

Natalia Dietrich, Klaus Lipus, Jörg Rickert, Düsseldorf

# Einfluss der Kalksteinzusammensetzung in Zement auf Zement- und Betoneigenschaften

## Influence of limestone composition in cement on cement and concrete properties

### Übersicht

Unter Verwendung zahlreicher, vorwiegend nicht normgerechter Kalksteine wurde der Einfluss kalksteinspezifischer Parameter auf die Eigenschaften daraus hergestellter Portlandkalksteinzemente (CEM II/A- und CEM II/B-Zemente mit 15 bzw. 30 M.-% Kalkstein) sowie die Dauerhaftigkeit damit hergestellter Betone untersucht. Parameter waren die geologische Herkunft, mikrostrukturelle Merkmale und die neben Calcit vorhandene mineralogische Phasenzusammensetzung. Alle Kalksteine erfüllten die Normanforderungen der EN 197-1 für den TOC-Gehalt und die Methylenblau-Adsorption. Das galt nicht für den Calciumcarbonatgehalt, da sich die Kalksteine insbesondere hierbei stark unterschieden. Die Prüfungen ergaben, dass die unterschiedlichen Calciumcarbonatgehalte der Kalksteine keinen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur, die Porosität und die Druckfestigkeit der Portlandkalksteinzementmörtel hatten. Von Bedeutung waren jedoch der Kalksteingehalt und die Feinheit der Zementkomponente. Unterschiede in den Mineralphasen und deren Verteilung im Kalksteingefüge wirkten sich auf bestimmte Eigenschaften der mit kalksteinhaltigen CEM II/B-Zementen hergestellten Betone aus. Nicht normgerechte Kalksteine mit hohem Dolomitgehalt führten zu durchweg hohen und solche mit einem niedrigerem Quarz/Ton-Massenverhältnis zu überwiegend hohen Dauerhaftigkeitseigenschaften der geprüften Betone.

### 1 Einleitung

Die Pflicht zur Ressourcenschonung, zur Verringerung des Energieeinsatzes und zum globalen Klimaschutz sowie steigende Energiepreise stellen alle Industrien vor erhebliche Herausforderungen. Die Zementhersteller stellen sich dieser Herausforderung, indem sie ihre Herstellprozesse im Hinblick auf Rohstoff- und Energieeinsatz in den vergangenen Jahren fortlaufend optimiert haben. Es werden weiterhin qualitativ hochwertige Zemente hergestellt, die es den Kunden ermöglichen, leistungsfähige und dauerhafte Betone sowie Betonprodukte zu produzieren.

Neben verfahrenstechnischen Optimierungen und dem Einsatz alternativer Roh- und Brennstoffe besteht insbesondere in der Herstellung und Vermarktung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen (CEM II/ CEM III) ein erhebliches Potenzial zur Minderung des produktspezifischen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes. In diesem Zusammenhang hat Kalkstein eine bedeutende Rolle. Gemäß DIN EN 197-1 können CEM II-Zemente (Portlandkalksteinzemente und Portlandkompositzemente) bis zu 35 M.-% Kalkstein als Hauptbestandteil enthalten. Unter anderem trug der verstärkte Einsatz von Kalkstein wesentlich dazu bei, den Klinkerfaktor in den letzten Jahren signifikant zu senken.

Für die Herstellung von kalksteinhaltigen Zementen sprechen neben den ökologischen auch technische und wirtschaftliche Gründe. Bei der Herstellung eines Portlandkalksteinzementes (CEM II/A), in dem 20 M.-% Klinker durch Kalkstein ersetzt werden, wird gegenüber einem vergleichbaren Portlandzement (CEM I) rd. 15 bis 17 % weniger Energie benötigt. Entsprechend verringern sich auch die CO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>- und SO<sub>2</sub>-Emissionen. Zu

### Abstract

Using numerous limestones, the impact of limestone specific parameters on the properties of the derived Portland limestone cements (CEM II/A- and CEM II/B-cements with 15 or 30 mass % of limestone) and the durability of concretes made of these cements, has been investigated. Parameters were the geologic origin, microstructural characteristics and the mineralogical composition, especially the secondary phases beside calcite. The limestone samples basically differed in the calcium carbonate content. All limestones met the standard requirements acc. to EN 197-1 for TOC content and methylene blue adsorption, but not always for the calcium carbonate content. The different calcium carbonate contents of the limestones had no significant impact on the microstructure, porosity and compressive strength development of the Portland limestone cement mortars investigated. However, parameters like particle size of the cement component and the limestone content were of great importance. However, differences in the mineral phases and their distribution in the limestone microstructure influenced certain durability properties of the concretes made with CEM II/B cements containing limestone. Non-standard compliant limestones with high dolomite content resulted in consistently good concrete durability, and those with low quartz to clay mass ratio in mostly appropriate concrete durability.

### 1 Introduction

Requirements with regard to an efficient use of resources and energy and to global climate protection as well as rising energy prices provide all industries with significant challenges. The cement manufacturers meet this challenge by optimizing their production processes in terms of raw materials and energy during recent years continuously, while maintaining high cement quality for durable concrete and concrete products.

In addition to process engineering optimization and the use of alternative raw materials and fuels, there is, in particular in the manufacturing and marketing of cements with several main constituents (CEM II, CEM III), a significant potential for reducing the product-specific CO<sub>2</sub> emissions. In this context, limestone as a main constituent has an outstanding significance. According to EN 197-1, CEM II cements (Portland limestone cements and Portland-composite cements) can contain limestone up to 35 mass % in the form of a main and minor constituent. Among other things, the steadily increased use of limestone as a cement main constituent contributed significantly to the clinker factor reduction in recent years.

For the production of Portland limestone cement, with 20 mass % limestone, about 17 % less energy is necessary, compared to Portland cement production. Accordingly, the CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions decrease. The technical advantages of Portland limestone cements include primarily the reduction in the water demand, improving the water retention capacity and thus an improved workability of fresh concrete, and if the limestone content is not too high, to an increase in the structural density of hardened concrete [1–4]. The contribution of limestone to strength devel-

den technischen Vorteilen von Portlandkalksteinzementen zählen in erster Linie die Verminderung des Wasseranspruchs, die Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens und damit auch eine verbesserte Verarbeitbarkeit von Frischbeton sowie ggf. die Erhöhung der Gefügedichte von Festbeton [1-4]. Der begrenzte Beitrag von Kalkstein zur Festigkeitsentwicklung durch seine chemische Reaktion [5] ist für die Baupraxis nur von untergeordneter Bedeutung.

Portlandkalksteinzemente mit bis zu 20 M.-% Kalkstein (CEM II/A-LL) eignen sich uneingeschränkt zur Herstellung von Betonen aller Expositionsklassen nach DIN 1045-2. Zemente, die mit Kalksteinen mit höheren organischen Anteilen (CEM II/A-L) hergestellt werden, sind gemäß DIN 1045-2 nicht für die Herstellung von Betonen für die Expositionsklassen XF geeignet. Zemente mit höheren Anteilen an Kalkstein, bis 35 M.-% (CEM II/B-L, LL), sind derzeit nur für die Herstellung von Betonen in den Expositionsklassen XC1 und XC2 zugelassen. Kalksteinart und -qualität beeinflussen die Zementeigenschaften und die Dauerhaftigkeit von mit Portlandkalksteinzement hergestelltem Beton [6-8]. Nach DIN EN 197-1 dürfen zur Herstellung von Portlandkalksteinzementen nur Kalksteine verwendet werden, die folgende Anforderungen erfüllen: CaCO<sub>3</sub>-Gehalt ≥ 75 M.-%, Methylenblau-Absorption ≤ 1,2 M.-%, TOC-Gehalt ≤ 0,2 M.-% (LL) oder ≤ 0,5 M.-% (L). Diese Grenzen dürfen derzeit aus Sicherheitsgründen, z.B. im Hinblick auf eine mögliche Frostschädigung, nicht über- bzw. unterschritten werden. Betone mit Portlandkalksteinzement, dessen Kalksteine die genannten Kriterien erfüllen, weisen in etwa den gleichen Frostwiderstand auf wie Betone mit Portlandzement, sofern sich die Normfestigkeiten der Zemente nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Aus verschiedenen Forschungsarbeiten ging bereits hervor, dass die Dauerhaftigkeit von Betonen, bei Verwendung von Portlandkalksteinzementen auf Basis nicht normgerechter Kalksteine, nicht zwangsläufig beeinträchtigt sein muss [6, 7, 9]. Offensichtlich existieren neben den Anforderungen der DIN EN 197-1 weitere Kalksteinparameter, die sich auf die Dauerhaftigkeit von Betonen auswirken. Vermutet wurde, dass hierbei die Nebenbestandteile des Kalksteins, wie z. B. der Gehalt und die Struktur der eingebundenen Tonminerale, eine Rolle spielen. In der Literatur finden sich hierzu bisher nur wenige Aussagen.

## 2 Umfang der Untersuchung

Aus den in Deutschland vorkommenden unterschiedlichen geologischen Kalksteininformationen wurden insgesamt 40 Kalksteinproben entnommen, aufbereitet und chemisch-mineralogisch sowie physikalisch charakterisiert. Anhand der in der Zementnorm DIN EN 197-1 genannten Parameter Calciumcarbonatgehalt, TOC-Gehalt und Methylenblau-Adsorption sowie der das Calciumcarbonat begleitenden Nebenbestandteile wurden von den 40 Kalksteinen 23 repräsentative Kalksteine für die eigentlichen Untersuchungen ausgewählt. Ein rein calcitischer Kalkstein diente als Referenzprobe. In Kombination mit zwei Portlandzementen

opment, due to its filler effect on nucleation and formation of carboaluminates [5], is limited and therefore for construction practice of only secondary importance.

Portland limestone cements with up to 20 mass % of limestone (CEM II/A-LL) are unrestricted for the production of concretes for all exposure classes according to concrete standard EN 206-1/ DIN 1045-2. Cements, which are produced with limestones containing higher total organic carbon (CEM II/A-L), are not suitable for concrete exposure classes XF. Cements with higher proportions of limestone, up to 35 mass % (CEM II/B-L, LL), are currently only approved for the production of concrete in exposure classes XC1 and XC2. The type and quality of limestone affects the cement properties and the durability of concretes, made with Portland limestone cement [6-8].

According to EN 197-1, for the production of Portland limestone cements for durability reasons only limestones may be used, which fulfil the following requirements: CaCO<sub>3</sub> content ≥ 75 mass %, methylene blue absorption ≤ 1.2 mass %, TOC ≤ 0.2 mass % (LL) or ≤ 0.5 mass % (L). Concretes made with Portland limestone cement with up to 20 mass % limestone meeting these criteria, have a comparable durability to Portland cement concretes of same strength class.

It is known from various research that the durability of concrete does not have to be necessarily affected, if Portland limestone cements based on non-standard limestones were used [6, 7, 9]. Obviously, in addition to the requirements of EN 197-1 there are more limestone parameters that influence the durability of concrete. It has been suggested that in this case the minor constituents of the limestone, e.g. the content and structure of integrated clay minerals, play an important role. Previously, in the literature there are only a few statements on this.

## 2 Experimental

Forty limestone samples of different geological provenience were collected, processed and chemical-mineralogically and physically characterized. Based on the parameters calcium carbonate, TOC and methylene blue adsorption, mentioned in the cement standard EN 197-1, as well as the existing minor phases, 23 limestones were selected for the investigation programme.

A purely calcitic limestone served as a reference sample. In combination with Portland cement Portland limestone cements were prepared with 15 mass % of limestone (CEM II/A), and with 30 mass % of limestone (CEM II/B). Various cement properties, such as standard compressive strength, microstructure and porosity were examined on mortar samples. Based on the results, Portland limestone cements were selected for the concrete experiments. Durability aspects were in the foreground. Fresh and hardened concrete properties were also determined. In Table 1, the concrete compositions and test methods used are given.

Tabelle 1: Betonzusammensetzungen und Prüfverfahren

Table 1: Concrete compositions and test methods

Concrete	c in kg/m <sup>3</sup>	w/c	LP in Vol. %	FBE	β <sub>D,2-90</sub>	β <sub>D,28</sub>	d <sub>c</sub>	WVw	CF/CIF	CDF	LK	D <sub>Cl,M</sub>
B1	260	0.65	–	x	–	x	x	–	–	–	–	–
B2	300	0.60	–	x	–	x	–	x	–	–	–	–
B3	320	0.50	4.5 to 5.5	x	–	x	–	–	–	x	(x)	–
B4	320	0.50	–	x	x	x	–	–	x	–	–	x

c Cement content  
w/c Water cement ratio  
LP Air content of fresh concrete  
FBE Fresh concrete properties (slump, temperature, density)  
β<sub>D,2-90</sub> Concrete compressive strength at the age of 2, 7 and 90 days  
β<sub>D,28</sub> Concrete compressive strength at the age of 28 days

d<sub>c</sub> Depth of carbonation  
WVw Freeze-thaw testing with the cube test method with water  
CF/CIF Freeze-thaw testing with the CF / CIF method with water  
CDF Freeze-thaw testing with the CDF process with de-icing agent (NaCl)  
LK Air void parameters on hardened concrete  
D<sub>Cl,M</sub> Chloride migration coefficient, accelerated test method

wurden Portlandkalksteinzemente mit 15 M.-% (CEM II/A) und mit 30 M.-% Kalkstein (CEM II/B) hergestellt. An Mörtelproben wurden die Zementnormdruckfestigkeit, die Gefügebeschaffenheit und die Porosität untersucht. Anhand der Ergebnisse wurden wiederum Portlandkalksteinzemente für die Betonversuche ausgewählt. Hierbei standen Dauerhaftigkeitsaspekte im Vordergrund. Es wurden aber auch Frisch- und Festbetoneigenschaften ermittelt. In Tabelle 1 sind die verwendeten Betonzusammensetzungen und die Prüfverfahren angegeben.

### 2.1 Ausgangsstoffe

Die 40 Kalksteinproben (K01-K40) stammten aus den geologischen Formationen Jung-Tertiär, Alt-Tertiär, Kreide, Jura, unterer/mittlerer/oberer Muschelkalk und Devon. Dabei wurde berücksichtigt, dass innerhalb eines Vorkommens Inhomogenitäten in der Kalksteinzusammensetzung auftreten. So wurden möglichst von jedem Vorkommen eine an Nebenbestandteilen arme und eine an Nebenbestandteilen reiche Probe entnommen. Für die Herstellung der Portlandkalksteinzemente wurde ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 52,5 R mit einem Blaine-Wert von 5 200 cm<sup>2</sup>/g verwendet (Tabelle 2).

### 2.2 Analysemethoden

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe erfolgte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an Schmelztabletten im wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (AXS Bruker SRS 3400). Die Bestimmung von CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalten erfolgte mittels thermischer Dissoziation in einem Infrarot-Gasanalysator (RC 612 der Fa. Leco). An den Kalksteinproben wurde der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) nach EN 13639 und der Gehalt an carbonatischem Kohlenstoff gravimetrisch nach DIN EN 196-2 bestimmt. Die Bestimmung der Methylenblau-Adsorption (MB-Wert) an analysefein gemahlene Kalksteinproben erfolgte gemäß DIN EN 933-9. Kalksteine können in Form von bestimmten Tonmineralen quellfähige Bestandteile enthalten. Die mineralogische Phasenanalyse erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) an Presstabletten in einem Röntgendiffraktometer (PANalytical X'Pert PRO MPD mit Cu-Röhre) in Bragg-Brentano-Geometrie über einen Winkelbereich von 5 bis 80° 2θ. Die quantitative Analyse der Messergebnisse erfolgte mittels Rietveld-Auswertung durch das Programm TOPAS, Version 4.2. Zur morphologischen Charakterisierung der Kalksteingefüge wurden ausgewählte repräsentative Kalksteinbruchstücke als Dünnschliffpräparate (8 cm x 5 cm) im Lichtmikroskop (Zeiss Axioplan) untersucht. Zur Charakterisierung des Mikrogefüges der Kalksteine im Ausgangszustand, aber auch zur morphologischen Beschreibung der hydratisierten Mörtelproben, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, Philips XL 30 ESEM-FEG) inklusive energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) zur Bestimmung der Elementzusammensetzung durchgeführt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Kalksteine erfolgten sowohl an Dünnschliffen von ausgesuchten, repräsentativen Gesteinsbruchstücken als auch an Anschliffen von Kalksteinmehlproben. Die Untersuchungen an hydratisierten Zementmörteln wurden an frischen Bruchstellen von Mörtelprüfkörpern durchgeführt. Mittels Quecksilberdruckporosimetrie wurde die Porosität (Porengrößenverteilung) der 28 Tage hydratisierten Mörtelproben bestimmt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Kalksteinmehle erfolgte mittels des Luftdurchlässigkeitsverfahrens nach Blaine gemäß DIN EN 196-6. Die Korngrößenverteilung der Kalksteinmehle im Bereich von 0,04 bis 500 µm wurde mit einem Lasergranulometer (CILAS Granulometer 1064) ermittelt.

Die Bestimmung der Carbonatisierungstiefe erfolgte nach dem in [10] angegebenen Prüfverfahren an Betonbalken mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm x 500 mm. Die Bestimmung des Widerstands gegenüber eindringenden Chlorid-Ionen erfolgte anhand eines Schnellverfahrens (Migrationstest nach BAW-Merkblatt [11]). Die Prüfung des Frostwiderstands erfolgte mit dem Würfel- und dem CF/CIF-Verfahren [10, 12, 13]. Die bei der

### 2.1 Sample collection

The 40 limestone samples (K01 to K40) were taken from the following geological formations: Upper-Tertiary, Lower-Tertiary, Cretaceous, Jurassic, Lower/Middle/Upper Muschelkalk (Triassic) and Devonian. It was considered that inhomogeneities in the limestone composition occur within a quarry. At least, two samples have been taken per geological formation, one sample low in secondary phases and one rich in secondary phases, beside carbonates. For the production of Portland limestone cements a commercial Portland cement CEM I 52.5 R was used with a Blaine value of 5 200 cm<sup>2</sup>/g (Table 2).

### 2.2 Analysis methods

The study of the chemical composition of the starting materials was carried out by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), on fused beads, using a wavelength dispersive X-ray spectrometer (Bruker AXS SRS 3400). The determination of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O contents was performed by thermal dissociation in an infrared gas analyser (RC 612 Fa. Leco). The total organic carbon content (TOC) of the limestones was determined according to EN 13639, and the content of carbonatic carbon according to DIN EN 196-2. The determination of the methylene blue adsorption (MB) value was carried out in accordance with DIN EN 933-9. The mineralogical phase analysis was performed using X-ray diffraction (XRD) analysis, on pressed pellets, in an X-ray diffractometer (PANalytical X'Pert PRO MPD with Cu-tube) in Bragg-Brentano geometry over an angular range 5 to 80° 2θ. Quantitative analysis of the test results was carried out by means of Rietveld analysis by the program TOPAS. For morphological characterization of the limestone structure thin sections were prepared from selected representative limestone subsamples (5 cm x 8 cm) for examination in the light microscope (Zeiss Axioplan). In order to characterize the microstructure of the limestone in the initial state but also for the morphological description of the hydrated mortar samples, scanning electron microscopic analyses were carried out (SEM, Philips XL 30 ESEM-FEG), including energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) to determine the elemental composition. The scanning electron microscopic examinations of limestones took place both on thin sections of selected, representative limestone fragments as well as on polished sections of limestone powder samples. The studies of hydrated cement mortars were carried out on

**Tabelle 2: Chemische und mineralogische Zusammensetzung des CEM I 52,5 R (M.-%)**

**Table 2: Chemical and mineralogical composition of CEM I 52.5 R (in mass %)**

Chemical composition (RFA)		Mineralogical composition (QXRD)	
CO <sub>2</sub>	0.36	C <sub>3</sub> S	65.8
H <sub>2</sub> O	0.34	C <sub>2</sub> S	15.3
SiO <sub>2</sub>	22.82	C <sub>4</sub> AF	3.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.77	C <sub>3</sub> A kubisch	6.9
TiO <sub>2</sub>	0.18	C <sub>3</sub> A orthorhombisch	1.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	Free lime	< 0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.37	Periklase	< 0.5
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	Quartz	< 0.5
MgO	0.72	Arcanite	0.7
CaO	65.91	Aphthitalit e	< 0.5
SO <sub>3</sub>	3.25	Gypsum	< 0.5
K <sub>2</sub> O	0.69	Hemihydrate	2.9
Na <sub>2</sub> O	0.21	Anhydrite	2.3
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	0.67		

Frostprüfung während der Befrostung abgewitterte Masse gilt als Kriterium für eine äußere Betonschädigung und die Veränderung des dynamischen E-Moduls als Kriterium für eine innere Schädigung.

**3 Ergebnisse und Diskussion**  
**3.1 Untersuchungen an Kalksteinen**

Der röntgendiffraktometrisch ermittelte Calcitgehalt der untersuchten Kalksteine variierte zwischen 41 und 97 M.-%. Als Nebenbestandteile traten im Wesentlichen Dolomit, Quarz, Tonminerale und Glimmer auf. Von den Tonmineralen war wiederum Illit mit bis zu 21 M.-% die häufigste Phase. Die Kaolinitgehalte lagen unter 5 M.-% und quellfähiges Montmorillonit wurde nur in Spuren nachgewiesen. Mit Ausnahme von drei dolomitreichen Proben lagen die Dolomitanteile der Kalksteine unter 11 M.-%. Unterschiede in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung fanden sich sowohl bei den Kalksteinen unterschiedlicher geologischer Formation als auch bei gleicher Herkunft (Tabelle 3).

fresh fractures of mortar specimens. By means of mercury intrusion porosity the pore size distributions of the 28 day hydrated mortar samples were determined. The determination of the specific surface of the limestone powder was carried out by the air permeability method according to Blaine according to EN 196-6. The particle size distribution of limestone powder in the range from 0.04 to 500 microns was determined with a laser granulometer (CILAS granulometer 1090).

Determination of carbonation was carried out according to the requirements of the test method specified in [10] using concrete beams with the dimensions 100 mm x 100 mm x 500 mm. The determination of the resistance to penetrating chloride ions was based on an accelerated procedure (migration test according to BAW [11]). The examination of frost resistance was performed using the cube test and the CF/CIF test method [10, 12, 13]. Scaling mass during the frost test applied as a criterion for outer concrete damage, and the change in the dynamic modulus of elasticity as a criterion for internal damage.

**Tabelle 3: Chemische und mineralogische Zusammensetzung der ausgesuchten Kalksteine**  
**Table 3: Chemical and mineralogical properties of selected limestones (K) in mass %**

	Geol. formation	CaCO <sub>3</sub> (CaO)	TOC	MB	Calcite (XRD) <sup>1)</sup>	Dolomite <sup>2)</sup>	Clay <sup>3)</sup>		Quartz
							Illite	Kaolinite	
K03R	Devonian	100	0.020	0.07	97	1	–	< 1	1
K07		91.8	0.025	0.33	86	4	1	–	4
K05		76.9	0.111	0.60	70 <sup>4)</sup>	7	6	1	7
K06		41.4	0.262	0.90	41 <sup>4)</sup>	< 1	21	1	18
K15	Triassic	95.4	0.042	0.10	90	–	–	3	2
K13		86.7	0.045	0.40	83	< 1	4	3	5
K38		83.1	0.065	0.33	77	1	5	3	4
K14		71.9	0.059	0.50	72 <sup>4)</sup>	–	11	3	9
K36		68.3	0.035	0.50	44 <sup>4)</sup>	40	2	1	6
K39		63.4	0.123	0.70	61 <sup>4)</sup>	–	18	1	7
K10		Jurassic	85.5	0.063	0.20	79 <sup>4)</sup>	11	2	< 1
K16	78.6		< 0.01	0.17	58 <sup>4)</sup>	39	–	–	1
K26	73.4		0.157	0.70	73 <sup>4)</sup>	5	12	3	4
K32	70.0		0.359	0.80	68 <sup>4)</sup>	3	11	5	5
K33	Cretaceous	77.2	0.106	0.60	76 <sup>4)</sup>	< 0.5	8	1	14
K01		72.2	0.138	0.57	71 <sup>4)</sup>	< 0.5	4	1	18
K23		66.9	0.173	0.83	67 <sup>4)</sup>	2	13	2	13
K04		66.1	0.010	0.13	27 <sup>4)</sup>	64	3	< 0.5	1
K20		66.4	0.197	0.60	67 <sup>4)</sup>	< 0.5	13	4	12
K21		66.0	0.193	0.70	68 <sup>4)</sup>	2	13	2	11
K34		64.9	0.138	0.47	65 <sup>4)</sup>	–	5	3	23
K40		62.0	0.158	0.28	65 <sup>4)</sup>	–	15	2	11
K24	Lower Tertiary	65.7	0.163	0.83	67 <sup>4)</sup>	2	13	1	10

1), 2) CaO and CO<sub>2</sub> content, MgO content (XRF, IR) are also considered  
 3) Alkalis, Si, Al content (XRF) and H<sub>2</sub>O content (IR) considered  
 4) Results of Rietveld examination of the digestion residue, considered in the phase calculation of the original sample  
 CaCO<sub>3</sub> (CaO) CaCO<sub>3</sub> content, calculated from CaO content (XRF) according to EN 197-1  
 Calcite (XRD) Calcite content, determined by XRD  
 MB Methylene blue adsorption  
 TOC Total organic carbon  
 Marked in blue CaCO<sub>3</sub> content ≤ 75 mass % (according EN 197-1, non-standard compliant limestones)

In Bezug auf den TOC-Gehalt waren alle 40 Kalksteinproben gemäß DIN EN 197-1 normkonform und entsprachen bis auf zwei Ausnahmen dem Kalksteintyp LL. Die in der DIN EN 197-1 festgelegte Grenze für die Methylenblau-Adsorption von max. 1,2 M.-% wurde ebenfalls von keinem Kalkstein überschritten.

Die im weiteren Versuchsverlauf eingesetzten Kalksteine wurden folgenden Typen zugeordnet:

- Kalksteine mit einem hohen Calcitgehalt und wenigen Nebenbestandteilen K03R (Referenz)
- Kalksteine mit einem hohen Dolomitgehalt K04, K16
- Kalksteine mit einem hohen Quarzgehalt und einem hohen Tongehalt K06, K23, K24
- Kalksteine mit einem niedrigen Quarzgehalt und einem niedrigen Tongehalt K05, K10
- Kalksteine mit einem niedrigen Quarzgehalt und einem hohen Tongehalt K26, K32
- Kalksteine mit einem hohen Quarzgehalt und einem niedrigen Tongehalt K01, K34

### 3.2 Untersuchungen an kalksteinhaltigen Zementen

Die Untersuchungen an den Mörteln mit CEM II/B-Zementen ergaben trotz aller Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung der verschiedenen Kalksteine keine relevanten Unterschiede in der Porositäts-, Gefüge- und Druckfestigkeitsentwicklung der Mörtelprüfkörper.

Durch eine Veränderung des Kalksteingehalts, der Kalksteinfeinheit oder Klinkerfeinheit wurden hingegen die Zementeigenschaften erwartungsgemäß signifikant beeinflusst. Die Granulometrie der Zementkomponenten war somit für die Zementeigenschaften maßgeblicher als die petrografischen Eigenschaften der Kalksteine. Mit nicht normgerechten Kalksteinen konnten vergleichbare Festigkeiten erreicht werden wie mit normgerechten Kalksteinen oder sogar dem besonders reinen Referenzkalkstein. Kleinere Unterschiede in der Porosität und der Mikrogefügeausbildung ergaben sich lediglich bei Mörteln auf Basis von Zementen mit dolomit- bzw. quarzreichen Kalksteinen. Dolomitreiche Kalksteine bewirkten ein etwas dichteres und quarzreiche Kalksteine ein etwas lockereres Zementsteingefüge, wenngleich auch dies keine relevante Auswirkung auf die Zementdruckfestigkeiten hatte (Bild 1). Die mikroskopischen Gefügemerkmale dieser Zemente korrelierten dennoch mit bestimmten Eigenschaften der Kalksteine. So wiesen die quarzreichen Kalksteinmehle ein recht homogenes Gefüge auf, enthielten zugleich aber zahlreiche größere und kleinere Quarzkörner. Auch aus den granulometrischen Untersuchungen ging hervor, dass die Quarzpartikel in den Kalk-

## 3 Results and discussion

### 3.1 Investigations on limestones

According to the quantitative phase analysis by XRD the calcite content of the limestones varied between 41 and 97 mass %. As secondary constituents dolomite, quartz, clay minerals and mica mainly occurred. With up to 21 mass % the clay mineral illite was the most common phase. Kaolinite was below 4 mass %, and swellable montmorillonite was detected only in trace amounts. With the exception of some dolomite samples the dolomite content of limestones was below 11 mass %. Differences in the chemical and mineralogical composition were found both in the limestones of different geological formations as well as of the same origin (Table 3).

Regarding the TOC content every 40 limestone samples were in compliance with EN 197-1 and with two exceptions, all limestones belonged to type LL. The limit value for methylene blue adsorption of maximum 1.2 % acc. to EN 197-1 was not exceeded by any limestone.

The selected limestones used in the further investigations were classified in the following types:

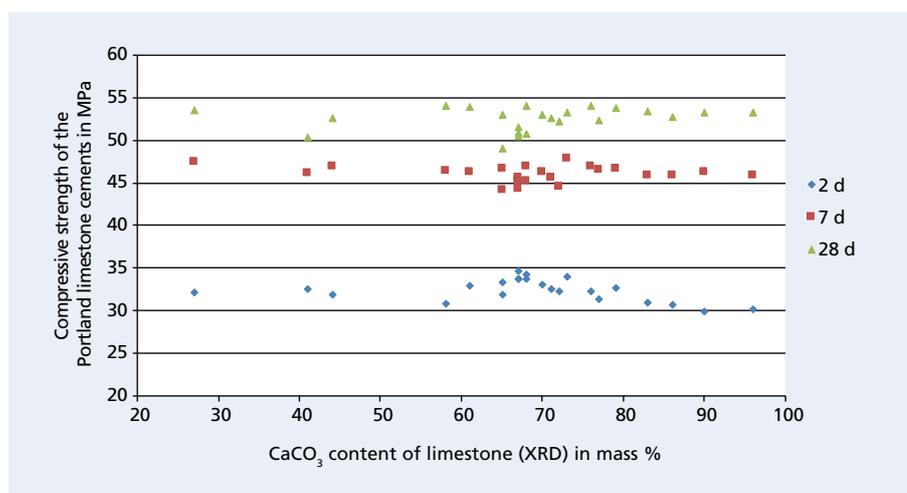
- Limestones with a high calcite content and little secondary constituents K03R (reference)
- Limestones with a high dolomite content K04, K16
- Limestones with a high quartz and a high clay content K06, K23, K24
- Limestones with a low quartz and a low clay content K05, K10
- Limestones with a low quartz and a high clay content K26, K32
- Limestones with a high quartz and a low clay content K01, K34

### 3.2 Investigations on limestone containing cements

The tests on the mortars with CEM II/B cements revealed that despite all the differences in the mineralogical composition of the various limestones, there were no relevant differences in the porosity, microstructure and compressive strength of the mortar test specimens.

By changing the limestone content, limestone fineness or cement fineness, however, as expected, the cement properties were significantly affected. The granulometry of the cement components was more relevant for the properties of cement than the petrographic characteristics of the limestones. With non-standard limestones similar compressive strengths were achieved, as with standard limestone or even the pure reference limestone. Minor differences in the porosity and microstructure formation were determined only in mortars based on cements with dolomite and quartz-rich limestones. Hardened cement pastes with dolomite rich limestones

showed a somewhat denser microstructure and pastes with quartz-rich limestones a somewhat looser microstructure, without relevant effects on the cement compressive strengths (Fig. 1). The microscopic structural features of the hardened cement pastes also correlated with certain properties of the limestones. The quartz-rich limestone samples had a fairly homogenous structure, but they contained numerous large and small quartz grains. Also the granulometric analysis showed that the quartz particles were enriched in the limestones with high quartz content primarily in the coarser fraction (> 32 microns). Possibly, these coarser quartz particles in the limestone contribute to the looser microstructure observed. However, the microstructure of the dolomite-rich limestones indicated a very homogeneous distribution of calcite and dolomite areas with predominantly small to medium particle sizes, which had a positive effect on the structural density of the hardened cement paste.



**Bild 1:** Druckfestigkeit der Portlandkalksteinzementmörtel CEM II/B-Zemente (30 M.-% Kalkstein) im Prüfalter von 2, 7 und 28 Tagen in Abhängigkeit vom röntgendiffraktometrisch bestimmten Calcitgehalt der Kalksteine, Mahlfineinheit der Kalksteine rd. 5000 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine  
**Figure 1:** Compressive strength of Portland limestone cement mortar (30 mass % of limestone) at the age of 2, 7 and 28 days, depending on the calcite content of the limestone determined by X-ray diffraction analysis, limestone fineness about 5000 cm<sup>2</sup>/g Blaine

steinmehlen mit hohen Quarzgehalten vorwiegend in der größeren Fraktion (> 32 µm) angereichert waren. Möglicherweise bewirkten diese größeren Quarzpartikel im Zement eine zusätzliche „Auflockerung“ des Gefüges. Das Mikrogefüge der dolomitreichen Kalksteine zeichnete sich hingegen durch eine sehr homogene Verteilung der Calcit- und Dolomitbereiche mit überwiegend kleinen bis mittelgroßen Partikelgrößen aus, was sich positiv auf die Gefügedichtigkeit des Zementsteins auswirkte.

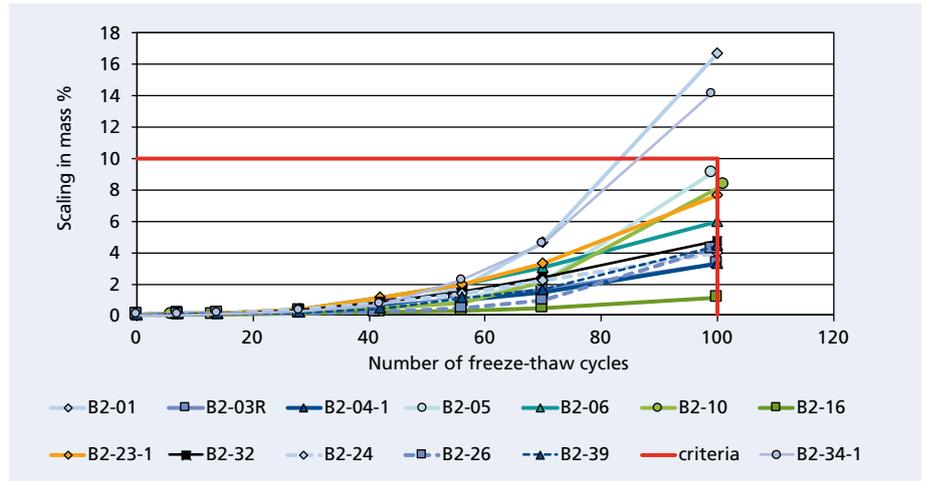
**3.3 Untersuchungen an kalksteinhaltigen Betonen**

Die Druckfestigkeitsuntersuchungen zeigten keinen signifikanten Zusammenhang zwischen der Betondruckfestigkeit und der Kalksteinzusammensetzung im Zement. Bei den Dauerhaftigkeitsuntersuchungen kam es in Abhängigkeit der eingesetzten Kalksteine hingegen zu deutlichen Unterschieden, allerdings nur bei Betonen auf Basis der CEM II/B-Zemente mit 30 M.-% Kalkstein. Mit den CEM II/A-Zementen mit 15 M.-% Kalkstein wurden durchweg gute Dauerhaftigkeitsergebnisse erzielt, obwohl auch hier überwiegend nicht normgerechte Kalksteine verwendet wurden. Die Unterschiede zwischen den CEM II/B-Betonen traten insbesondere bei den drei Prüfungen zum Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand auf. Die äußere Schädigung fiel zumeist gering aus und die Abnahmekriterien wurden zumeist nicht überschritten (Bilder 2 und 3). Lediglich die Betone B2-34-1 und B2-01 (Kalksteine mit einem hohen Quarzgehalt und einem niedrigen Tongehalt K01, K34) erfüllten die Kriterien der Würfelprüfung nicht (Bild 2).

Bei einigen Betonen war die innere Schädigung, erkennbar in Form eines Abfalls des dynamischen E-Moduls, so hoch, dass die Abnahmekriterien nicht eingehalten werden konnten (Bild 4).

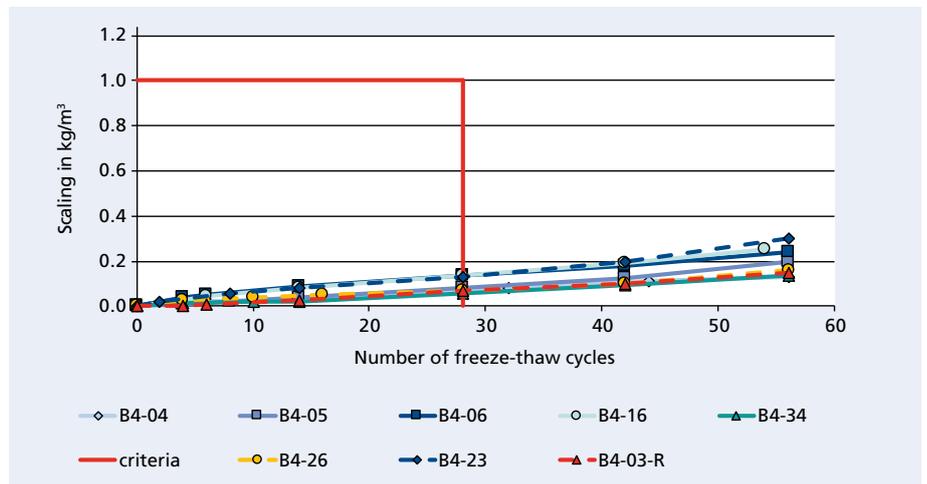
Eine klare Tendenz war jedoch erkennbar. Betone auf Basis der dolomitreichen Kalksteine als Zementhauptbestandteil zeigten durchweg einen hohen inneren und äußeren Frostwiderstand sowie einen Carbonatisierungs- und Chlorideindringwiderstand, der sogar etwas höher war als beim Beton auf Basis des Referenzzements mit calcitreichem Kalkstein. Bild 5 zeigt die Betonprüfkörper nach 100 Frost-Tau-Wechseln am Ende des Würfelverfahrens. Die beiden dolomitreichen Betone zeigten eine ähnlich niedrige Abwitterung wie der Beton auf Basis des Referenzzements.

Die mikroskopischen Untersuchungen an den beiden dolomitreichen Kalksteinmehlen ergaben, dass sich die Mikrogefüge durch eine sehr homogene Verteilung der Calcit- und



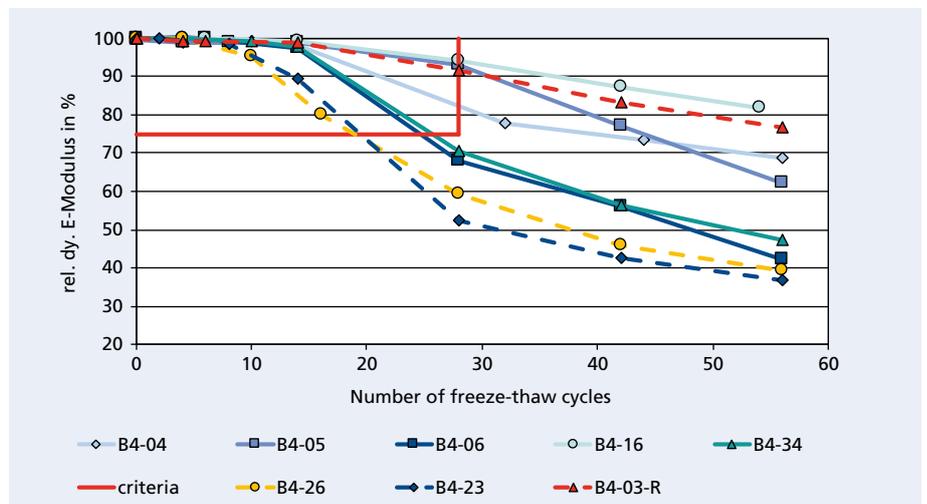
**Bild 2: Abwitterungen von Betonen B2 mit CEM II/B-Zementen im Würfelverfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel (Kalkstein-Nr. siehe Tabelle 3)**

**Figure 2: Scaling of concretes B2 with CEM II/B cements in the cube test method, depending on the number of freeze-thaw cycles (Limestone No. see Table 3)**



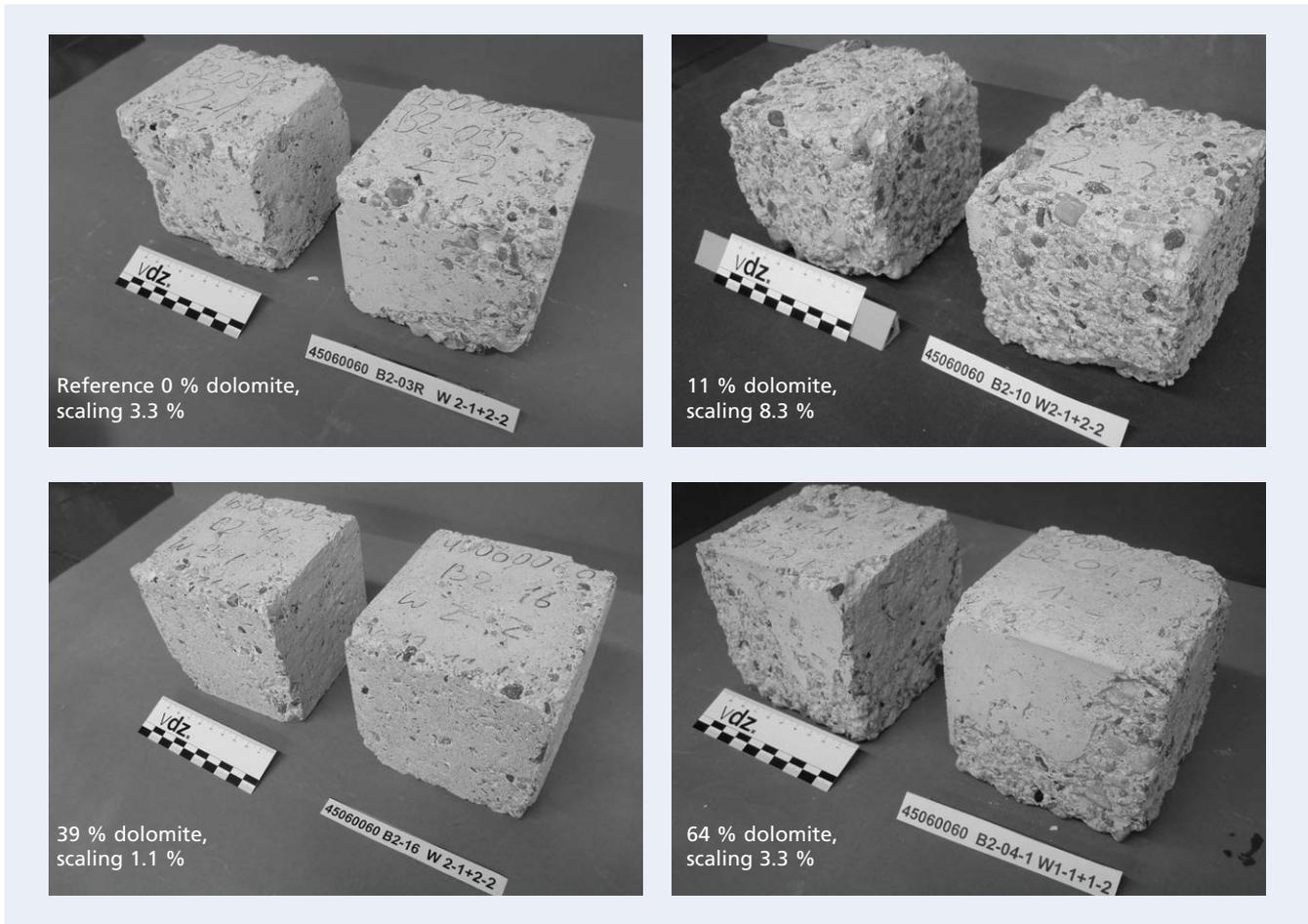
**Bild 3: Abwitterungen von Betonen B4 mit CEM II/B-Zementen im CF-/CIF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel (Kalkstein-Nr. siehe Tabelle 3)**

**Figure 3: Scaling of concretes B4 with CEM II/B cements in the CF/CIF test method, depending on the number of freeze-thaw cycles (Limestone No. see Table 3)**



**Bild 4: Relativer dynamischer E-Modul von Betonen B4 mit CEM II/B-Zementen im CF-/CIF-Verfahren in Abhängigkeit von der Anzahl der Frost-Tau-Wechsel (Kalkstein-Nr. siehe Tabelle 3)**

**Figure 4: Relative dynamic modulus of elasticity of concretes B4 with CEM II/B cements in the CF/CIF test method, depending on the number of freeze-thaw cycles (Limestone No. see Table 3)**



**Bild 5:** Betone B2 mit CEM II/B-Zementen nach 100 Frost-Tau-Wechseln (Würfelverfahren), Kalksteine mit unterschiedlichen Dolomitgehalten  
**Figure 5:** Concretes B2 with CEM II/B cements after 100 freeze-thaw cycles (cube test), limestones with different dolomite contents

Dolomitbereiche mit kleinen bis mittelgroßen Partikeln auszeichnen. Offensichtlich wirkte sich dieser Umstand positiv auf die Gefügedichtigkeit des Zementsteins bzw. Betons aus.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass das Abwitterungsverhalten der Betone während der Frost-Tau-Würfelprüfung mit dem Quarz/Ton-Massenverhältnis ( $Q/T$ ) der Kalksteine korrelierte (Bild 7). Mit steigendem Quarzgehalt nahm die Abwitterung zu. Enthalten die Kalksteine zusätzlich zum Quarz einen hohen Anteil an Ton, wiesen die Betone nur relativ geringe Abwitterungen auf. In Bild 6 sind die Betonprobekörper von sechs Zementen mit unterschiedlichen Quarz- und Tongehalten am Ende des Würfelverfahrens nach 100 Frost-Tau-Wechseln abgebildet. Das Massenverhältnis Quarz/Ton variierte zwischen 0,3 und 3,6 bei Anteilen von 14 bis 40 M.-% für Quarz plus Ton.

Die Prüfergebnisse des CIF-Verfahrens zur inneren Schädigung der Betone zeigten hingegen keine Korrelation mit dem Quarz/Ton-Massenverhältnis der Kalksteine. Bei Verwendung der quarz- und tonreichen Kalksteine lag der Rückgang des dynamischen E-Moduls über dem Grenzwert von 25 %. Die dolomitreichen Kalksteine bewiesen auch bei dieser Prüfung, dass sie zu einer guten Dauerhaftigkeit der Betone beitragen können. Der Rückgang des dynamischen E-Moduls lag wie beim Referenzzement bei unter 10 % (Bild 4).

Die Qualität des Kalksteins in puncto mineralogischer Zusammensetzung hatte keine negative Auswirkung auf den Carbonatisierungswiderstand der Betone. Signifikante Unterschiede zwischen normgerechten und nicht normgerechten Kalksteinen traten auch nicht bei der Prüfung des Chlorideindringwiderstands auf (Chloridmigrationskoeffizienten: 20 bis  $26 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s). Auch

### 3.3 Investigations on limestone containing concretes

The compressive strength tests showed no significant relationship between the concrete compressive strength and the limestone composition of the cement. With all CEM II/A cements consistently good durability results were obtained, although mainly non-standard limestones were used. In the durability tests on concretes based on the CEM II/B cements, different behaviour was observed due to the differences in the limestone composition. The differences between the CEM II/B concretes were particularly marked in the tests for frost and frost-thaw deicing salt resistance. The scaling was mostly small and the acceptance criteria were mainly not exceeded (Figs. 2 and 3). Only concretes B2-34-1 and B2-01 did not match the criteria of the cube test (Fig. 2).

In some concretes, the internal damage, recognizable in the form of a drop in the dynamic modulus of elasticity, was so high that the acceptance criteria were not complied with (Fig. 4). However, a clear trend was evident. Concretes on the basis of dolomite-rich limestones as the cement main ingredient (B4-04, B4-16) consistently showed a high internal and external frost resistance as well as a high carbonation and chloride penetration resistance, which was even higher than for the concrete based on the cement with the reference pure calcite limestone (K03-R). Fig. 5 shows concrete test specimens after 100 freeze-thaw cycles at the end of the cube test. Both concretes containing a dolomite-rich CEM II/B showed similar low scaling to the concrete on the basis of the reference cement.

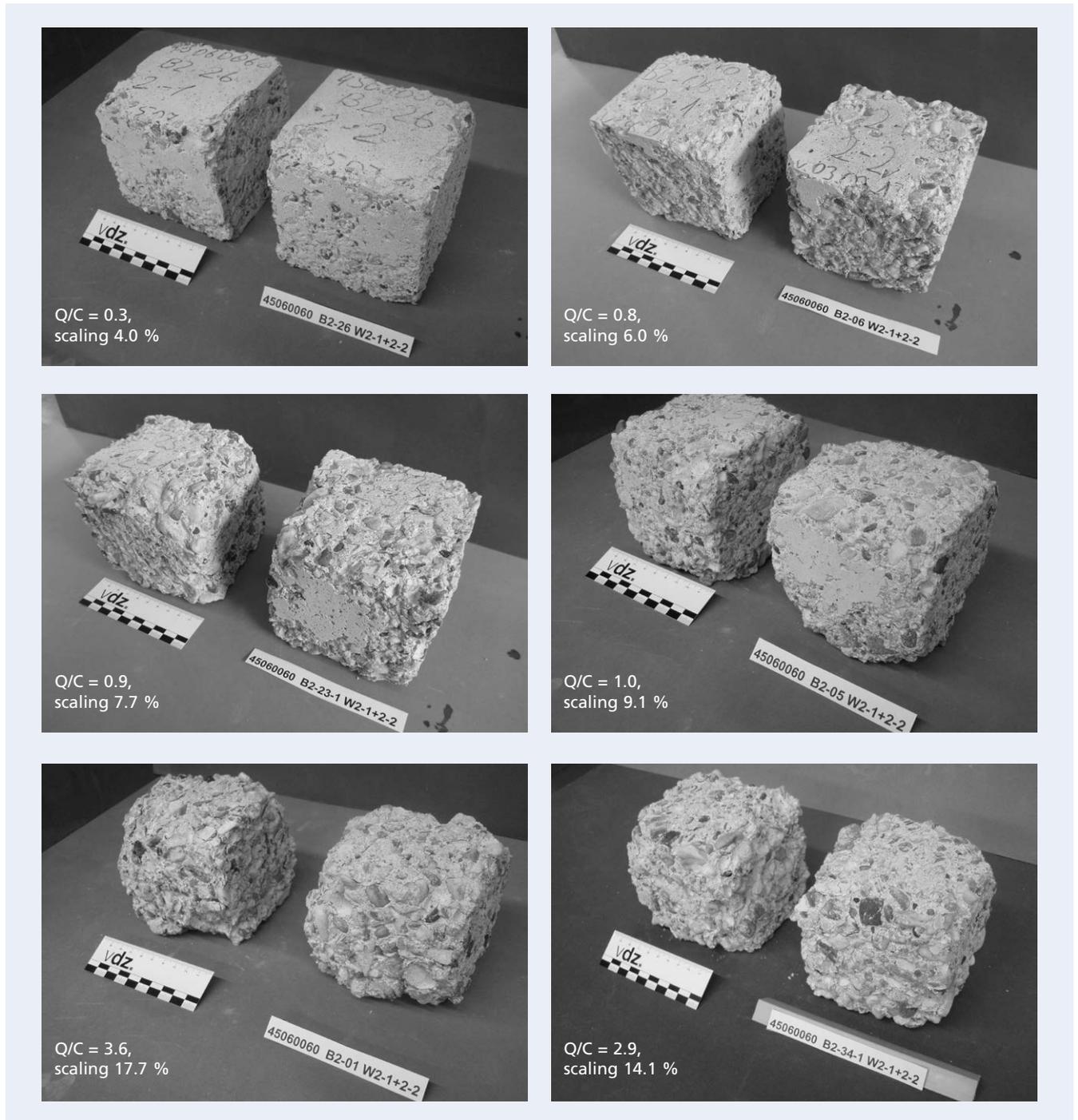
The microscopic examinations of the dolomite-rich limestones revealed that the microstructure was characterized by a very homogeneous distribution of calcite and dolomite areas with small

bei dieser Prüfung schnitt der Beton auf Basis des Zements mit dolomitreichem Kalkstein am besten ab.

**4 Zusammenfassung**

Im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten standen Untersuchungen an Zementen mit 30 M.-% (CEM II/B-L,LL) und 15 M.-% (CEM II/A-L,LL) Kalkstein. Es wurde untersucht, ob und wie sich nicht normgerechte Kalksteine von normgerechten Kalksteinen im Hinblick auf Zement- und Betoneigenschaften unterscheiden, und welche kalksteinspezifischen Parameter, neben den in der Zementnorm genannten Parametern, hierfür von Bedeutung sind.

to medium sized particles. Obviously, this positively affected the structural density of the hardened cement paste and the concrete. Furthermore, it was found that the scaling during the freeze thaw cube test correlated with the quartz to clay mass ratio (Q/C) of the limestones (Fig. 7). With increasing quartz content, the scaling increased. Limestones containing in addition to quartz a high proportion of clay, induced only relatively low scaling. The concrete test specimens of six cements with different quartz and clay contents at the end of the cube test period are shown in Fig. 6. The quartz to clay mass ratio varied from 0.3 to 3.6 at levels from 14 to 40 mass % of quartz plus clay.



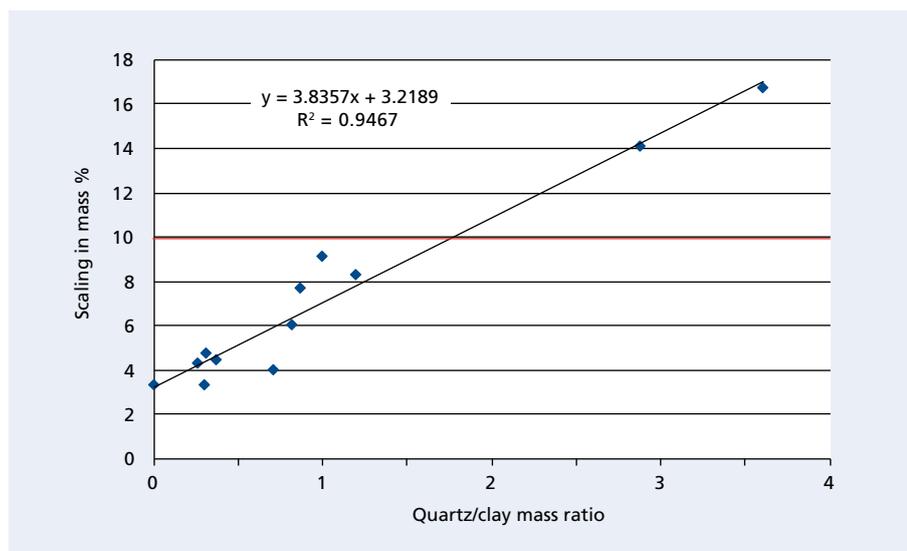
**Bild 6:** Betone B2 mit CEM II/B-Zementen nach 100 Frost-Tau-Wechseln (Würfelverfahren), Kalksteine mit unterschiedlichen Quarz-zu-Ton-Verhältnissen (Q/T): 4/15; 18/22; 13/15; 7/7; 18/5; 23/8 in Massenanteilen  
**Figure 6:** Concretes B2 with CEM II/B cements after 100 freeze-thaw cycles (cube test), limestones with different quartz to clay ratios (Q/C): 4/15; 18/22; 13/15; 7/7; 18/5; 23/8 in mass fractions

Die petrografischen Unterschiede der Kalksteine hatten sowohl für die CEM II/B- als auch CEM II/A-Zemente keinen signifikanten Einfluss auf die Druckfestigkeit und das Mikrogefüge der Zementmörtel und Betone. Die Zementeigenschaften wurden erwartungsgemäß vom Kalksteingehalt und den granulometrischen Parametern der Zementbestandteile dominiert.

Die Verwendung der nicht normgerechten Kalksteine führte im Vergleich zu den normgerechten Kalksteinen bei den Dauerhaftigkeitsuntersuchungen zu keiner Verringerung des Carbonatisierungs- und Chlorideindringwiderstands. Dolomitreiche Kalksteine hatte sogar eine positive Auswirkung auf den Chloridmigrationswiderstand. Die Anwesenheit feiner, zumeist homogen verteilter Tonpartikel im Kalkstein führte vermutlich zu einer Verfeinerung und Verdichtung des Betongefüges, was sich gleichfalls in einem höheren Carbonatisierungs- und Chloridmigrationswiderstand äußerte.

Bei den Frostwiderstandsprüfungen zeigten die Betone auf Basis der dolomitreichen Portlandkalksteinzemente durchweg sehr gute Ergebnisse. Um diese Ergebnisse auf eine breitere Basis zu stellen, sollen im Forschungsinstitut der Zementindustrie in einem Nachfolgeprojekt Untersuchungen mit weiteren dolomitreichen Kalksteinen und auch reinen Dolomiten folgen.

Bei den Frostprüfungen wiesen die Betone mit CEM II/A-Zementen unabhängig vom Kalkstein vergleichbare, gute Dauerhaftigkeitseigenschaften auf. Hingegen zeigten sich leichte Unterschiede mit den CEM II/B-Zementen. Bei den nicht normgerechten Kalksteinen mit höherem Quarz- und/oder Tongehalt korrelierte das Quarz/Ton-Masseverhältnis mit dem Abwitterungsverhalten der Betone in den Frost-Würfelprüfungen. Ein höherer Tonanteil hatte einen positiven Einfluss auf das Abwitterungsverhalten, wohingegen sich ein höherer Quarzanteil negativ auswirkte (Bild 7). Eine Ursache für diese Korrelation könnte sein, dass fein verteilte Tonminerale zu einer Gefügeverdichtung führen, Quarz, als inerte Stoff, generell aber zu einer Verschlechterung der Kalksteinqualität. Die im Wesentlichen vorkommenden Tonphasen Illit und Kaolinit gelten zwar nicht generell als reaktiv, setzen aber möglicherweise bei höheren pH-Werten oberflächlich, und insbesondere bei feiner Verteilung, geringe Mengen an „reaktivem“ Aluminium und Silizium frei. Diese können die Reaktivität des Kalksteins erhöhen, indem verstärkt Hemi- und/oder Monocarboaluminat und Calciumsilikathydrat gebildet wird. Hierdurch



**Bild 7:** Zusammenhang zwischen der Abwitterung von Betonen mit CEM II/B-Zementen im Würfelverfahren nach 100 FTW und dem Gehalt an Ton und Quarz (als Quarz/Ton-Massenverhältnis) im Kalkstein; CEM II/B-Zemente mit 30 M.-% Kalkstein und einer Feinheit von 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$  nach Blaine

**Figure 7:** Relationship between the scaling of concrete with CEM II/B cements in the cube test after 100 freeze thaw cycles and the content of clay and quartz (as quartz to clay ratio) in limestone; CEM II/B cements with 30 mass % of limestone and a fineness of 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$  Blaine

The test results of the CIF test on the internal damage of concretes, however showed no correlation with the quartz to clay mass ratio of the limestones. All concretes with quartz and clay-rich limestones showed a decrease of the dynamic modulus of elasticity above the limit of 25 %. However, in this test, the dolomite-rich limestones also demonstrated that they contribute to a good durability of the concretes. The decline of the dynamic modulus of elasticity was with at less than 10 % the same as for the reference limestone (Fig. 4).

The quality of the limestone in terms of mineralogical composition had no negative effect on the carbonation of the concrete. Significant differences between standard and non-standard limestones did not occur even when examining the resistance to penetration of chloride (chloride migration coefficients: 20 to 26  $\cdot 10^{-12}$   $\text{m}^2/\text{s}$ ). The concrete based on the cement with the dolomite-rich limestone showed the best chloride migration resistance in this examination.

#### 4 Final remarks

Cements with 15 mass % (CEM II/A-L,LL) and especially with 30 mass % (CEM II/B-L,LL) were in the focus of the studies. It should be investigated how non-standard compliant limestones differ from standard compliant limestones regarding cement and concrete properties, and which limestone-specific parameters, in addition to the parameters mentioned in the cement standard, are of relevance.

The petrographic differences in the limestones had no significant effect on the compressive strength and the microstructure of the cement mortars and concretes. As expected the cement properties were dominated mainly by the limestone content and the granulometric parameters of the cement components. Concretes with CEM II/A-cements showed consistently good durability. Concretes with CEM II/B-cements showed some differences in durability which could be attributed to specific limestone properties.

In general, the use of the non-standard compliant limestones did not lead to a reduction of the carbonation and chloride penetration resistance. The use of dolomite-rich limestones even had a positive effect regarding the chloride migration resistance. The presence of a certain proportion of fine, mostly homogeneously distributed, clay particles apparently contributed to a refinement and compaction of the concrete structure, which was also reflected in an increased carbonation and chloride migration resistance.

In the frost resistance tests the samples based on the dolomite-rich Portland limestone cements consistently showed very good results. To broaden the data base further studies with other limestones rich in dolomite and with pure dolomites are planned.

In the studies with non-standard compliant limestones with higher quartz and/or clay content, it turned out that the quartz to clay mass ratio correlated with the scaling behaviour of the concretes during the frost cube tests. A higher proportion of clay in the limestone had positive and higher quartz content negative influence on scaling during the cube test (Fig. 7). The reasons for this correlation could be that finely divided clay minerals generate a denser microstructure and therefore a compaction of the limestone structure. Quartz, as an inert material, generally leads to a looser microstructure of the limestone. The essentially occurring clay phases illite and kaolinite are not generally con-

könnte es zu einer positiven Auswirkung auf das Zementsteingefüge kommen, wobei der Effekt von der Größe und der Verteilung der Tonminerale im Kalkstein abhängig wäre. Auch dieser Aspekt müsste in ergänzenden Versuchen mit weiteren Kalksteinen verifiziert werden.

### Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben IGF 17226 N der Forschungsvereinigung VDZ gGmbH wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

sidered to be reactive, but may release at higher pH values, in particular when finely dispersed, low levels of “reactive” aluminum and silicon. This can increase the reactivity of the limestone by enforcing the formation of hemi- and/or mono-carboaluminate hydrates and calcium silicate hydrates. This could lead to a positive impact on the hardened cement paste structure, whereby the effect would depend on the size and distribution of the clay minerals in the limestone. This aspect also needs to be verified in additional experiments with further limestones.

### Acknowledgement

The IGF project IGF 17226 N of the research association VDZ gGmbH was sponsored by the Federation of Industrial Cooperative Research Associations within the framework of the scheme to promote Industrial Collective Research and Development (IGF) of the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy based on a resolution passed by the German Bundestag.

### Literatur / Literature

- [1] Albeck, J.; Sutej, B.: Neue Zemente – Eigenschaften von Betonen aus Portlandkalksteinzement. *Beton* 41 (1991) H. 5, pp. 240–244.
- [2] Ellerbrock, H.-G.; Sprung, S.; Kuhlmann, K.: Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement. Teil III: Einfluss des Mahlprozesses. *Zement-Kalk-Gips* 43 (1990) H. 1, pp. 13–19.
- [3] Dhir, R. K.; Limbachiya, M. C.; McCarthy, M. J.; Chaipapanich, A.: Evaluation of portland limestone cements for use in concrete construction. *Materials and Structures* 40 (2007), pp. 459–473.
- [4] Ramezani-pour, Ali A.; Ghiasvand, E.; Nickseresht, I.; Mahdikhani, M.; Moodi, F.: Influence of limestone on performance of Portland limestone cement concretes. *Cement & Concrete Composites* 31 (2009), pp. 715–720.
- [5] Matschei, T.; Glasser, F. P.: The influence of limestone on cement hydration. *ZKG International* 59 (2006) No. 12, pp. 78–86.
- [6] Siebel, E.; Sprung, S.: Einfluss des Kalksteins im Portlandkalksteinzement auf die Dauerhaftigkeit von Beton. *Beton* 41 (1991), H. 3, S. 113–117; H. 4, S. 185–188.
- [7] Sprung, S.; Siebel, E.: Beurteilung der Eignung von Kalkstein zur Herstellung von Portlandkalksteinzement. *Zement-Kalk-Gips* (1991) H. 1, S. 1–11.
- [8] Bonavetti, V.; Danza, H.; Menendez, G.; Gabrera, O.; Irrasar, E. F.: Limestone filler cement in low w/c concrete. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) No. 6, pp. 865–871.
- [9] Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen. Schlussbericht BMBF-Forschungsvorhaben, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf 2009.
- [10] Bunke, N.: Prüfung von Betonen. Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048. Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, H. 422, Berlin 1991.
- [11] Chlorideindringwiderstand von Beton. BAW-Merkblatt, Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe 2012.
- [12] Setzer, M. J.; Fagerlund, G.; Janssen, D. J.: CDF-Test – Prüfverfahren des Frost-Tau-Widerstands von Beton – Prüfung mit Taumittel-Lösung (CDF) – RILEM Recommendation. *Betonwerk und Fertigteil-Technik* 63 (1997) H. 4, S. 100–106.
- [13] Frostforschung von Beton. BAW-Merkblatt, Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe 2004.