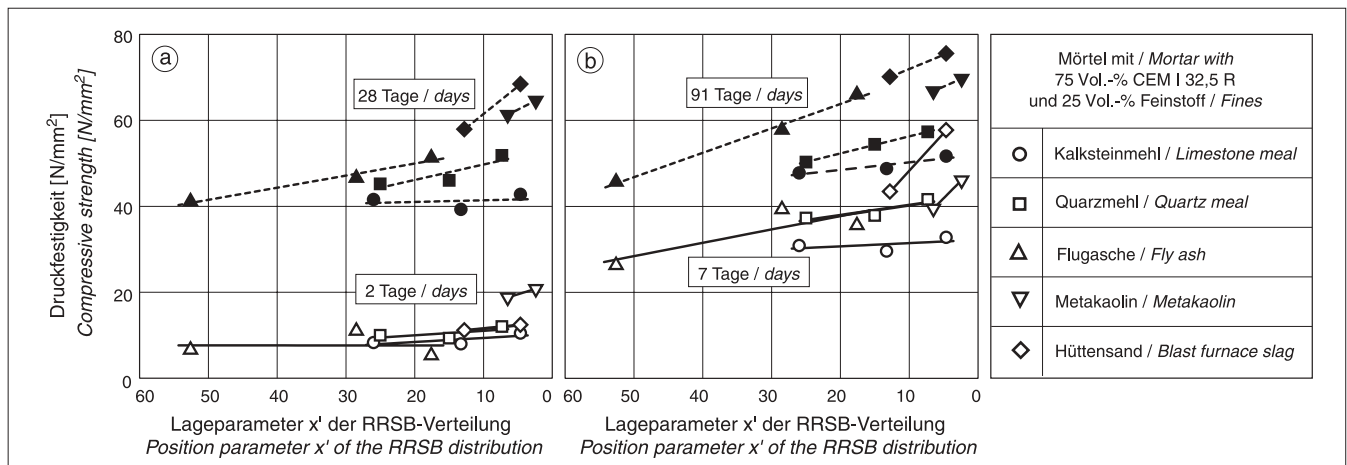


Bild 10: Einfluß der Feinheit verschiedener Stoffe (f) auf die Festigkeitsentwicklung von Mörteln ($z_0 = 480 \text{ kg/m}^3$, $f = 25 \text{ Vol.-% von } z_0$, $w = 216 \text{ kg/m}^3$, Leim = 370 l/m^3)

Figure 10: Influence of the fineness of different materials on the strength development of mortars ($c_0 = 480 \text{ kg/m}^3$, $f = 25 \text{ vol. \% of } c_0$, $w = 216 \text{ kg/m}^3$, paste = 370 l/m^3)

zum 91. Tag nur eine geringe Festigkeitssteigerung erfolgte. Wie auch beim Hüttensand als Zementbestandteil war der Festigkeitszuwachs gegenüber dem inerten Kalksteinmehl aber immer noch erheblich.

Portlandhüttenzement: Bei den Mörteln aus Portlandhüttenzement mit unterschiedlicher Feinheit des Hüttensands wurde bei sehr feinem Hüttensand (Lageparameter der RRSB-Funktion $x' = 5,39 \mu\text{m}$) zur Dispergierung ein Fließmittel eingesetzt. Die Frühfestigkeit wurde von der Hüttensandfeinheit nur unwesentlich beeinflusst. Bereits nach 7 und auch nach 28 Tagen wurde dagegen ein mit steigender Feinheit ganz erheblicher Festigkeitszuwachs ermittelt. Mit dem sehr feinen Hüttensand betrug die Festigkeitszunahme gegenüber dem inerten Kalksteinmehl rd. 40 % bis 45 %. Dies deutet auf einen sehr raschen Ablauf der latent-hydraulischen Reaktion hin, wobei die Hüttensandpartikel weitgehend zu zusätzlichen festigkeitsbildenden Hydratationsprodukten umgewandelt werden. Nach 91 Tagen war der Einfluß der Feinheit wieder etwas geringer, da die Reaktion infolge der Gefügeverdichtung verlangsamt wird. Der Festigkeitszuwachs gegenüber dem inerten Kalksteinmehl war mit über 30 % aber immer noch erheblich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit der chemisch-mineralogischen Reaktionen der Feinstoffe mit zunehmender Feinheit der Stoffe zunimmt, das heißt, zum gleichen Zeitpunkt liegt bei feinen Stoffen ein höherer Reaktionsgrad als bei groben Stoffen vor.

Dieser Zusammenhang ist in Bild 11 für die untersuchten Feinstoffe noch einmal verdeutlicht. Im Bild ist der berechnete Reaktionsgrad über der Feinheit (Lageparameter x' der RRSB-Funktion) dargestellt. Die der Berechnung zugrunde liegende Reaktionstiefe wurde anhand experimentell bestimmter Reaktionsgrade unter Berücksichtigung der Granulometrie der Feinstoffe ermittelt [37]. Die größte Reaktionstiefe nach 28 Tagen wurde beim Hüttensandmehl, die geringste bei den Flugaschen ermittelt. Ab Lageparametern kleiner etwa $15 \mu\text{m}$ steigt der Reaktionsgrad überproportional an. Die dementsprechend größere Menge an Reaktionsprodukten führt zu einer geringeren Porosität sowie einer feineren Porenstruktur der Matrix, was sich bei allen reaktiven Feinstoffen in einem mit zunehmender Feinheit deutlichen Festigkeitsanstieg widerspiegelt. Zu diesem chemisch-mineralogischen Einfluß kommt noch der Festigkeitszuwachs infolge der bei zunehmender Feinheit dichteren Packung der Partikel, der für alle Stoffarten als gleich angenommen werden kann, hinzu.

4 Zusammenfassung

Die Verarbeitungs- und Festigkeitseigenschaften werden durch den volumenmäßigen Anteil und die stoffliche Zusammensetzung des Leims bzw. der Matrix bestimmt. Das Festigkeitsbildungsvermögen des Leims hängt ab von der Partikelgrößenverteilung der Feinstoffe im Leim und von deren chemisch-mineralogischer Reaktivität. Als Feinstoffe des Leims werden alle Stoffe mit einer Partikelgröße kleiner $125 \mu\text{m}$ betrachtet.

Mit den hier dargestellten Untersuchungen sind weitere Kenntnisse über das Zusammenwirken hydraulischer, latent-hydraulischer, puzzolanischer und inerer Bestandteile des Zementleims in Abhängigkeit von deren Partikelgrößenverteilung erarbeitet worden. Um den Einfluß unterschiedlicher, volumenbezogener Leimengen zu kompensieren, wurden Mörtel und Betone mit gleicher Leimschichtdicke und damit gleichem Leimvolumen hergestellt. Die Feinstoffe des untersuchten Leims setzten sich zu 75 Vol.-% aus einem CEM I 32,5 R und jeweils zu 25 Vol.-% aus Hüttensand, Metakaolin, Steinkohlenflugasche sowie Kalkstein bzw. Quarzmehl zusammen.

Der Einfluß von Granulometrie und Reaktivität der Bestandteile des Leims auf das Festigkeitsbildungsvermögen der Matrix und die Gefügeentwicklung von Mörtel und Betonen können wie folgt zusammengefaßt werden.

Mit zunehmender Raumauffüllung durch Hydratationsprodukte, also zunehmender Gefügedichte und Verfeinerung der Porenstruktur der Matrix, erhöht sich auch die Festigkeit des Mörtels bzw. Betons. Die Festigkeit wird von den granulometrischen Ei-

Portland slag cement: In the mortars made from Portland slag cement with varying finenesses of the blastfurnace slag a superplasticizer was used with very fine blastfurnace slag (position parameter of the RRSB function $x' = 5,39 \mu\text{m}$) to disperse the material. The early strength was only insignificantly affected by the fineness of the blastfurnace slag. On the other hand quite considerable increases in strength with increasing fineness were measured after 7 and also after 28 days. With the very fine blastfurnace slag there was a 40 to 45 % increase in strength compared with inert limestone meal. This points to a very rapid latent-hydraulic reaction, in which the blastfurnace slag particles are substantially converted to additional strength-forming hydration products. After 91 days the influence of fineness was again somewhat lower as the reaction had slowed down as a result of densification of the microstructure. However the increase in strength of over 30 % compared with the inert limestone meal was still considerable.

To summarize, it can be stated that the rate of the chemico-mineralogical reactions of the fines increases with increasing fineness of the materials, i.e. at the same point in time there is a higher degree of reaction with fine materials than with coarse materials.

This relationship is illustrated once again in Figure 11 for the fines investigated. The calculated degree of reaction is shown in the diagram against the fineness (position parameter x' of the RRSB function). The reaction depth on which the calculation is based was determined with the aid of experimentally determined degrees of reaction taking into account the granulometry of the fines [37]. The greatest reaction depth after 28 days was determined with blastfurnace slag meal and the lowest with the fly ash. From position parameters smaller than about $15 \mu\text{m}$ the degree of reaction rises disproportionately sharply. The correspondingly larger quantity of reaction products leads to a lower porosity and a finer pore structure of the matrix which, with all the reactive fines, is reflected in a significant increase in strength with increasing fineness. Added to this chemico-mineralogical effect there is also the increase in strength as a result of the denser packing of the particles with increasing fineness, which can be assumed to be equal for all types of material.

4 Summary

The workability and strength characteristics are determined by the volumetric percentage and material composition of the paste or matrix. The strength-forming ability of the paste depends on the particle size distribution of the fines in the paste and on their chem-

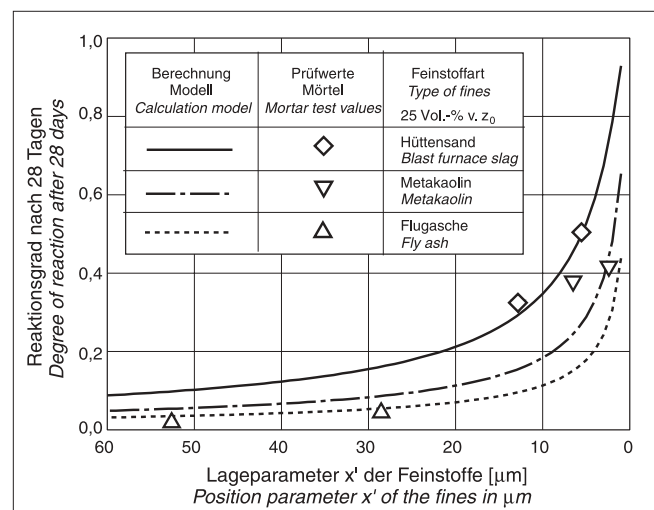


Bild 11: Einfluß der Feinheit puzzolanischer Feinstoffe (Lageparameter x') auf den Reaktionsgrad, berechnet aus der Korngrößenverteilung sowie experimentell ermittelt anhand des Ca(OH)_2 -Verbrauchs im Alter von 28 Tagen

Figure 11: Influence of the fineness of pozzolanic fines (position parameter x') on the degree of reaction, calculated from the particle size distribution and determined experimentally from the consumption of Ca(OH)_2 at 28 days

genschaften der Feinstoffe um so stärker beeinflusst, je größer das Volumen der Feinstoffmatrix gegenüber dem Zuschlagvolumen ist. Es wurden folgende Wirkungen ermittelt:

- Der Festigkeitsbeitrag inerter Feinstoffe infolge der physikalischen Füllwirkung ist im Vergleich zum Festigkeitsbeitrag infolge der chemisch-mineralogischen Wirkung reaktiver Feinstoffe gering und besitzt kaum eine baupraktische Bedeutung. Höhere Anteile inerter Feinstoffe führen zu einer Festigkeitsverminderung, die auch bei Verwendung hochfeiner inerter Stoffe nicht kompensierbar war. Die in Labor und Praxis nachgewiesenen guten Verarbeitungs- und Festigkeitsmerkmale des Portlandkalksteinzements CEM II/A-L können nur durch eine optimale granulometrische Abstimmung der Hauptbestandteile Portlandzementklinker und Kalksteinmehl im Zementwerk erreicht werden.
- Der Festigkeitsbeitrag der verschiedenen reaktiven Feinstoffe wurde bei gleicher Menge mit zunehmender Feinheit größer, und zwar deutlich über den geringen physikalisch bedingten Anteil hinaus. Dies ist auf die größere Reaktionsoberfläche, die schnellere und vollständigere Reaktion sehr feiner Partikel, sowie – insbesondere bei den puzzolanischen Feinstoffen – auf die Verbesserung der wasserreicheren Zonen um die Zuschläge zurückzuführen. Puzzolanische und latent-hydraulische Zementbestandteile, deren Feinheit drei- bis fünfmal höher als die des Portlandzementklinkers war, lieferten bei einem Anteil von 25 Vol.-% einen im Vergleich zum reinen Portlandzement rd. 10 % bis 20 % höheren Festigkeitsbeitrag.
- Der Reaktionsverlauf der puzzolanischen Feinstoffe wurde von der Feinheit entscheidend beeinflusst. Während zementfeine Puzzolane (Flugaschen) erst nach rd. 3 Monaten einen merklichen Festigkeitsbeitrag lieferten, trugen Puzzolane mit rd. fünfmal so hoher Feinheit (Metakaoline) bereits nach 2 Tagen merklich zur Festigkeitsentwicklung bei.

Die gezielte technologische Nutzung der hier vorgestellten Einflüsse von Granulometrie und Reaktivität von Feinstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mörtel und Beton erfordert ein hohes Niveau von Produktionskontrolle und Qualitätssicherung, wie es nur in industriellen Prozessen, z.B. bei der Herstellung von Portlandkompositzementen in Zementwerken nach DIN 1164 voraus- und unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten umgesetzt werden kann.

ical and mineralogical reactivity. The fines in the paste are considered to be all substances with particle sizes smaller than 125 µm.

The investigations described here have been used to extend the understanding of the interaction of hydraulic, latent-hydraulic, pozzolanic and inert constituents of the cement paste as a function of their particle size distributions. Mortars and concretes were produced with the same paste layer thickness, and hence the same paste volume, in order to compensate for the influence of different volumetric quantities of paste. The fines in the pastes investigated were composed of 75 vol. % of a CEM I 32.5 R cement and 25 vol. % of either granulated blastfurnace slag, metakaolin, coal fly ash, limestone or quartz meal.

The influence of the granulometry and reactivity of the constituents of the paste on the strength-forming ability of the matrix and the development of the microstructure of mortars and concretes can be summarized as follows.

With increasing void filling by hydration products, i.e. increasing density of the microstructure and refinement of the pore structure of the matrix, there is also an increase in the strength of the mortar or concrete. The greater the volume of the fines matrix compared with the aggregate volume the more strongly is the strength influenced by the granulometric properties of the fines. The following effects were established:

- The strength contribution from inert fines as a result of the physical filler effect is low in comparison with the strength contribution as a result of the chemical and mineralogical action of reactive fines, and has hardly any significance in building practice. Higher percentages of inert fines led to a reduction in strength which could not be offset even with the use of extremely fine inert substances. CEM II/A-L Portland limestone cements, which are particularly widely used because of their good workability characteristics, achieve a strength-forming ability similar to that of Portland cements only through optimum granulometric matching of the principal constituents – Portland cement clinker and limestone meal.
- For the same quantity, the strength contribution of the various reactive fines became larger with increasing fineness, and in fact significantly beyond the small amount due to physical causes. This is attributable to the greater reaction surface area, the more rapid and more complete reaction of very fine particles, and – especially with the pozzolanic fines – to the improvement in zones of higher water content around the aggregate. At a proportion of 25 vol. % the pozzolanic and latent-hydraulic cement constituents with finenesses which were three to five times higher than that of the Portland cement clinker provided strength contributions which were about 10 to 20% higher than with pure Portland cement.
- The course of reaction of the pozzolanic fines was affected decisively by the fineness. Cement-fine pozzolanic materials (fly ash) only provided an appreciable strength contribution after about 3 months, but pozzolanic materials with about five times higher fineness (metakaolin) contributed appreciably to the strength development after only 2 days.

The desired technical utilization of the above-mentioned effects of the granulometry and reactivity of the fines on the development of the strength and microstructure of mortar and concrete requires a high level of production control and quality assurance. This can only be expected and implemented cost-effectively during industrial processes, e.g. in the production of Portland composite cements in cement works operating in accordance with DIN 1164.

Literatur

- [1] Peronius, N. and Sweeting, T. J.: On the Correlation of Minimum Porosity with Particle Size Distribution: Powder Technology 42 (1985), S. 113-121.
- [2] Andersen, P. J. and Johansen, V.: Particle Packing and Concrete Properties. RH & H Bulletin 43 (1993), S. 32-37.
- [3] Yu, A. B., Bridgwater, J. and Burbridge, A.: On the modelling of the packing of fine particles. Powder Technology 92 (1997), S. 185-194.
- [4] Gutteridge, W. A., and Dalziel, J. A.: Filler Cement: The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. Part I. A Fine Non-hydraulic Filler. Cement and Concrete Research 20 (1990) No. 5, S. 778-782. Part 2: Fine hydraulic binders. Cement and Concrete Research No. 6, S. 853-861.
- [5] Locher, F. W.: Zement – Aufbau und Eigenschaften des Zementsteins. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 24, S. 565-568, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [6] Uchikawa, H. and Okamura, T.: Binary and Ternary Blended Cements. Progress in Cement and Concrete – Mineral Admixtures in Cement and Concrete (Ed. S. N. Ghosh), Vol. 4 (1993), S. 1-83.

- [7] Bentz, D. P. and Garboczi, E. J.: Simulation Studies of the Effects of Mineral Admixtures on the Cement Paste-Aggregate Interfacial Zone. *ACI Materials Journal* 88 (1991) H. 5, S. 518-529.
- [8] Larbi, J. A.: Microstructure of the Interfacial Zone around Aggregate Particles in Concrete. *Heron* 38 (1993) No. 1, Delft University of Technology.
- [9] Nilsen, U., Sandberg, P. and Folliard, K.: Influence of Mineral Admixtures on the Transition Zone in Concrete. *Proceedings of the International RILEM Conference "Interfaces in Cementitious Composites"*, Chap. 7, E & FN Spon, London 1992.
- [10] Ollivier, J. P., Maso, J. C. and Bourdette, B.: Interfacial Transition Zone in Concrete. *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 2, No. 1, Januar 1995, S. 30-38.
- [11] Odler, I. and Hinrichs, W.: Investigation of the hydration of Portland blastfurnace slag cement: composition, structure and properties of the hydrated material. *Advances in Cement Research* 2 (1989), No. 5, S. 15-20.
- [12] Härdtl, R.: Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften. *Dissertation RWTH Aachen* 1995. Heft 448 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschuß für Stahlbeton, Beuth Verlag, Berlin 1995.
- [13] Atlasi, E. H.: Nonevaporable Water and Degree of Cement Hydration in Silica Fume-Cement Systems. *Proceedings 5th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Milwaukee 1995, S. 703-717.
- [14] Roy, D. M. and Malek, R. I. A.: Hydration of Slag Cement. *Progress in Cement and Concrete - Mineral Admixtures in Cement and Concrete* (Ed. S.N. Ghosh), Vol. 4 (1993), S. 84-117.
- [15] Wischers, G., und Richartz, W.: Einfluß der Bestandteile und der Granulometrie des Zements auf das Gefüge des Zementsteins. *beton* 32 (1982) H. 9, S. 337-341 und H. 10, S. 379-386.
- [16] Keienburg, R.-R.: Kornverteilung und Normfestigkeit von Portlandzementen. *Dissertation Universität Karlsruhe* 1976.
- [17] Rendchen, K.: Einfluß der Granulometrie von Zement auf die Eigenschaften des Frischbetons und auf das Festigkeits- und Verformungsverhalten des Festbetons. *Dissertation RWTH Aachen* 1985.
- [18] Kuhlmann, K., Ellerbrock H.-G., und Sprung, S.: Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement. Teil 1: Festigkeit von Portlandzement. *Zement-Kalk-Gips* 38 (1985) H. 4, S. 169-178.
- [19] Schiller, B.: Mahlbarkeit der Hauptbestandteile des Zements und ihr Einfluß auf den Energieaufwand beim Mahlen und die Zementeigenschaften. *Dissertation RWTH Aachen* 1992.
- [20] Blunk, G., Brand, J., Kollo, H., und Ludwig, U.: Zum Einfluß der Korngrößenverteilung von Hüttensand und Klinker auf die Eigenschaften von Hochofenzementen. *Zement-Kalk-Gips* 41 (1988) H. 12, S. 616-623.
- [21] Sprung, S. und Siebel, E.: Beurteilung der Eignung von Kalkstein zur Herstellung von Portlandkalksteinzement (PKZ). *Zement-Kalk-Gips* 44 (1991), H. 1, S. 1-11.
- [22] Schiller, B. und Ellerbrock, H.-G.: Mahlung und Eigenschaften von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. *Zement-Kalk-Gips* 45 (1992) H. 7, S. 325-334.
- [23] Ellerbrock, H.-G.: Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement - Teil III: Einflüsse von Mahlprozessen. *Zement-Kalk-Gips* 43 (1990), H. 1, S. 13-19.
- [24] Ehrenberg, A.: Weiterentwicklung von Hochofenzementen im Hinblick auf ihre Anfangsfestigkeit. *Beton-Informationen* 1/2 (1996), S. 12-18.
- [25] Siebel, E., und Sprung, S.: Einfluß des Kalksteins im Portlandkalksteinzement auf die Dauerhaftigkeit von Beton. *Beton* 41 (1991) H. 3, S. 113-117 u. H. 4, S. 185-188.
- [26] Penttala, V. und Komonen, J.: High Strength Concrete produced by a low Binder Amount. *Proceedings 4th International Symposium on Utilization of High-strength/-High-performance concrete*, Paris (1996), S. 223-233.
- [27] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, E. P. and González-López, E.: Mechanical Treatments of Fly Ashes. Part III: Studies on Strength Development of Ground Fly Ashes (GFA) - Cement Mortars. *Cement and Concrete Research*, Vol. 27 (1997), No. 9, S. 1365-1377.
- [28] Monzó, J., Payá, J. and Peris-Mora, E.: A Preliminary Study of Fly Ash Granulometric Influence on Mortar Strength. *Cement and Concrete Research*, Vol. 24 (1994), No. 4, S. 791-796.
- [29] Müller, C. und Schiebl, P.: Einfluß der Granulometrie von Steinkohlenflugaschen auf die Eigenschaften von Beton. *Forschungsbericht F 301* (1995), Institut für Bauforschung, RWTH Aachen.
- [30] Sybertz, F.: Beurteilung der Wirksamkeit von Steinkohleflugaschen als Betonzusatzstoff. *Dissertation RWTH Aachen* 1993. Heft 434 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschuß für Stahlbeton, Beuth Verlag, Berlin 1993.
- [31] Zhang, M.H. and Malhotra, V.M.: Characteristics of a Thermally Activated Alumo-Silicate Pozzolanic Material and its Use in Concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25 (1995), No. 8, S. 1713-1725.
- [32] Curcio, F., DeAngelis, B. A. and Pagliolico, S.: Metakaolin as a Pozzolanic Microfiller for High-Performance Mortars. *Cement and Concrete Research* 28 (1998), No. 6, S. 803-809.
- [33] Goldman, A. and Bentur, A.: Properties of Cementitious Systems Containing Silica Fume or Nonreactive Microfillers. *Advanced Cement Based Materials*, Vol. 1 (1994), No. 5, S. 209-215.
- [34] Malhotra, V. M.: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. *Proceedings 4th International Conference*, Milwaukee, 1995.
- [35] High Strength Concrete - State of the Art Report. *FIP-SR 90/1/CEB Bulletin d'Information No. 197*. FIP-CEB Working Group on High Strength Concrete, 1990.
- [36] Wagner, J. P. und Hauck, H. G.: Nanosilica - ein Zusatz für dauerhaften Beton. *Wiss. Zeitschrift der HAB Weimar*, Vol. 40 (1994), S. 183-187.
- [37] Reschke, Th.: Einfluß der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügesteuerung und die Festigkeit von Beton. *Diss. in Vorbereitung*.
- [38] Manns, W., Thielen, G. und Lasowski, C.: Bewertung der Ergebnisse von Prüfungen zur bauaufsichtlichen Zulassung von Portlandkalksteinzementen. *Beton* 48 (1998), H. 12, S. 779/784.