

Einfluss von CO₂-Druck und Feuchtegehalt auf das Porengefüge von zementgebundenen Materialien während der Carbonatisierung

Charlotte Thiel

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen
Universität München zur Erlangung einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Alisa Machner

Prüfer*innen der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Christoph Gehlen
2. apl. Prof. Dr.-Ing. Anya Vollpracht

Die Dissertation wurde am 23.03.2023 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die TUM School of Engineering and Design am 12.05.2023 angenommen.

Vorwort

Ausgangspunkt der vorliegenden war der DFG-Antrag „Einfluss von CO₂-Druck und Betonfeuchtegehalt auf das Porengefüge des Betons während der Carbonatisierung“. Der Antrag wurde maßgeblich von Robin Beddoe verfasst. Ihm gilt mein großer Dank – nicht nur für die Ausarbeitung des Antrags, sondern besonders für die stete Diskussionsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Christoph Gehlen für das entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheit bei der Bearbeitung der vielen spannenden Aufgaben, die ich am cbm übernehmen durfte. Insbesondere die Möglichkeit, mir abseits der Thematik meiner Dissertationen einen breiten Wissens- und Erfahrungsschatz anzueignen, ist für meine jetzige Tätigkeit unentbehrlich und keinesfalls selbstverständlich. Für die Übernahme des Koreferats und die wertvollen Kommentare danke ich herzlich Prof. Dr. Anya Vollpracht. Vielen lieben Dank an Prof. Dr. Alisa Machner für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Der DFG gilt mein Dank für die Finanzierung des Projekts. Der Dyckerhoff GmbH, der CEMEX Kies und Splitt GmbH sowie der EP Power Minerals GmbH danke ich für die kostenfreie Bereitstellung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien.

Für den guten und konstruktiven Austausch bedanke ich mich herzlich bei Dirk Lowke, Thorsten Stengel, Sylvia Keßler, Harald Hilbig, Dr. Urbonas, Oliver Mazanec, Thomas Kränkel und der gesamten AG2. Manuel Schraml, Emilie Hermann, Maren Sturm, Lola May, Simon Rumpmayr, Elke Ziehensack, Andrea Skora, Anian Schön, Simon Krumscheid, Daniel Schratt, Sina Schardt, Monika Birner, Isabelle Resch, Anika Haas, Alexander Haynack, Christine Braun, Livia Steinle und Johanna Kratzer danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten. Euer großer persönlicher Einsatz hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die stete Antwortbereitschaft in Sachen NMR danke ich herzlich Jürgen Klotz. Für die Durchführung und der Unterstützung bei der Auswertung der XRD-Messungen danke ich Karin Hartlieb-Pfüller und Linda Irbe. Hans Gottmann danke ich für die Einweisung in den Autoklav und die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung. Für die Unterstützung der praktischen Arbeiten danke ich herzlich Klaus Linz, Thomas Höhn, Barnabas Omozokpia, Maik Hobusch und Nicolai Klein. Amir Rahimi danke ich sehr für die Kontrolle der Klimageräte an zahlreichen Wochenenden. Margit Thiel danke ich herzlich für das Korrekturlesen.

Die Zeit am cbm war für mich unglaublich wertvoll und ich möchte an dieser Stelle all den wundervollen Menschen danken, die mich ein Stück meines Weges begleitet haben.

München im Mai 2023

Charlotte Thiel

Kurzfassung

Zementgebundene Baustoffe carbonatisieren in der Regel durch den Kontakt mit der Außenluft. Die Carbonatisierung führt zum Verlust des alkalischen Milieus in zementgebundenen Baustoffen und kann bei Stahlbetonbauteilen zur Depassivierung der Bewehrung führen, die in der Konsequenz korrosionsbereit vorliegt. Um insbesondere vor dem Hintergrund steigender CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre sowie der zunehmenden Klinkersubstitution im Zement, Fehlprognosen bzgl. des Carbonatisierungswiderstands auszuschließen und geplante Nutzungszeiten von Bauwerken zu gewährleisten, ist eine vertiefte Kenntnis über die Mechanismen der Carbonatisierung nötig.

Zementstein-, Mörtel- und Betonproben wurden in verschiedenen CO₂/N₂-Gasgemischen bei Variation des Gesamtgasdrucks und der relativen Feuchte gelagert. Simultan wurde der tiefenabhängige Wassergehalt in der Randzone bestimmt, die Bildung und Lösung von Phasen mittels TGA und XRD ermittelt und das Porengefüge durch kapillares Saugen und Quecksilberdruckporositätsmessungen quantifiziert.

Hierbei erwiesen sich nicht nur CO₂-Konzentration, Druck, w/b-Wert und Zementart, sondern insbesondere der Feuchtegehalt während der Carbonatisierung als wesentlicher Einflussparameter auf die Carbonatisierungsgeschwindigkeit und die Phasen- sowie Gefügeveränderungen. Bei Mörteln mit Portlandzement carbonatisierte Portlandit bei 92 % relativer Luftfeuchte vollständig, bei 65 % und darunter verblieb sowohl bei beschleunigter Carbonatisierung als auch bei vierjähriger natürlicher Carbonatisierung noch restliches Portlandit in den Proben, während die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen mit der Zeit kontinuierlich fortgeschritten ist und zur Bildung von Mikrorissen führte. Diese Mikrorisse bilden zusätzliche Transportwege, die zum einen eine schnelle Einstellung des Ausgleichsfeuchtegehalts der Baustoffe ermöglichen, andererseits das Fortschreiten der Carbonatisierung begünstigen.

Bei allen untersuchten Proben führte die Carbonatisierung zu einer Abnahme der Gesamtporosität, woraus allerdings nicht geschlussfolgert werden kann, dass sich die Carbonatisierung positiv auf den Widerstand gegenüber dem Eindringen von Wasser und Schadstoffen auswirkt. Messungen des kapillaren Saugens zeigten eine Zunahme der aufgenommenen Wassermenge infolge Carbonatisierung, was mit der Bildung von Mikrorissen erklärt werden konnte und durch Carbonatisierungsschwinden verursacht wird. Nicht carbonatisierte Proben wiesen über einen Zeitraum von vier Jahren ebenfalls eine deutliche Abnahme der Gesamtporosität auf, was auf Selbstabdichtungseffekte zurückzuführen ist. Relative Feuchten zwischen 35 und 50 % führten insbesondere bei Mischungen mit einem feineren Ausgangsgefüge durch puzzolanische oder latent hydraulische Zusatzstoffe zu einer höheren Beschleunigung der Carbonatisierungstiefe als bei Mischungen aus reinem Portlandzementklinker. Um den natürlichen Carbonatisierungswiderstand im einem Schnellprüfverfahren zuverlässig abzuschätzen, erwiesen sich bei 2 und 10 Vol.-% CO₂ moderate relative Feuchten zwischen 50 und 65 % am effizientesten.

Durch Anlegen eines äußeren Gasdrucks wird CO₂ tiefer in die Proben eingebracht und damit die Carbonatisierung beschleunigt, ohne dabei die Hierarchie der unterschiedlichen Zusammensetzungen zu verändern. Damit ist die Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands zementgebundener Werkstoffe unter Anlegen eines geringen äußeren Drucks bis 5 barg zeitraffend und genau möglich. Hier zeigten 65 % relative Luftfeuchte während Vorlagerung und Exposition zuverlässige Ergebnisse. Darüber hinaus kann durch Anpassen der relativen Feuchte an Praxisbedingungen zukünftig das tatsächliche Verhalten zementgebundener Materialien besser abgeschätzt werden, als bei einem Schnelltest der pauschal bei einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit Materialien prüft.

Die Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis der bei Carbonatisierung ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse. Der beschleunigende Einfluss eines erhöhten Gasdrucks auf die Carbonatisierung konnte nachgewiesen werden und ist ein sinnvolles Vorgehen, um unterschiedliche zementgebundene Materialien bzgl. ihres Carbonatisierungswiderstands effizient zu bewerten. Um die Präzision der Methodik zukünftig zu erhöhen und einen wirtschaftlichen Einsatz des Verfahrens zu ermöglichen, sollte der Versuchsaufbau dahingehend automatisiert werden, dass die Einstellung von CO₂-Gehalt, Druck und relativer Luftfeuchte in engen Grenzen möglich ist.

Abstract

Carbonation of cementitious materials is inevitable for components in direct contact with the atmosphere containing appr. 0.04 vol.-% CO₂. In the presence of carbon dioxide and moisture, the carbonation reaction leads to the loss of the alkaline environment and thus to the depassivation of the reinforcement, which can corrode. To exclude false predictions regarding the carbonation resistance and to ensure planned service lives of structures, a more in-depth knowledge of the mechanisms of carbonation is necessary.

Hardened cement paste, mortar and concrete samples were stored in different CO₂/N₂ gas mixtures with variation of total gas pressure and relative humidity. Simultaneously, depth-resolved water content in the near-surface zone was determined with single-sided NMR, the formation and dissolution of phases was determined by TGA and XRD, and the pore structure was quantified by capillary suction and mercury intrusion porosimetry (MIP) measurements.

Not only CO₂ concentration, pressure, w/b-value, and cement type, but also the moisture content during carbonation effected the carbonation progress essentially. In mortars with Ordinary Portland Cement, portlandite carbonated completely at 92% RH. At 65% and below, residual portlandite remained in the specimens both during accelerated carbonation and during four years of natural carbonation. C-S-H carbonation progressed continuously with time leading to the formation of microcracks. These microcracks form additional transport paths, which allow a fast adjustment of the equilibrium moisture content of the building materials and favour the progression of carbonation. Carbonation also resulted in a decrease in the total porosity. However, capillary suction increased with carbonation, which could be explained by an increase in microcracks in the near-surface region caused by carbonation shrinkage. Non-carbonated specimens also showed a significant decrease in total porosity over a four-year period, which could be attributed to self-desiccation.

Relative humidities between 35 and 50% led to a higher acceleration of carbonation, especially for low clinker mixtures since the humidity was sufficient for carbon dioxide to dissolve in water while at the same time the capillary pore structure was less saturated with water and thus CO₂ could diffuse faster. To reliably estimate the carbonation resistance in an accelerated test procedure, the storage combination of 65% initial moisture and 50% exposure moisture proved to be most efficient at 2 and 10% CO₂ by volume.

By applying an external gas pressure, CO₂ permeates deeper into the samples, thus accelerating carbonation without changing the hierarchy of the different compositions. Thus, the determination of the carbonation resistance of cementitious materials is efficiently and accurately possible under the application of a low external pressures up to 5 barg. Here, 65% initial moisture and 65% exposure moisture showed reliable results.

The main contributions of this thesis are an advanced understanding of carbonation and a new approach to test carbonation resistance of cementitious materials by applying increased gas pressure at relative humidities of 50 - 65 %. To increase the precision of the methodology in future and to enable an economical use, the test setup should be automated to enable precise adjustment of CO₂ content, pressure, and relative humidity.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	IV
1 Einführung und Einordnung der Arbeit	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung, Themenabgrenzung und Aufbau der Arbeit	1
2 Grundlagen der Carbonatisierung von zementgebundenen Materialien	4
2.1 Übersicht	4
2.2 Struktur und Aufbau zementgebundener Materialien	4
2.3 Wasser im Zementstein	10
2.4 Transport von CO ₂ in zementgebundene Materialien	12
2.4.1 Allgemeines	12
2.4.2 Diffusion	12
2.4.3 Permeation	15
2.5 Carbonatisierungsreaktionen	17
2.5.1 Übersicht	17
2.5.2 Lösung und Carbonatisierung von Portlandit	19
2.5.3 Lösung und Carbonatisierung von C-S-H	21
2.5.4 Auswirkungen der Carbonatisierungsreaktionen	23
2.6 Maßgebende Einflussparameter auf die Carbonatisierung	25
2.6.1 Übersicht	25
2.6.2 Porengefüge und Phasenbestand	25
2.6.3 Feuchtigkeit	27
2.6.4 CO ₂ -Partialdruck	27
2.6.5 CO ₂ -Gasdruck	31
2.7 Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands	34
2.8 Fazit	36
3 Materialien und Methoden	39
3.1 Untersuchungskonzept	39
3.1.1 Allgemeines	39
3.1.2 Versuche an Zementsteinpulvern	41
3.1.3 Versuche an Mörtelscheiben	41

3.1.4 Versuche an Mörtelzylindern und -prismen	41
3.2 Lagerung	41
3.3 Ausgangsstoffe und Zusammensetzungen	42
3.3.1 Ausgangsstoffe	42
3.3.2 Zementsteinrezepturen und Herstellung	43
3.3.3 Mörtelrezepturen und Herstellung	44
3.4 Untersuchungsmethoden	46
3.4.1 Übersicht	46
3.4.2 CO ₂ -Druckbeaufschlagung	46
3.4.3 Farbindikatortest	48
3.4.4 Permeabilität	50
3.4.5 Gesamtporosität und Porengrößenverteilung	52
3.4.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)	54
3.4.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	54
3.4.8 ¹ H-NMR Relaxometrie	56
3.4.9 ²⁹ Si-NMR Spektroskopie	59
4 Ergebnisse zur natürlichen Carbonatisierung	61
4.1 Allgemeines	61
4.2 Zementsteinpulver	61
4.3 Mörtelscheiben	64
4.4 Mörtelzylinder	66
4.5 Fazit	74
5 Ergebnisse zur beschleunigten Carbonatisierung	76
5.1 Übersicht	76
5.2 Carbonatisierung bei erhöhten CO ₂ -Konzentrationen bis 10 Vol.-%	77
5.2.1 Zementsteinpulver	77
5.2.2 Mörtelscheiben	81
5.2.3 Mörtelzylinder	83
5.3 Carbonatisierung bei erhöhten Gasdrücken bis 10 barg	90
5.3.1 Übersicht	90
5.3.2 Mörtelscheiben	91
5.3.3 Mörtelzylinder	93
5.4 Die Rolle des Ausgangsfeuchtegehalts auf die Carbonatisierung	101
5.4.1 Variation des Ausgangsfeuchtegehalts bei erhöhten CO ₂ -Konzentrationen	101

5.4.2 Variation des Ausgangsfeuchtegehalts bei erhöhtem CO ₂ -Gasdruck	106
5.5 Die Rolle des Feuchtegehalts während der CO ₂ -Beaufschlagung	108
5.5.1 Variation des Feuchtegehalts bei erhöhten CO ₂ -Konzentrationen bis 10 Vol.-%	108
5.5.2 Variation des Feuchtegehalts bei Anlegen eines erhöhten Gasdrucks	111
5.6 Fazit	112
6 Empfehlungen für einen Schnelltest zur zuverlässigen Bewertung des Carbonatisierungswiderstands zementgebundener Materialien	115
6.1 Vorbemerkung	115
6.2 Probengeometrie	115
6.3 Nachbehandlung	116
6.4 Vorlagerung	116
6.5 Beschleunigte Carbonatisierung	117
6.6 Versuchsdauer, Prüfzeitpunkte und Untersuchungsmethoden	118
6.7 Prüfbericht	119
6.8 Präzision	119
6.9 Fazit	119
7 Zusammenfassung und Ausblick	120
Literaturverzeichnis	126
Anhang A Zusammensetzungen	140
Anhang B Ergänzungen zu den NMR-Messungen	142
Anhang C Kalibrierung ¹ H-NMR	144
Anhang D Ergänzende Ergebnisdarstellungen	145

Abkürzungsverzeichnis

A

A	Aragonit
ACC	beschleunigte Carbonatisierung

B

bspw.	Beispielsweise
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise

C

°C	Grad Celsius
ca.	circa
CEM I	Portlandzement
CEM III	Hochofenzement
CH	Portlandit
C-S-H	Calcium-Silikat-Hydrat
cm	Zentimeter

D

d _c	Carbonatisierungstiefe
d.h.	das heißt

E

evtl.	eventuell
-------	-----------

F

F	FeO ₂
f _c	Druckfestigkeit

G

ggf.	gegebenenfalls
GV	Glühverlust

H

H ₂ CO ₃	Kohlensäure
--------------------------------	-------------

I

i.d.R.	in der Regel
ITZ	Kontaktzone (Interfacial Transition Zone)

J

J	Joule
---	-------

K

K	Kelvin
kg	Kilogramm
k _{ACC}	Carbonatisierungskoeffizient unter beschleunigten Bedingungen
k _{NAC}	Carbonatisierungskoeffizient unter natürlichen Bedingungen

N

N	Newton
NAC	natürliche Carbonatisierung
n.b.	nicht bestimmt
N _c	nicht carbonatisiert
nm	Nanometer
NMR	Magnetische Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)

M

m	Meter
---	-------

Abkürzungsverzeichnis

M.-%	Massenprozent
mm	Millimeter
MIP	Quecksilberdruckporosimetrie (Mercury Intrusion Porosimetry)
µm	Mikrometer

O

OPC	Portlandzement, CEM I (<i>Ordinary Portland Cement</i>)
-----	---

P

Pa	Pascal
P _{ACC}	Beschleunigte Carbonatisierung mit erhöhtem Gasdruck
P _{atm}	Atmosphärendruck (0,95 bar)
ppm	Parts per million

R

RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R	Gaskonstante ($8,31446261815326 \frac{kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol \cdot K}$)
RH	relative Feuchte [%]
ρ	Dichte

S

s	Sand
SCM	Zusatzstoffe (Supplementary Cementitious Materials)
s/z	Verhältnis Sand zu Zement

T

T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse

U

u.a.	unter anderem
------	---------------

V

V	Vaterit
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent

X

x _c	Carbonatisierungstiefe
XRD	Röntgendiffraktometrie

W

w/b-Wert	Wasser-Bindemittel-Wert
w/z-Wert	Wasser-Zement-Wert

Zementchemie

A	Al ₂ O ₃
C	CaO
F	Fe ₂ O ₃
H	H ₂ O
S	SiO ₂
\bar{s}	SO ₃
\bar{c}	CO ₂

1 Einführung und Einordnung der Arbeit

1.1 Einleitung

Die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe verändert das Gefüge des Zementsteins signifikant. Während sie lange Zeit nur als Schädigungsmechanismus für Stahlbetonbauwerke betrachtet wurde, gibt es mittlerweile verschiedene Ansätze zementgebundene Baustoffe gezielt zu carbonatisieren, um so die Druckfestigkeit zu erhöhen [1; 2], CO₂ aus der Atmosphäre zu speichern [3; 4] oder unerwünschte Reaktionen mit Alkalien zu unterdrücken [5]. Unter natürlichen Bedingungen ist die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe ein sehr langsamer Prozess. So weisen handelsübliche Betone Carbonatisierungskoeffizienten zwischen 1 und $7 \text{ mm}/\sqrt{\text{Jahr}}$ auf [6; 7]. In der Folge dauert die Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands von Beton im Labor unter natürlichen Bedingungen bis zu 2 Jahren [8]. Diese Zeit ist häufig nötig, um die Carbonisierungstiefe präzise bestimmen zu können. Mit der Einführung der DIN EN 12390-12:2020-04 [9] kann der Carbonatisierungswiderstand bei einer erhöhten CO₂-Konzentration von $3 \pm 0,5 \text{ Vol.-%}$ ermittelt werden. Diese Prüfung beginnt im Alter von 42 d und dauert 70 d. Da die Prüfung des Carbonatisierungswiderstands unter erhöhten CO₂-Konzentrationen in der Fachwelt immer noch umstritten ist [10], werden nachfolgend die chemischen und physikalischen Mechanismen der Carbonatisierung zementgebundener Materialien untersucht. Das hierdurch entstehende grundlegende Verständnis ist wichtig, um einerseits dem veränderten Zementmarkt [11], und andererseits den steigenden CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre Rechnung zu tragen. So besitzen Betone mit Kompositzementen einen geringeren Portlanditgehalt und sind im Vergleich zu Betonen aus Portlandzement nachbehandlungsempfindlicher, was für den Korrosionsschutz der Bewehrung nachteilig sein kann [12]. Gleichzeitig führt die Verringerung des Klinkergehalts zur Reduzierung der grauen Energie und des CO₂-Fußabdrucks von Zement und ist damit ein wichtiger Bestandteil der „5C“-Strategie [13; 14] zur Erreichung der Klimaziele. Diese Arbeit untersucht daher Möglichkeiten und nötige Randbedingungen, um den Carbonatisierungswiderstand von zementgebundenen Baustoffen zeitraffend und genau zu bestimmen.

1.2 Zielsetzung, Themenabgrenzung und Aufbau der Arbeit

Um die Leistungsfähigkeit von Stahlbeton bewerten zu können, werden Anforderungen in DIN 1045/DIN EN 206 [15; 16] an die Zusammensetzung und den Einbau für die verschiedenen zu erwartenden Expositionen gestellt. Daneben kann die Leistungsfähigkeit von Stahlbeton mittels geeigneter Prüfungen nachgewiesen und folglich sichergestellt werden. Mit semi- oder vollprobabilistischen Modellen kann weiterhin das Langzeitverhalten von Stahlbeton prognostiziert werden. Ein wichtiger Eingangsparameter in solche Modelle ist der Carbonatisierungswiderstand von Beton. Dieser wird aktuell unter natürlichen Bedingungen bestimmt, was aufgrund der langen Dauer oft unwirtschaftlich und stets mit hohen Streuungen verbunden ist, da sich geringe Carbonisierungstiefen mit höherer Standardabweichung ablesen lassen als höhere Tiefen. Durch den Einsatz präziser, richtiger und beschleunigter Prüfverfahren könnte auf aufwändige Langzeitversuche verzichtet werden. Derzeit existiert global eine Vielzahl an Prüfverfahren, die den Carbonatisierungswiderstand zementgebundener Baustoffe zeitraffend bestimmen. Das Grundprinzip ist gleich: Mörtel- oder Betonproben werden nach einer festgelegten Nachbehandlung und Vorlagerung einer erhöhten und oft praxisfremden CO₂-Konzentration ausgesetzt, gespalten und mittels Farbindikatorrest die Eindringtiefe zu einem oder mehreren Zeitpunkten bestimmt. Da sich die Randbedingungen und damit auch die Ergebnisse inklusive deren Präzision erheblich unterscheiden, ist ein einheitliches Vorgehen wünschenswert. Die Auswirkungen erhöhter CO₂-Konzentrationen werden allerdings, wie in Kapitel 3 erläutert, in der Literatur kontrovers diskutiert. Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Wissen über die Mechanismen der Carbonatisierung zu vertiefen und darauf aufbauend Empfehlungen für einen Schnelltest abzuleiten, der eine gerechte Differenzierung von Materialwiderständen ermöglicht, ohne dabei unrealistische Anforderungen an den Baustoff zu stellen. Besonderer Fokus liegt dabei auf der Wirkung niedriger äußerer Gasdrücke. Im Einzelnen beantwortet die Arbeit folgende Fragen:

- Wie verändern sich das Porengefüge, der Feuchtegehalt in der Randzone und die Phasen bei einer natürlichen Carbonatisierung?
- Wie wirken sich die Erhöhung der CO₂-Konzentration und des CO₂-Drucks auf Porengefüge, Feuchtegehalt und Phasenbildung aus?
- Wie muss ein Versuchsaufbau gestaltet sein, um den Carbonatisierungswiderstand von Beton effizient (zeitraffend und kostengünstig) zu bestimmen und gleichzeitig eine Übertragung auf die Praxis zu gewährleisten?

Hierzu wird in Kapitel 2 der Stand des Wissens zur Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe dargelegt, Abbildung 1.

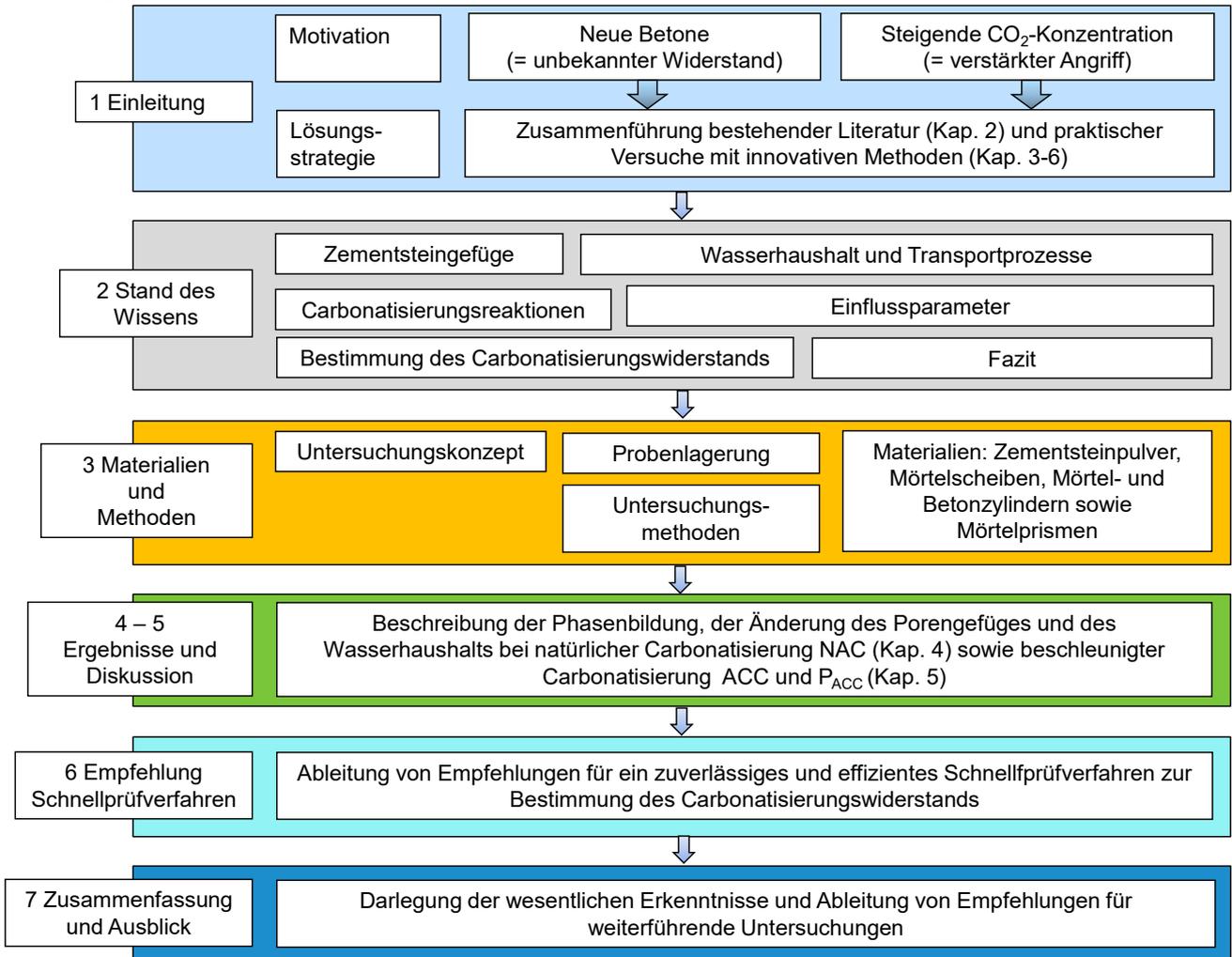


Abbildung 1: Aufbau der Arbeit, NAC: natürliche Carbonatisierung, ACC: Beschleunigte Carbonatisierung, P_{ACC}: Beschleunigte Carbonatisierung unter erhöhtem Gasdruck

Die praktischen Untersuchungen dieser Arbeit werden in Kapitel 3 vorgestellt. Sowohl Zementsteinpulver, dünne Mörtelscheiben und Mörtelzylinder als auch Mörtelprismen werden in verschiedenen CO₂/N₂-Gasmischungen gelagert. Hierbei wird der Gesamtgasdruck zwischen 0 barg (Atmosphärendruck) und 10 barg variiert. Mittels ¹H-NMR-Relaxometrie wird das Wasser tiefengestaffelt in der Randzone bestimmt. Zudem wird mittels TGA, XRD und Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) die Bildung und Lösung von Phasen beobachtet und die Auswirkungen auf das Porengefüge analysiert. Hierzu wird das kapillare Saugverhalten wie auch die Permeabilität vor und nach CO₂-Exposition bestimmt. Mörtel- und Betonzylinder werden stirnseitig mit unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen belastet und Verteilungen von Phasen und Wasser sowie die Carbonisierungstiefe über die Zeit bestimmt. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 4 und 5 dargestellt und im Kontext

der Literatur diskutiert. In Kapitel 6 werden Empfehlungen für eine Schnellprüfung zur effizienten Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands abgeleitet, bevor die Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst wird. Im Anschluss werden als Ausblick Empfehlungen für zukünftige Arbeiten gegeben. Die Arbeit leistet damit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Carbonatisierung bei unterschiedlichen relativen Feuchten und CO₂-Expositionen.

2 Grundlagen der Carbonatisierung von zementgebundenen Materialien

2.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen dargelegt. So gibt Abschnitt 2.2 einen kurzen Überblick über das Gefüge und Abschnitt 2.3 über die Wasserbindung zementgebundener Baustoffe. Die Transportprozesse Diffusion und Permeation werden in Abschnitt 2.4 erläutert. In Abschnitt 2.5 werden die ablaufenden chemischen Reaktionen der Carbonatisierung beschrieben und anschließend die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Carbonatisierung zementgebundener Materialien dargelegt (Abschnitt 2.6). In Abschnitt 2.7 werden derzeitige Methoden zur Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands zusammengefasst, Abb. 2. Der Einfluss der Ausführung und der Einfluss von Rissen werden dabei nicht weiter besprochen, da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

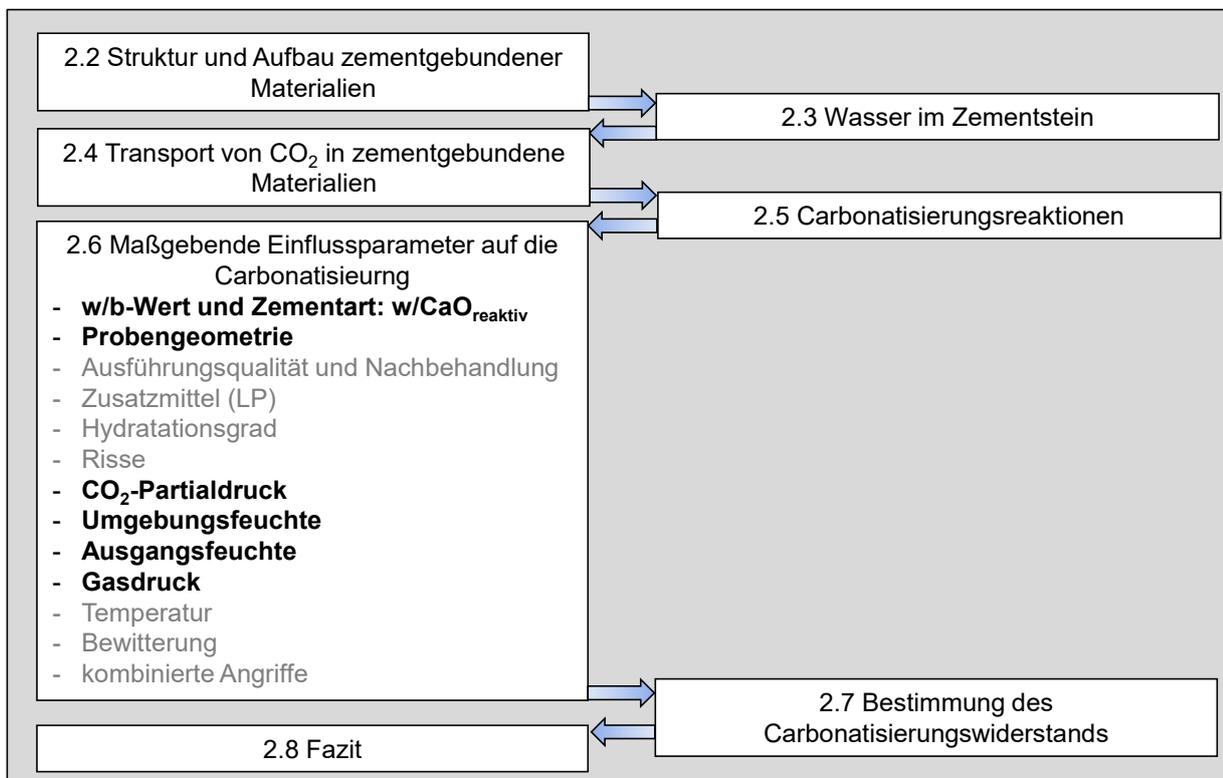


Abbildung 2: Aufbau von Kapitel 2, die dick gedruckten Einflussparameter werden in dieser Arbeit untersucht

2.2 Struktur und Aufbau zementgebundener Materialien

Porengefüge zementgebundener Baustoffe

Die Poren zementgebundener Materialien mit darin enthaltener Porenflüssigkeit bzw. Luft sind zusammen mit Mikro- und Makrorissen für die Transportprozesse verantwortlich. Die Volumenanteile sind dabei abhängig von der Zementart, der Mahlfeinheit, der Zugabe von Zusatzmitteln (insbesondere Luftporenbildner), der Ausführungsqualität (Verdichtungsgrad), dem Alter (Hydratationsgrad) sowie dem Massenverhältnis von Wasser und Bindemittel: dem w/b-Wert. Dieser hat den größten Einfluss auf das entstehende Porenvolumen und die Porengrößenverteilung [6], [7].

In der Regel kommen bei Normalbeton sehr dichte Gesteinskörnungen mit geschlossenen Poren von wenigen Vol.-% zum Einsatz [12]. Folglich werden die Porenstruktur und die Transporteigenschaften des zementgebundenen Materials maßgeblich durch die Zementsteinmatrix und die Ausbildung der Verbundzone zwischen

Gesteinskorn und Zementsteinmatrix (ITZ) bestimmt [17; 18]. Dabei wird die Rolle der ITZ nach wie vor kontrovers diskutiert [18–23]. Delagrave et al. [24] bestimmten beispielsweise die Diffusion von Mörteln mit unterschiedlichen Sandgehalten. Steigende Sandgehalte führten hier zu geringerer Diffusion. Sie schlussfolgerten, dass die Erhöhung der Tortuosität bei Zugabe dichter Gesteinskörner einen stärkeren Einfluss auf die Transporteigenschaften zementgebundener Baustoffe hat als die ITZ.

Die Ausbildung der ITZ hängt neben der Zusammensetzung des Zementsteins insbesondere von der Mikrorauigkeit der Gesteinskörner ab. Allgemein ist in der ITZ die Porosität höher als im restlichen Zementstein und der Gehalt an Calciumhydroxid bei geringerer Kompaktheit ebenfalls höher [23]. Für die Carbonatisierung stellt demnach die ITZ einen Bereich mit höherer Diffusionsrate und leicht zu carbonatisierenden Bestandteilen dar. So kann infolge Carbonatisierung insbesondere die ITZ deutlich verdichtet werden. Shah et al. zeigten in ihren Untersuchungen, dass sich die Dicke der ITZ infolge Carbonatisierung von 50-60 µm auf 20-30 µm verringerte, während die Porosität im Vergleich zur Porosität der Zementmatrix erhöht blieb. Daher war die ITZ nach der Carbonatisierung immer noch eine schwächere Zone, so dass die Diffusionsrate von CO₂ in der ITZ höher war als in der Zementmatrix [25].

Durchmesser	Gelporen			Kapillarporen		Luftporen	Verdichtungs-poren	Hydratationsprodukte					Unhydratisierter Zementklinker					
	„Inter-layer“	Mikro-poren	Meso-gelporen	Mesoka-pillarporen	Makroka-pillarporen	Künstl. Luftporen	Grob-poren	C-S-H	CH	C-A-S-H	C-A-H	AFt	AFm	C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ A,F	
	< 1 nm	< 2,5 nm	<10 nm	< 50 nm	< 10 µm	< 1 mm	> 1 mm											
	Porenlösung (Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , OH ⁻ , SO ₄ ²⁻)																	

Abbildung 3: Bestandteile des erhärteten Zementsteins nach [26–29]

Im Zementstein selbst befinden sich Poren unterschiedlicher Größenordnung, Abb. 3 und 4. Für diese Arbeit sind insbesondere die Gelporen (Durchmesser ≤ 10 nm) und die Kapillarporen (10 nm < Durchmesser ≤ 100 µm) von Bedeutung.

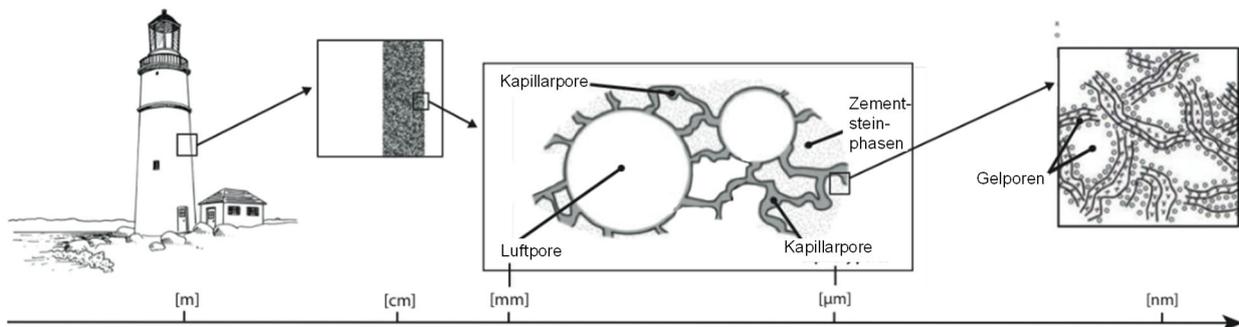


Abbildung 4: Schematische Darstellung der verschiedenen Porenarten in Portlandzementstein [28]

Während die Kapillarporen durch Verdunsten von Überschusswasser entstehen, befinden sich die Gelporen in und um den C-S-H-Phasen. Nach Jennings [30] agglomerieren sich die Elementarbausteine des C-S-H-Gels zu kleinen Kügelchen von wenigen Nanometern. Auch zwischen diesen Kügelchen befinden sich kleinste Poren („intralayer pores“) mit intraglobulärem Wasser, auf die nachfolgend nicht näher eingegangen wird. Zwischen den Kügelchen ist Wasser in den Schichten – den sogenannten „interlayer pores“ mit Durchmessern von 1 – 2,5 nm durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und van-der-Waals-Kräfte gebunden („Gelwasser“). Größere Gelporen (Mesogelporen) zwischen 2,5 und rund 10 nm werden mit der Zeit zugewachsen [30]. Die Gelporosität nimmt 20 – 35 % des Zementsteinvolumens ein, wobei ihr Anteil weitestgehend unabhängig vom w/z-Wert ist [26]. Ihr Gehalt nimmt mit steigendem Hydratationsgrad zu, da sie als Hydratationsprodukt entstehen [31].

Die Ausbildung des Kapillarporensystems ist abhängig vom w/z-Wert: Ab einem w/z-Wert von ca. 0,38 sind sie ein unvermeidbarer Bestandteil des hydratisierten Zementsteins. Mit steigendem w/z-Wert nimmt ihr Anteil stark zu und sie können ein untereinander kontinuierlich vernetztes System bilden. Somit sind die Kapillarporen

hauptsächlich für die schadenauslösenden Transportmechanismen im ydtrf4de Zementstein verantwortlich [26]. Sie können geschlossen, offen (durchgängig) oder einseitig geschlossen sein (Sackporen). Ihr Gehalt nimmt mit zunehmender Hydratation ab [31]. Ihre Größe wird in der Literatur unterschiedlich definiert und ist fließend. Hier wird der Porendurchmesser zwischen 10 nm und 100 µm den Kapillarporen zugeordnet.

Luft- und Verdichtungsporen entstehen durch Zugabe von Luftporenbildnern, Schäumern, einigen Fließmitteln sowie selbst bei Betonen, die frei von Zusatzmitteln sind als unvermeidbarer Bestandteil des Zementsteins. Ihre Größe erstreckt sich von rund 100 µm bis in den mm-Bereich. Selbst bei vollständiger Verdichtung verbleiben 1- 2 Vol.-% an Verdichtungsporen im Beton zurück. Diese sind aber i.d.R. nicht miteinander verbunden und haben daher einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Durchlässigkeit [17] und damit die Carbonatisierung. Aus der Porenstruktur ergeben sich auch Besonderheiten für das Wasser in zementgebundenen Baustoffen, s. Abschnitt 2.3.

Abschließend sei angemerkt, dass die hier getroffene Festlegung der Porendurchmesser auf Ergebnissen der MIP-Messungen beruhen und keinesfalls sicher ist. A.C.A. Muller gibt beispielsweise einen Wert von 8 nm als Durchmesser der Kapillarporen an [28]. Weiterhin zeigte Diamond [32] durch Messungen mittels Kapillarkondensation und MIP, dass es zwischen Kapillarporen und Gelporen keinen festen Grenzdurchmesser gibt.

Chemische Zusammensetzung von Zementstein

Zementgebundene Materialien bestehen im erhärteten Zustand aus Zementsteinphasen, Poren, Wasser sowie Luft und ggf. Gesteinskörnung. Der Zementstein setzt sich in Abhängigkeit von den Ausgangsprodukten und dem Hydratationsgrad aus den Hydratationsprodukten (im Wesentlichen C-S-H, CH, C-A/F(-S)-H, AFt und AFm) und meist Resten von unhydratisiertem Zementklinker zusammen [33]. Wird reiner Portlandzement (OPC) mit Wasser angemacht, bilden sich im vollständig hydratisierten Zementstein rund 60 % C-S-H-Phasen und 25 % Portlandit (CH). Die restlichen 15 % sind i. W. C-A-S-H-Phasen, sowie Monocarbonat und Ettringit (AFm und AFt) [34]. Bei initialer Zugabe von Kalksteinmehl (Calcit) verbleibt dieses zudem im erhärteten Zementstein. Die C-S-H-Phasen sind entscheidend für die spätere Festigkeit zementgebundener Materialien. So entstehen bei der Hydratation zunächst längere, stäbchenförmige Fasern auf den Oberflächen der Zementkörner, die sich zu streifenförmigen, kürzeren C-S-H-Fasern verdichten. Schließlich bilden sich zusätzlich dichte, körnige C-S-H-Phasen, die in die verbleibenden Hohlräume hineinwachsen [33]. Nach Jennings [9] bilden sich in Abhängigkeit des w/b-Werts unterschiedliche Mengen an wenig porösem „high-density“ C-S-H (Rohdichte ~ 1,75 g/cm³) und stärker porösem „low-density“ C-S-H (Rohdichte ~ 1,45 g/cm³). Abbildung 5 zeigt die beiden C-S-H-Gele im Mikroskop sowie Jennings Modellvorstellung.

Die C-S-H-Phasen ähneln den Mineralen Tobermorit und Jennit. Sie besitzen einen schichtartigen Aufbau mit Ca/Si-Verhältnissen von 1,2 bis 2,3 [35]. Je geringer das Ca/Si-Verhältnis, desto größer sind die mittlere Länge der Siliziumdioxidketten und der Zwischenschichtabstand. Die Bindestriche in C-S-H bedeuten unbestimmte Stöchiometrie. Die Nanostruktur der C-S-H-Phasen zeigt keine Fernordnung und ist daher weitgehend amorph [10] bzw. nanokristallin. In die C-S-H-Phasen können weitere Haupt-, Neben- und Spurenelemente wie Aluminium oder auch Schwermetalle eingebaut werden [36].

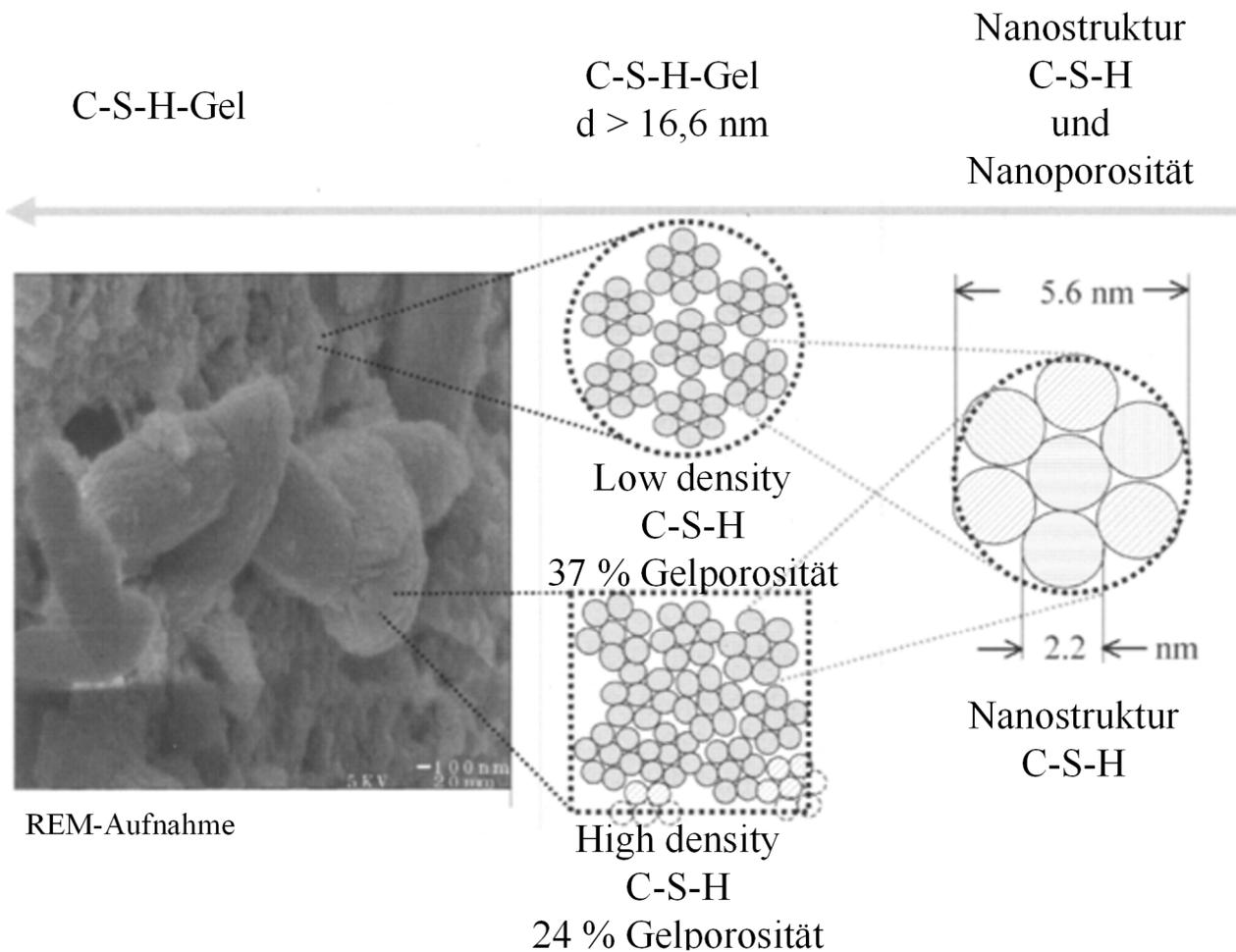


Abbildung 5: Darstellung der heterogenen Mikrostruktur des nanokristallinen C-S-H-Gels nach [37; 38]

Die unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen von Zementsteinen im Hinblick auf die Carbonatisierung werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Einfluss von inerten Zusatz- oder Zumahlstoffen

Bei Zugabe von inerten Gesteinsmehlen (Zusatzstoffe vom Typ II) verändert sich die Chemie der Hydratation nur gering. Die Zugabe von Gesteinsmehlen erfolgt in der Praxis in der Regel, um den Gehalt an reaktiven Zementklinker zu reduzieren. In der Folge nehmen mit steigendem Gehalt inerten Gesteinsmehle der Gehalt an Portlandit und C-S-H-Phasen im hydratisierten Zementstein ab [3], [4]. Nach Lawrence et al. [39] sind speziell bei Kalksteinmehl (CaCO_3) im Wesentlichen drei physikalische Effekte zu berücksichtigen:

- Heterogene Keimbildung: Beschleunigte Kristallisationsrate der C-S-H-Phasen, da die Oberflächen des Kalksteinmehls als Katalysator für die Keimbildung wirken, indem sie die Energiebarriere für die Keimbildung deutlich verringern (abhängig von Partikelgröße, Gehalt und Affinität des Kalksteinmehls).
- Veränderung der Partikelgrößenverteilung (abhängig von der Feinheit des Zusatzstoffes und der Austauschrate): Einflussnahme auf Porosität und Porengrößenverteilung sowie eventuelle Änderung der Hydratationsmechanismen.
- Verdünnungseffekt: Erhöhung des w/z-Werts durch Verringerung der Portlandzementklinkermenge bei gleicher Wassermenge. Dadurch nimmt bei gegebenem Hydratationsgrad die Menge der Hydratationsprodukte aus dem Portlandzement mit steigender Austauschrate ab.

Bei reinem Zementaustausch führt Kalksteinmehl zu höheren Carbonatisierungstiefen, wie beispielsweise Barker und Matthews [40] in ihren Untersuchungen an Betonen mit einem Kalksteinmehlgehalt von 25 % im

Bindemittel zeigten, Abb. 6. Allerdings konnte hier auch nachgewiesen werden, dass Betone mit gleicher 28 d-Druckfestigkeit ähnliche Carbonatisierungswiderstände aufweisen wie Betone mit reinem Portlandzement, was von anderen Autoren bestätigt wird [31; 41]. Tsivilis et al. [42] konnten an Betonen mit Kalksteinmehlgehalten von bis zu 35 % feststellen, dass der Carbonatisierungswiderstand im Vergleich zu Betonen ohne Kalksteinmehl bei vergleichbarer 28 d-Druckfestigkeit sogar deutlich erhöht war.

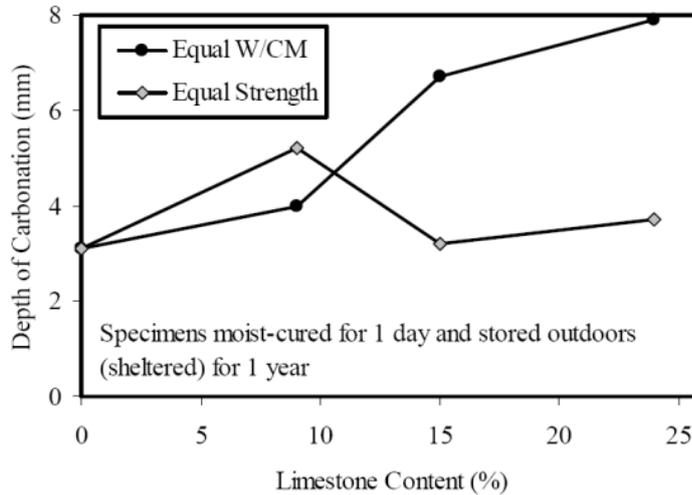


Abbildung 6: Einfluss des Kalksteingehalts im Bindemittel von Betonen mit gleichem w/b-Wert oder gleicher 28d-Druckfestigkeit auf die Carbonatisierungstiefe [40]

Phung et al. [43] carbonatisierten Zementsteinproben mit unterschiedlichen Gehalten an Kalksteinmehl bei 6 barg, 20°C und 65 % RH. Die Zugabe von Kalksteinmehl führte zu einer höheren Carbonatisierung, da Calcit auf den Kalksteinpartikeln ausfiel, was REM-Untersuchungen zeigten. Zudem carbonatisierte weniger C-S-H, woraus die Autoren schlussfolgerten, dass Kalksteinmehl als Keimbildungsstellen für die Calcit ausfällung dient.

Einfluss von latent-hydraulischen Zusatz- oder Zumahlstoffen

Latent-hydraulische Stoffe wie Hüttensandmehl bestehen im Wesentlichen aus C, S sowie Magnesiumoxid und benötigen zur Hydratation einen alkalischen Anreger wie Zementklinker. In Anwesenheit von Alkalien werden so mit der Reaktion mit Wasser C-S-H-Phasen gebildet. Richardson et al. [5] untersuchten die Mikrostruktur von reinem Portlandzement (OPC) und Mischungen aus OPC und Hüttensandmehl bei einem w/b-Wert von 0,40. Mit steigendem Gehalt an Hüttensandmehl nahm das Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Gele von 1,8 (100 % OPC) zu 1,1 (0 % OPC) ab und das Al/Ca-Verhältnis von 0,1 auf bis zu 0,4 zu. Mit steigendem Hüttensandgehalt wird zunehmend auch Magnesium eingebaut. Der pH-Wert nimmt mit sinkendem Ca/Si-Verhältnis ab, was auch die chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber Carbonatisierung herabsetzt. Gleichzeitig bildet sich eine deutlich feinere Struktur, was zu einer reduzierten Diffusion des Kohlenstoffdioxids führt. Obwohl die kurzfristige CH-Bildung durch Zugabe von Hüttensandmehl beschleunigt wird, ist Portlandit mit zunehmender Hydratation nicht oder nur sehr gering vorhanden. Der Carbonatisierungswiderstand hängt hier entscheidend von der Zugabemenge, dem w/b-Wert und der Ausführungsqualität ab. Bei sonst gleichen Bedingungen carbonatisieren latent-hydraulische Bindemittel schneller als Materialien mit reinem Portlandzement [44–46]. Hinzu kommt, dass sich das Porengefüge infolge Carbonatisierung bei Betonen mit Hochofenzement vergrößert, s. Abbildung 7 rechts. So verschiebt sich die Porenradienverteilung zu größeren Porenradien, was Bier mit der Bildung von amorphem Kieselgel begründet [47]. Bei Zementsteinen mit Portlandzement führt die Carbonatisierung zu einer deutlichen Verdichtung des Porengefüges. So verschwindet das Maximum bei 20 nm (Abb. 7 links) hin zu einer breiteren und gleichmäßigen Verteilung im Bereich von 7 bis 200 nm. Während sich die Gesamtporosität bei Zementstein mit Hochofenzement nur geringfügig ändert, nimmt die Gesamtporosität bei Systemen mit Portlandzement deutlich ab, was an der Carbonatisierung des Portlandits liegt.

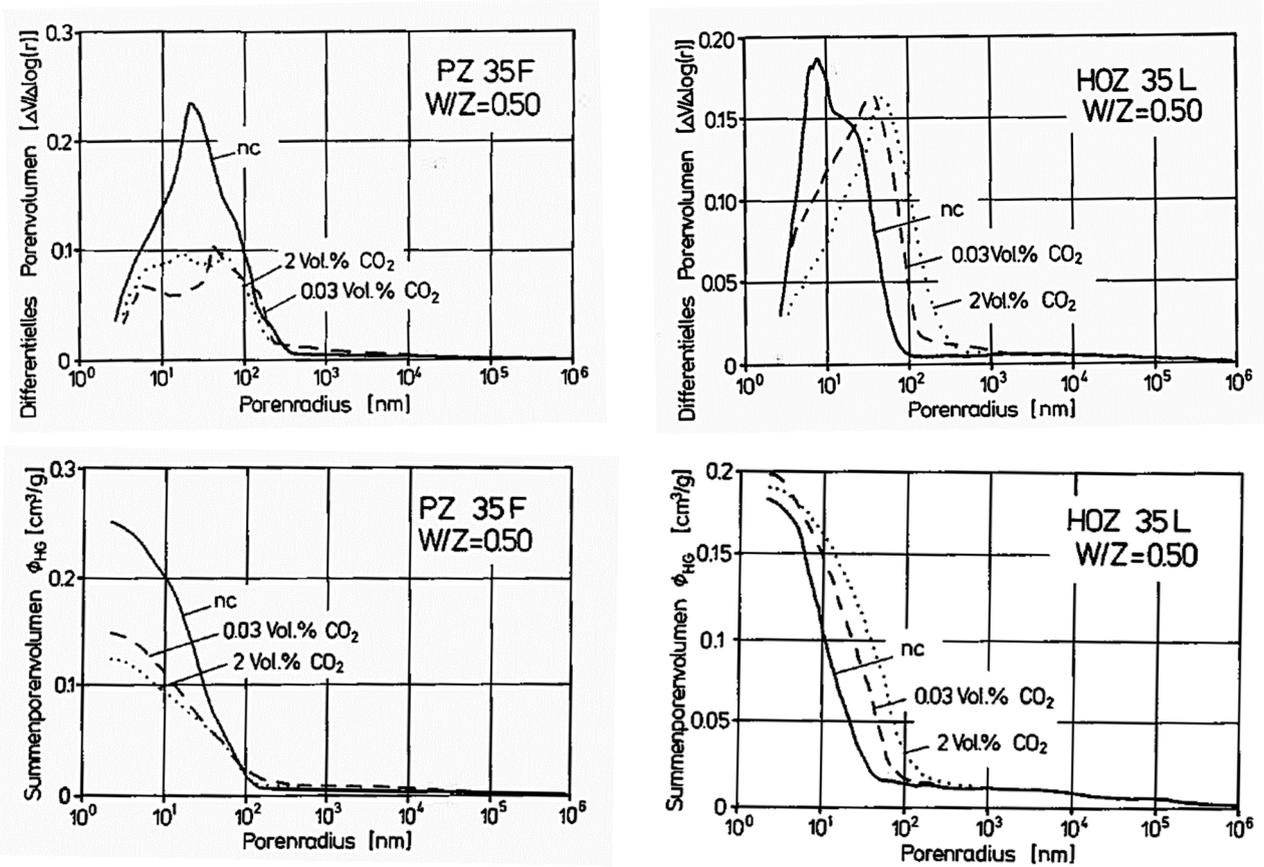


Abbildung 7: Porengrößenverteilung (oben) und Summenporenvolumen (unten) von Zementstein mit w/z 0,50 und Portlandzement „PZ 35F“ (links) und Hochofenzement „HOZ 35L“ (rechts) nicht carbonatisiert (nc) sowie unter natürlichen (0.03 Vol.-%) und beschleunigten Bedingungen (2 Vol.-%) carbonatisiert [47]

Eigene Untersuchungen unter beschleunigten Carbonatisierungsbedingungen zeigten, dass Betone mit Hochofenzement eine um den Faktor 1,3 bis 2,8 höhere Carbonatisierungstiefe aufweisen, was Verhältniswerten entspricht, die auch unter natürlichen Bedingungen beobachtet wurden. Hierbei wirkt sich der Einfluss der Nachbehandlung deutlich stärker auf Systeme mit Hochofenzement als mit Portlandzement aus [48].

Einfluss von puzzolanischen Zusatz- oder Zumahlstoffen

Puzzolanische Stoffe wie Flugasche, Trass, Silikastaub, Ölschiefer oder Mauerwerksbruch bestehen aus reaktivem S, A und unterschiedlichen Anteilen an F [49]. Als Zumahl- oder Zusatzstoff im Zement reagieren sie mit CH und H zu festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen. In der Konsequenz liegt im erhärteten Zustand eine feinere Porenstruktur mit geringerem Gehalt an Alkalien (im Wesentlichen CH) im Vergleich zu erhärtetem OPC vor. Die Gesamtporosität ist ebenfalls geringer als bei Betonen mit OPC. Folglich bieten puzzolanische Materialien einen höheren Schutz gegen das Eindringen von CO₂ als Materialien, die nur Portlandzement als Bindemittel besitzen. Dem steht jedoch gegenüber, dass das eingedrungene CO₂ schneller und weiter in das Baustoffinnere eindringen kann, da im Vergleich zu Materialien mit Portlandzement weniger Portlandit zur Verfügung steht, um mit dem CO₂ eine chemische Bindung einzugehen.

Bei der Carbonatisierung bildet sich in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur unterschiedliche CaCO₃-Modifikationen (Calcit, Aragonit oder Vaterit). Gemäß Tai und Chen [50] fällt bei hohen pH-Werten vor allem Calcit aus. Bei niedrigeren pH-Werten ist die Bildung des Polymorphs temperaturabhängig. Aragonit ist bei hoher Temperatur (58 °C) das Hauptpolymorph, das ausfällt, während bei Umgebungstemperatur (24 °C) Vaterit beobachtet wurde. Drouet et al. [51] zeigten zudem, dass die Menge an Aragonit und Vaterit zunahm, wenn die Luftfeuchtigkeit sank. Gemäß Greve-Dierfeld [12] kommt es bei Betonen mit puzzolanischen

Beimengungen infolge Carbonatisierung zu einer erhöhten Bildung von Vaterit, was eine Umgebung mit geringerem pH-Wert und damit eine vorangegangene Reaktion von Portlandit impliziert. So wird bei der Carbonatisierung C-S-H umgesetzt und damit die Porenstruktur im carbonatisierten Beton gröber.

Justnes et al. [52] carbonatisierten Zementsteinscheiben und Mörtelproben mit einem w/z-Wert von 0,50 (Zementstein) bzw. 0,55 (Mörtel) sowie reinem CEM I und einem Zement CEM II/B-V mit 30 % Flugasche sowie 4 % Kalksteinmehl bei 20 Grad, 65 % RH sowie 1 und 4,5 % CO₂. Sie stellten bei Mischungen mit CEM II/B-V eine doppelt so hohe Carbonatisierungsrate als bei Proben mit CEM I fest. Der geringere Ausgangsgehalt an calciumhaltigen Phasen ist dafür nur teilweise verantwortlich. Vielmehr ist der Grund für die höhere Carbonatisierungsrate die Zusammensetzung der Zementsteinphasen: So ist weniger CH vorhanden, welches bei der Carbonatisierung eine deutliche Volumenvergrößerung bewirkt. Die gebildeten C-S-H-Phasen bei Mischungen mit CEM II B/V weisen von Anfang an ein vergleichsweise niedriges Ca/Si-Verhältnis auf, sodass Carbonatisierungsschwinden infolge der Entkalkung der C-S-H-Phasen früh auftreten kann. Zudem führen die deutlich mehr vorhandenen AFt- und AFm-Phasen bei der Carbonatisierung zu einer erheblichen Volumenabnahme, da ihr Kristallwasser bei der Carbonatisierung freigesetzt wird. Die Autoren nennen die Carbonatisierung der AFt- und AFm-Phasen als Hauptgrund für die Vergrößerung der Porenstruktur und damit der schnelleren Carbonatisierungsrate.

2.3 Wasser im Zementstein

Zementgebundene Baustoffe können chemisch gebundenes, physikalisch gebundenes und freies („bulk“) Wasser enthalten, Abbildung 8. Das chemisch gebundene Wasser ist das Kristall- und Zwischenschichtwasser, das in die, bei der Hydratation des Zements entstehenden Hydratationsprodukte, eingebunden ist. Der Anteil des chemisch gebundenen Wassers beträgt in Abhängigkeit der Bindemittelart 20 bis 26 M.-% bez. Z. [11]. Durch die Carbonatisierung können erhebliche Mengen an chemisch gebundenem Wasser wieder freigesetzt werden.

Ca. 15 M.-% bez. Z. an Wasser werden physikalisch an freien Oberflächen mittels elektrostatischen oder van-der-Waals-Kräften vor allem an den Oberflächen der Porenwandungen der Gelporen adsorbiert. Dabei ist der Großteil an die Grenzflächen gebunden (Adsorptionswasser). Ein kleinerer Anteil haftet infolge intermolekularer Wechselwirkungen an den Porenwänden (Adhäsionswasser). Dabei nimmt mit zunehmendem Abstand zur jeweiligen Oberfläche die Bindung der Wassermoleküle ab. Die Dicke der angelagerten Schicht und somit die Gesamtmenge an physikalisch gebundenem (strukturiertem) Wasser hängt vom einwirkenden Wasserdampfpartialdruck ab [12]. Neben dem strukturierten Wasser wird in höherem Feuchtebereich zwischen 90 und 99 % RH Wasser aufgenommen, dessen Kondensationsenthalpie mit dem freien Wasser vergleichbar ist [53].

Freies Wasser ist flüssiges Wasser, welches sich erst in den Makrokapillarporen mit einem Durchmesser > 100 nm des Betons befindet [13]. Deren Wassergehalt ist stark von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur der Umgebungsluft abhängig und passt sich äußeren Feuchtebedingungen an. Die Bindung des Wassers in den Kapillarporen basiert auf kapillaren Kräften, wobei mit kleiner werdendem Porenradius die Stärke der Bindung zunimmt [12], [14].

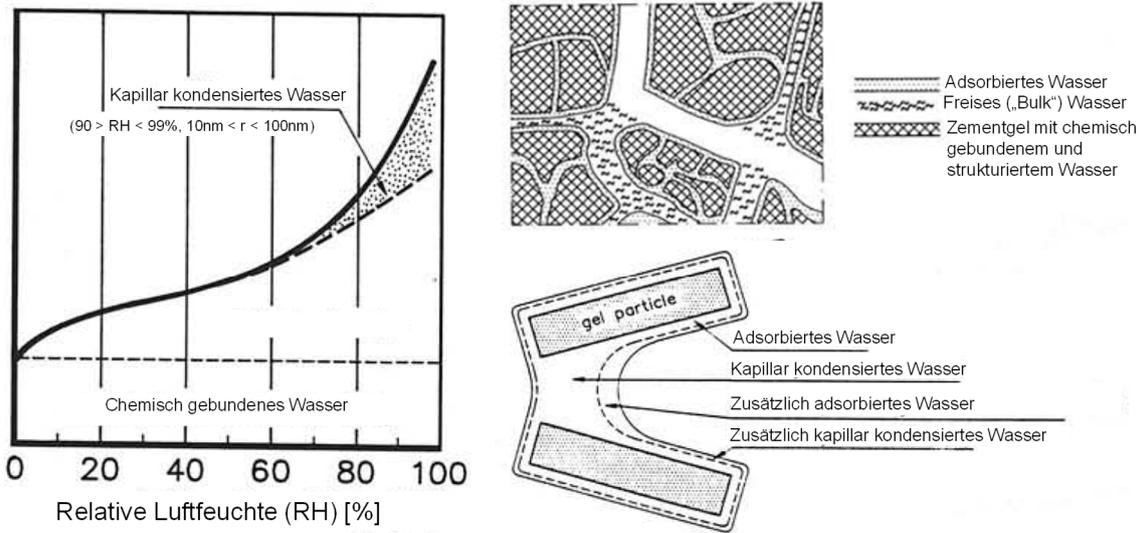


Abbildung 8: Wasserarten im Zementstein nach [15]

Die Gelporen sind bei isothermen Bedingungen und relativen Luftfeuchten $\leq 35\%$ RH stets mit Wasser gefüllt [15]. Im Vergleich dazu befindet sich Wasser in den Kapillarporen bei geringen Luftfeuchten nur in einer an der Porenwand anliegenden Schicht und der Zusammenhalt erfolgt durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle. Nach van Breugel [15] bleibt bei 0 % Feuchte noch eine Monoschicht an Wasser bestehen. Die Molekülgröße von Wasser beträgt 0,276 nm und entspricht damit auch der Dicke der adsorbierten monomolekularen Wasserschicht. Mit zunehmender relativer Luftfeuchte steigt die Dicke dieser Schicht, sodass nach Powers [29] bei einer relativen Luftfeuchte von 70 – 80 % drei monomolekulare Wasserschichten vorliegen. Nach Wittmann [54] wird bei 100 % RH eine Dicke der adsorbierten Wasserschicht von 250 μm erreicht.

Aufgrund des Flaschenhalseffekts und der unterschiedlichen Stärke der Bindung mit zunehmender Feuchtigkeit und Porengröße ist die Feuchteaufnahme grundsätzlich schneller als die Feuchteabgabe. Sie erfolgt bei niedrigen relativen Luftfeuchten zunächst adsorptiv und unterliegt dem Spaltdruck, der bei Wasseraufnahme zu einer Volumenzunahme des Zementsteins führt [8].

Bei 40-50 % RH kommt es zu einer verstärkten Feuchteaufnahme infolge der beginnenden Kapillarkondensation, Abb. 8 links. Die Feuchteauf- und -abnahme kann gut mittels Sorptionsisothermen beschrieben werden. Außerdem kann der Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchte und dem Radius der gerade noch wassergefüllten Poren mit Durchmessern zwischen 1 nm und 0,1 μm durch die Kelvin-Thomson-Beziehung beschrieben werden, [55] Gleichung 2.1:

$$r = \frac{-2\sigma_w \cos\theta}{RT\rho_w \ln(\varphi)} \quad (2.1)$$

Mit

- r Radius der Poren, die über Kapillarkondensation gefüllt sind [m]
- σ_w Oberflächenenergie von Wasser [N/m]
- θ Randwinkel [°]
- ρ_w Dichte von Wasser [kg/m³]
- φ relative Luftfeuchtigkeit [-]

Oberhalb eines Durchmessers von 0,1 μm ist die Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus so gering, dass sich keine Dampfdruckerniedrigung über dem Flüssigkeitsspiegel einstellt [26]. Unter 1 nm kann sich aufgrund der

Größe des Wassermoleküls (Durchmesser = 0,28 nm) keine ausreichend große Flüssigkeitsschicht ausbilden [26].

Zu beachten ist, dass im Zementstein nicht reines Wasser, sondern eine Porenlösung mit unterschiedlichen Gehalten an gelösten Ionen vorliegt. Die Porenlösung von OPC hat im uncarbonatisierten Zustand durch gelöstes K_2O und Na_2O beispielsweise einen pH-Wert um 13,5 [33]. Mit zunehmendem Gehalt an latent-hydraulischen oder puzzolanischen Zusatzstoffen nimmt der Alkaligehalt der Porenlösung ab [56].

Eine klare Abgrenzung von chemisch gebundenem Hydratwasser, physikalisch gebundenem Gelwasser und Kapillarwasser bei der Bestimmung des Wassergehaltes des Zementsteins ist schwierig, da sich zum einen Gelwasser in Poren mit so kleinen Radien befindet, dass es erst bei Temperaturen verdampft, bei denen auch Hydratwasser entfernt werden kann, zum anderen auch da sich die Größenbereiche von Gel- und Kapillarporen überschneiden. So wird meist „verdampfbares Wasser“, dessen Anteil durch Gefriertrocknung oder Ofentrocknung bei 105°C ermittelt werden kann, und „nicht verdampfbares Wasser“, welches nur durch Glühen bei etwa 1000°C ausgetrieben werden kann, unterschieden [12]. Für diese Arbeit spielt der Füllungsgrad der Kapillarporen eine wesentliche Rolle, wie die nachfolgend erläuterten Transportprozesse zeigen.

2.4 Transport von CO_2 in zementgebundene Materialien

2.4.1 Allgemeines

Gase können in gelöster Form über kapillares Saugen, Permeation und Diffusion quasi huckepack in das Gefüge des zementgebundenen Baustoffs gelangen. In luftgefüllten Poren findet der Transport hauptsächlich über Diffusion und bei anstehendem Druckgefälle auch über Permeation bzw. eine Kombination dieser statt. Wenn Kohlendioxid aus der Umgebung in den zementgebundenen Baustoff gelangt, löst es sich in der Porenlösung und reagiert mit den Bestandteilen des Zementsteins.

Dieses Phänomen ist lange bekannt und wird intensiv erforscht. 1987 analysierte Parrott 182 Veröffentlichungen über die Carbonatisierung [57]. Weitere Literaturübersichten als auch intensive Forschungsarbeiten folgten, siehe z. B. [25; 31; 43; 58–73].

Die Carbonatisierung wird von der Kopplung von Wasserdampfdiffusion, Kapillarkondensation, Gasdiffusion und Reaktionskinetik mit Änderungen im Porengefüge durch die Bildung und Lösung von Phasen bestimmt. Sie kann damit als Transport-Lösungs-Reaktions- und Ausfällungsprozess beschrieben werden.

Unter natürlichen Bedingungen gilt die Carbonatisierung als diffusionsgesteuert, da die chemischen Reaktionen wesentlich schneller ablaufen als das CO_2 benötigt, um im Porenraum des zementgebundenen Materials ein- und weiter zu diffundieren [74]. Die für diese Arbeit relevanten Transportmechanismen zum Eindringen von CO_2 sowie die danach einsetzenden chemischen Reaktionen werden nachfolgend dargelegt. Anschließend werden die Auswirkungen der Carbonatisierung auf Portlandit und die festigkeitsgebenden C-S-H-Phasen diskutiert, da sie mengenmäßig im Zementstein den größten Anteil ausmachen und in dieser Arbeit schwerpunktmäßig betrachtet werden. Entscheidend für den Carbonatisierungswiderstand zementgebundener Materialien ist das Porengefüge und die Bindekapazität. Diese werden maßgebend vom w/b-Wert, von Bindemittelart und –gehalt als auch dem Hydratationsgrad beeinflusst. Da die Carbonatisierung in der Praxis von der Oberfläche aus fortschreitet, spielt neben der Verdichtung auch die Nachbehandlung eine wesentliche Rolle. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit wird zudem von den Umgebungsbedingungen Temperatur, Feuchte, CO_2 -Gehalt und Druck gesteuert. Diese Einflussparameter werden in Abschnitt 2.6 diskutiert.

2.4.2 Diffusion

Grundsätzlich beschreibt Diffusion eine Bewegung von Teilchen aufgrund ihrer thermischen Eigenbeweglichkeit sowie dem Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten und tritt sowohl in Gasen als auch in Flüssigkeiten

auf. Hier wird nur die Diffusion von CO₂ behandelt. In der Regel findet sie von der Betonoberfläche, an der eine höhere Gaskonzentration vorliegt, ins Bauteilinnere statt, wobei CO₂ in Wasser etwa um den Faktor 10000 langsamer diffundiert als in Luft [45; 75]. Die CO₂-Diffusion ist also stark abhängig von der Gleichgewichtsfeuchte im Porensystem zementgebundener Baustoffe. Es können drei verschiedene Diffusionstypen unterschieden werden, Abb. 9.

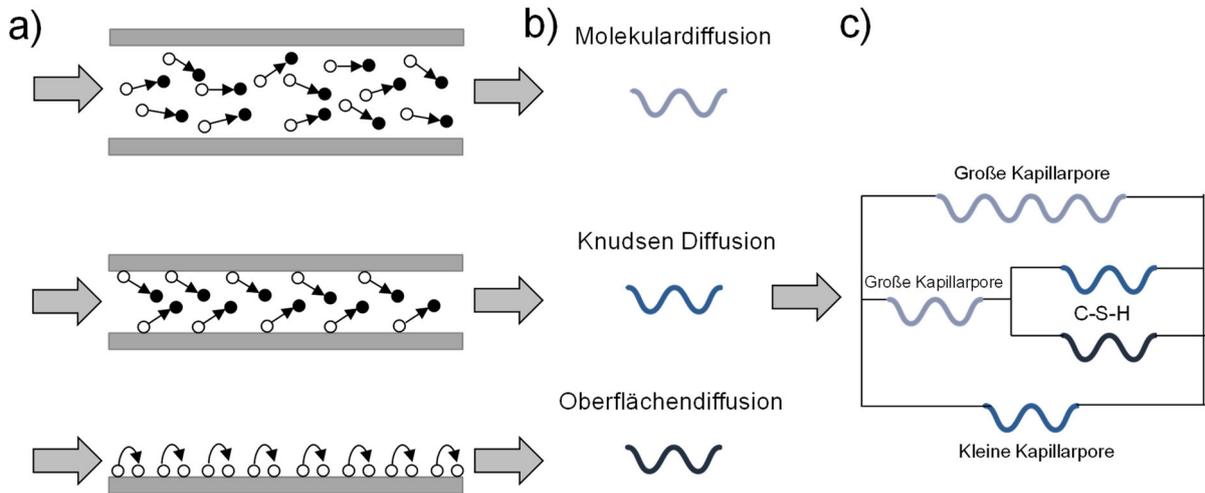


Abbildung 9: (a) Verschiedene Arten an Diffusion; (b) Symbole für verschiedene Diffusionsarten; (c) Koexistenz verschiedener Diffusionsmechanismen im Zementstein nach [76]

Ist der frei zugängliche Porendurchmesser deutlich größer als die mittlere freie Weglänge des Gases, herrscht molekulare (normale) Diffusion vor. Bei zeitlich konstanten Wasserdampfpartialdruck- bzw. einem Konzentrationsgefälle folgt diese eindimensionale Diffusion dem 1. Fick'schen Gesetz [77]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \tag{2.2}$$

Mit

J Diffusionsstromdichte [mol/m²s]

D Diffusionskoeffizient [m²/s]

$\frac{dc}{dx}$ Konzentrationsgefälle [mol/m³/m]

Die Diffusionsgeschwindigkeit und damit auch der effektive Diffusionskoeffizient sind abhängig vom Medium, in dem sich die Teilchen bewegen. Mit steigendem Wasserfüllungsgrad der Poren nimmt die Diffusion von Gasen ab. Diffusionsvorgänge sind grundsätzlich in allen Poren möglich, allerdings in den sehr kleinen Poren nur sehr gering ausgeprägt – dies betrifft insbesondere die bei relativen Luftfeuchte > 35 % stets wassergefüllten Gelporen [78]. Die normale Gasdiffusion nach der Kinetik von Gas kann wie folgt hergeleitet werden [77]:

$$D_n = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{RT}{N\pi d^2 P} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \lambda \quad (2.3)$$

Mit

D_n Normale Diffusion für zylindrische Poren [m^2/s]

R Gaskonstante für Wasserdampf [$Nm/kg/K$]

T Temperatur [K]

M Molare Masse [kg/mol]

N Avogadrozahl [mol^{-1}]

P Druck [N/mm^2]

λ Mittlere freie Weglänge [m]

Ist der Porendurchmesser kleiner als die freie Weglänge der Gasmoleküle, tritt Knudsen-Diffusion auf [77]. Sie berechnet sich zu:

$$D_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} r \quad (2.4)$$

Mit

D_k Knudsen Diffusion für zylindrische Poren [m^2/s]

r Porenradius [m]

Zu beachten ist, dass die Diffusion mit steigendem Druck abnimmt. Darüber hinaus kann die Oberflächendiffusion D_m bei kleinen und mittleren Poren auftreten [77]:

$$D_m = \frac{D_n}{1 + \frac{\lambda}{2r}} \quad (2.5)$$

Mit

D_m Oberflächendiffusion für zylindrische Poren [m^2/s]

Sowohl das chemische Potentialgefälle als auch Wechselwirkungen zwischen Gasmolekül und Festkörperoberfläche verursachen Oberflächendiffusion [79]. Wenn die Porengröße auf einige Nanometer abnimmt, dominiert die Oberflächendiffusion. In zementgebundenen Systemen tritt eine Kombination der drei Diffusionsarten auf, Abb. 9 c.

Houst et al. [77] führten zahlreiche Versuche an Zementsteinen mit unterschiedlichen w/z-Werten durch und zeigten, dass zwischen 40 und 50 % RH nur eine geringe Abhängigkeit des effektiven Diffusionswiderstands von der Feuchtigkeit besteht, während der w/z-Wert und damit die Porosität der Poren der entscheidende Einflussparameter ist, Abbildung 10. So zeigt sich, dass sich der Wassergehalt bei niedrigen w/z-Werten deutlich stärker auf die Diffusion auswirkt als bei hohen.

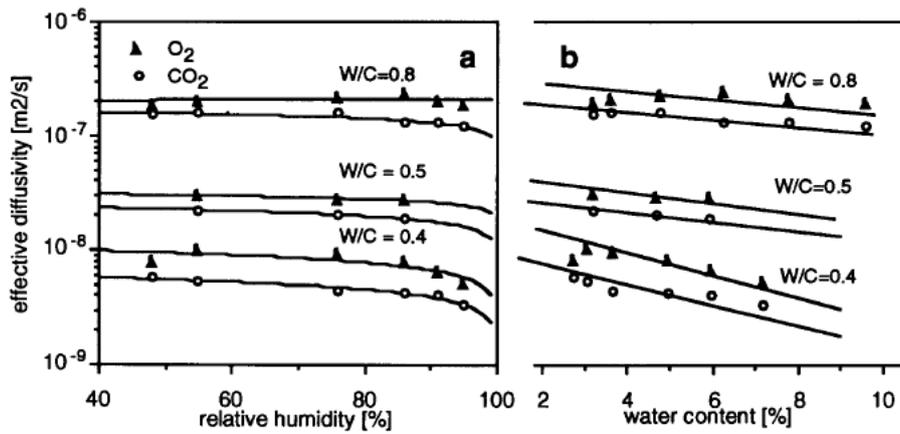


Abbildung 10: Effektive Diffusion von O₂ und CO₂ in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte (a) und des Wassergehalts (b) aus Houst et al. [77]

2.4.3 Permeation

Die treibende Kraft der Permeation von Gasen oder Flüssigkeiten ist ein Absolutdruckgefälle, welches einen Strömungsvorgang durch den porösen Feststoff bewirkt. Für eine stationäre Strömung bei konstanter Temperatur und nicht zu hoher Strömungsgeschwindigkeit kann das modifizierte Gesetz nach Darcy als Grundlage zur Beschreibung des Permeabilitätskonzepts angewendet werden (Gleichung 2.6). Dabei ermittelt sich der Durchfluss Q einer Flüssigkeit oder eines Gases mit der Viskosität η durch einen Körper der Länge l mit dem Querschnitt A , siehe auch Tauscher [80].

$$Q = -K \frac{A}{\eta} \frac{\Delta p}{l} \quad (2.6)$$

Mit

- Q Volumenstrom [m³/s]
- K Materialspezifischer Permeabilitätskoeffizient [m²]
- η dynamische Viskosität des strömenden Mediums [Pa·s]
- A Querschnittsfläche (Poren + Matrix) [m²]
- Δp Druckdifferenz der Strömung [Pa]
- l Länge [m]

In Gleichung 2.6 wird der von der offenen Porosität abhängige Permeabilitätskoeffizient K eingeführt und gilt nur für eindimensionale Strömungen. Durch Einführung der Viskosität kann der Durchfluss auch für andere Medien als dem von Darcy verwendeten Wasser benutzt werden.

Nach Žagar [81] kann die Durchflussmenge gasförmiger Medien durch einen porösen Körper mit engen Kapillaren mit Hilfe des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes unter Berücksichtigung der Komprimierbarkeit des Gases nach Gleichung 2.7 berechnet werden.

$$Q = K \cdot \frac{A}{\eta \cdot l} \cdot \frac{(p_e - p_a) \cdot (p_e + p_a)}{2p} \quad (2.7)$$

Mit

- Q Durchflussmenge [m^3/s]
- K Spezifischer Permeabilitätskoeffizient [m^2]
- A Querschnittsfläche des Probekörpers [m^2]
- l Dicke des Probekörpers parallel zur Strömung [m]
- η Viskosität [Ns/m^2]
- p Druck, bei dem das Gasvolumen gemessen wird [N/m^2]
- p_e Eingangsdruck [Pa]
- p_a Ausgangsdruck [Pa]

Demnach ruht das Fluid bzw. Gas an den Grenzflächen zu den Rohrwandungen und es ergibt sich ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil. Kundt und Warburg [82] konnten allerdings zeigen, dass die Geschwindigkeit eines Gases an einer ruhenden Grenzfläche ungleich Null ist. Weiterhin treffen die Modellvereinfachungen nicht exakt auf das Porengefüge des Zementsteins zu, weshalb eine Differenz, der mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille berechneten und den tatsächlichen Durchflüssen auftritt.

Während diese Differenz, hervorgerufen durch Gleitströmung, bei Wasser vernachlässigbar ist, kommt es bei Gasen zu einer Erhöhung des Gasflusses im Vergleich zu Gleichung 2.7. Diese Erhöhung ist bei kleinen Kapillaren ($r \sim 10nm$) deutlich stärker ausgeprägt als bei größeren Röhren ($r \sim 1000nm$) [17]. Neben dem Radius der Poren spielt insbesondere die Vernetzung des Kapillarporensystems für die Durchlässigkeit von zementgebundenen Baustoffen eine signifikante Rolle.

Weiterhin muss ein äußerer Druck auch bei chemischen Reaktionen berücksichtigt werden. Jedes thermodynamische System ist grundsätzlich bestrebt, einem äußeren Druck auszuweichen. Durch Erhöhung des Drucks wird die chemische Reaktion, z.B. die Calcitbildung, beschleunigt, da die Reaktionsendprodukte, ein größeres Volumen besitzen als die Ausgangsstoffe. Wenn dagegen die Ausgangsstoffe ein kleineres Volumen besitzen als die Reaktionsprodukte, wird durch Erhöhung des Drucks eine Hemmung des Reaktionsablaufes verursacht. Das Volumen der Reaktionsprodukte ist somit entscheidend für die Beschleunigung oder Verzögerung einer Reaktion infolge erhöhten Drucks. Hinsichtlich des Massenwirkungsgesetzes gilt für Druckänderungen das gleiche wie für Konzentrationsänderungen, siehe auch [80].

Die Permeabilität ist ein Maß für die Permeation durch einen Festkörper. Feldman [83] sowie Ludwig et al. [84] werteten Literaturdaten aus und führten eigene Messungen durch mit dem Ergebnis, dass die Permeabilitätskoeffizienten von Mörteln und Betonen bei Messungen mit Luft im Bereich zwischen $K = 10^{-19} - 10^{-11} m^2$ liegen. Für Betone mit latent-hydraulischen und puzzolanischen Zusatzstoffen sind die Werte erwartungsgemäß geringer, da sich hier eine feinere Porenstruktur einstellt [80]. Mörtel zeigen größere Permeabilitätskoeffizienten als Betone des gleichen w/z-Werts, was auf den höheren Zementleimgehalt der Mörtel und die damit verbundene größere Porosität zurückgeführt wird [80]. Eine wesentliche Abhängigkeit der Permeabilität besteht neben der Porenstruktur (Größtkorn, w/z-Wert, Zementgehalt, Mahlfeinheit, Zusatzstoffgehalt und -art sowie Hydratationsgrad) im Wassergehalt, da mit zunehmender Trocknungsdauer Poren mit größerem Radius entleert werden und der Permeabilitätskoeffizient K vom Quadrat des Porenradius abhängt, Gl. 2.8 [85]

$$K = \frac{r^2 \cdot \varepsilon}{8} \tag{2.8}$$

Mit

K Spezifischer Permeabilitätskoeffizient [m^2]

ε Offene Porosität eines Körpers V_{poren} / V_{probe} [-]

Unter 40 % RH nimmt die Permeabilität stark zu, was in [86] auf die Veränderung der Mikrostruktur durch Risse und nicht auf die Entleerung von Porenkanälen zurückgeführt wird. Zwischen 40 und 75 % RH ist die Abhängigkeit der Permeabilität von der Feuchtigkeit nicht ausgeprägt [87], während sie über 75 % exponentiell abnimmt.

Eine weitere Abhängigkeit stellt der aufgebrachte Druck dar. So steigen die gemessenen, effektiven Permeabilitätskoeffizienten von zementgebundenen Werkstoffen mit kleiner werdendem mittleren Gasdruck bei der Messung [88]. Die Ursache hierfür liegt in dem mit fallenden Drücken größer werdenden Anteil von Gleitung und Knudsen-Diffusion am Stofftransport [88; 89].

Während die Permeabilität bei Mörtel aus Portlandzement infolge Carbonatisierung abnimmt [90], wird sie bei Mörteln mit Hochofenzement deutlich erhöht, wie beispielsweise Untersuchungen von Bier [47] zeigen.

2.5 Carbonatisierungsreaktionen

2.5.1 Übersicht

Abbildung 11 gibt einen Überblick über die theoretischen Phasenumwandlungen bei der Carbonatisierung [58; 91].

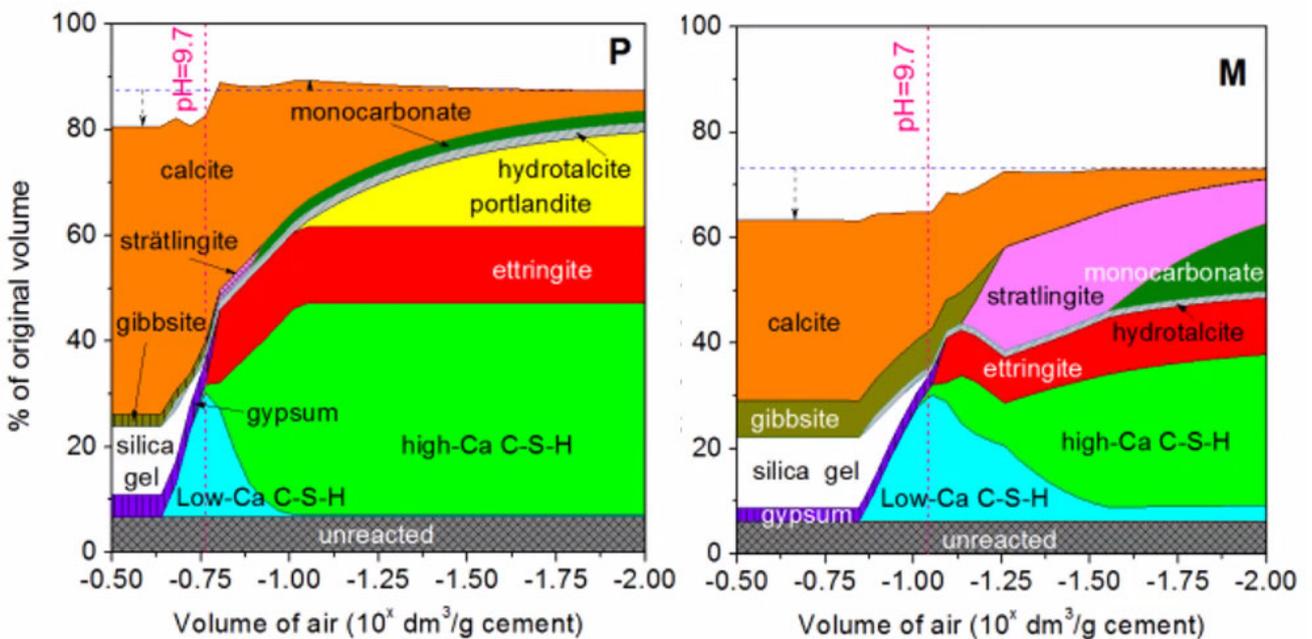
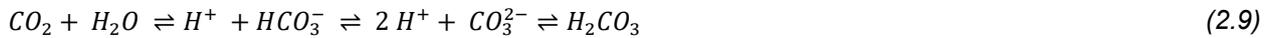


Abbildung 11: Thermodynamische Simulationen der Phasenumwandlungen während der Carbonatisierung in Systemen mit Portlandzement (links) und mit Metakaolin (rechts) [91]

Dringt CO₂ über die zuvor beschriebenen Transportprozesse in den Porenraum zementgebundener Stoffe ein, löst es sich schnell in der alkalischen Porenlösung über eine mehrstufige Reaktion [58; 92; 93] zu Bicarbonationen und Carbonationen, Gl. 2.9. Bei pH-Werten < 8 bildet sich direkt Kohlensäure [94].



Mit

CO₂ Kohlenstoffdioxid

H₂O Wasser

H⁺ Wasserstoffion

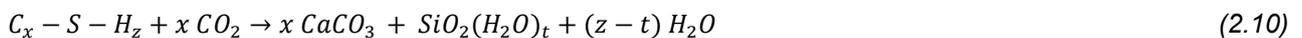
HCO₃⁻ Bicarbonation

CO₃²⁻ Carbonation

H₂CO₃ Kohlensäure

Die gelösten Carbonationen als auch die Kohlensäure reagieren mit den Calciumionen der Porenlösung, die von den festen Phasen nachgelöst werden. Gemäß [58] und der darin zitierten Literatur werden zunächst alle Monosulfat- und Hemicarbonat-Phasen, sofern vorhanden, in Monocarbonat umgewandelt, was zu geringen Änderungen des Feststoffvolumens führt (in Abb. 11 vernachlässigt). Anschließend reagiert theoretisch das gesamte zugängliche Portlandit mit dem gelöstem CO₂ zu Calciumcarbonat und Wasser, was in Abhängigkeit der entstehenden Calcitmodifikation zu einer Volumenzunahme führt (bis zu 19 % bei Vateritbildung, 12 % bei Calcitbildung und 3 % bei der Bildung von Aragonit [45]), da das molare Volumen von Calcit und seinen Modifikationen größer ist als das von Portlandit. Der pH-Wert bleibt stabil bei etwa 12,5 [95]. Nachdem das gesamte zugängliche Portlandit verbraucht ist, beginnt C-S-H mit der Entkalkung bis zu einem Ca/Si-Verhältnis von etwa 1,3. Der pH-Wert sinkt dabei nur geringfügig. Monocarbonat zersetzt sich zu Strätlingit, das freigesetzte Aluminium und Silizium aus dem C-S-H aufnimmt; C-S-H wird weiterhin verbraucht ohne sein Ca/Si-Verhältnis zu verändern. Diese Reaktion führt zu Änderungen des Feststoffvolumens. Nachdem das Monocarbonat verbraucht ist, wird die Entkalkung und die Zersetzung des C-S-H bis zu einem Ca/Si-Wert von ca. 0,75 und einem pH-Wert von etwa 11 fortgesetzt. Danach zersetzt sich Strätlingit, gefolgt von Ettringit bei einem pH-Wert um 10. Freigesetztes Aluminium und Schwefel werden in Aluminiumhydroxid oder Zeolithen und Gips gebunden [58; 96]. Parallel dazu entkalkt das C-S-H zu einem Ca/Si-Verhältnis von etwa 0,67, während der pH-Wert auf 10 gesenkt wird.

Bei weiterer Carbonatisierung zersetzt sich C-S-H schließlich in Calcit und hydratisierte amorphe Kieselsäure und der pH-Wert sinkt auf 8,5. Hier zersetzt sich auch Hydrotalcit. Insgesamt werden bei vollständiger Carbonatisierung etwa 40 bis 50 g CO₂/100 g Portlandzement gebunden [58].



Mit

C - S - H Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen

CO₂ Kohlendioxid

CaCO₃ Calciumcarbonat

SiO₂xH₂O Kieselsäure

H₂O Wasser

Vaterit und Aragonit sind metastabil und werden letztlich zu Calcit umgewandelt. Die Carbonatisierungsreaktion findet auch bei den Alkalihydroxiden KOH und NaOH statt [47]. Die Decalcifizierung des C-S-H-Gels zu Silika, Wasser und CaCO₃ verläuft nach Gleichung 2.10.

C-S-H-Phasen mit höherem Ca/Si-Verhältnis werden dabei leichter zersetzt, so dass calciumärmere C-S-H-Phasen, wie sie durch puzzolanische oder latent-hydraulische Reaktionen entstehen, eine langsamere Auflösungsrate aufweisen. Untersuchungen beim Säureangriff zeigten zudem, dass hier ein wesentlich dichteres Silikagel entsteht [97].

In der Literatur werden bei Verwendung von Portlandzement und Flugasche [96] bzw. Metakaolin [98] dieselben Reaktionen festgestellt. Stark et al. weisen darauf hin, dass ab einem Hüttensandanteil von etwa 50 % im Bindemittel verstärkt die Bildung der metastabilen Calciumcarbonat-Modifikationen Aragonit und Vaterit bei sonst gleichen Randbedingungen festgestellt wird [45].

Die Carbonatisierungsreaktionen führen zu einer schrittweisen Reduktion des pH-Werts unter den Wert 7 [99; 100]. Wichtig zu beachten ist, dass unter realen Bedingungen verschiedene Schritte gleichzeitig ablaufen oder gar nicht vollständig stattfinden können, da einzelnen Phasen nicht zugänglich sind. So wird oft beobachtet, dass Portlandit nicht vollständig carbonatisiert [101; 102]. Um den Widerstand einer bestimmten Mörtel- oder Betonzusammensetzung zu charakterisieren, wird der Carbonatisierungskoeffizient nach Gleichung 2.11 bestimmt.

$$k_{NAC} = \frac{x_c - x_0}{\sqrt{t}} \tag{2.11}$$

Mit

- k_{NAC} Carbonatisierungskoeffizient unter natürlichen Bedingungen [$mm/a^{0.5}$]
- x_c Carbonatisierungstiefe [mm]
- x_0 Carbonatisierungstiefe zum Zeitpunkt 0 [mm]
- t CO₂-Beaufschlagungsdauer [a]

Bei erhöhten CO₂-Konzentrationen kann der Carbonatisierungskoeffizient gemäß Gleichung 2.12 auf die natürliche Carbonatisierung bezogen werden.

$$k_{ACC} = \frac{\frac{x_c - x_0}{\sqrt{t}}}{\sqrt{\frac{[CO_2]_{ACC}}{[CO_2]_{NAC}}}} \tag{2.12}$$

Mit

- k_{ACC} Carbonatisierungskoeffizient unter beschleunigten Bedingungen [$mm/a^{0.5}$]
- $[CO_2]_{ACC}$ Erhöhte CO₂-Konzentration während der Beaufschlagung [Vol.-%]
- $[CO_2]_{NAC}$ Natürliche CO₂-Konzentration [Vol.-%]

Die Carbonatisierung der beiden Hauptphasen Portlandit (< 25 M.-% bez. Z) und C-S-H im Zementstein wird nachfolgend beschrieben.

2.5.2 Lösung und Carbonatisierung von Portlandit

Bei der Reaktion von Zement mit Wasser wird der frische Zementleim in Bezug auf Portlandit übersättigt. Dieser kristallisiert daraufhin innerhalb des Zementsteins sowie als dünne Schicht auf den Gesteinskörnern und den

Oberflächen des Bewehrungsstahls aus [103]. Die begrenzte Löslichkeit von Portlandit ($K_{sp} = 5,02 \times 10^{-6}$, bei 25 °C und 1 atm) bedeutet, dass bei der Carbonatisierung von Zement nur ein Bruchteil des gesamten Portlandits in Lösung geht. Nach Ruiz-Agudo et al. [104] carbonatisieren direkt die Portlanditkristalle. Da für die Carbonatisierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen bei Raumtemperatur H_2O vorhanden sein muss, scheint eine vorherige Auflösung allerdings wahrscheinlicher.

Ob Portlandit carbonatisiert oder nicht, hängt also von der Umgebungsfeuchte ab. Shih et al. [105] zeigten, dass eine relative Luftfeuchte $> 8\%$ nötig ist, damit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ überhaupt carbonatisiert. Da die Carbonatisierungsreaktion selbst Wasser freisetzt, reicht die initiale Reaktion, bevor die Carbonatisierung anschließend von selbst – allerdings weiterhin abhängig von der zuvor vorhandenen Umgebungsfeuchte – fortgesetzt wird. Steiner et al. [106] zeigten, dass bei 57 % relativer Luftfeuchte (1 Vol.-% CO_2 und 20°C) nur eine „partielle Carbonatisierung mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit“ von Portlandit auftritt, während bei 91 % relativer Luftfeuchte bereits nach einem Tag Portlandit weitestgehend carbonatisiert ist. Hier findet nach einem Tag auch kein weiterer Reaktionsumsatz statt. Ist lediglich adsorbierte Luftfeuchtigkeit vorhanden, carbonatisiert Portlandit unter Bildung eines dünnen Calcitfilms, der die Portlanditoberfläche beschichtet [107]. Das Reaktionsprodukt (Calcit) ist folglich unabhängig von den Reaktionsbedingungen, während der Umsatz wesentlich von der Umgebungsfeuchte abhängt. So stellten Regnault et al. [108] bei der Carbonatisierung von Portlandit bei 160 bar und Temperaturen von 80,12 und 200°C fest, dass Versuche mit Wasserdampf zur Bildung einer dünnen, passivierenden Schicht aus winzigen Calcitkristallen führt, die die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt. Im Gegensatz dazu führten Experimente von Portlandit in flüssigem Wasser zur Bildung großer Calcitkristalle und dem vollständigem Umsatz von Portlandit [105; 107]. Galan et al. [102] untersuchten genau vor dieser Fragestellung die Carbonatisierung von reinen Portlanditkristallen bei 53, 75, 90 % RH sowie unter Wasser. Die Carbonatisierung beginnt ungleichmäßig durch Keimbildung von CaCO_3 auf der Portlanditoberfläche, Abbildung 12 links oben. Die Carbonatisierung schreitet danach durch eine Kombination von Wachstum aus scheinbar zufälliger Keimbildung sowie durch fortgesetzte Keimbildung an frischen Stellen fort. Schließlich wird die Oberfläche bedeckt, wenn die Keimstellen zusammenwachsen. Da die Keimbildung von CaCO_3 an zahlreichen Stellen erfolgt, ist der entstehende Film polykristallin und zeigt keine Anzeichen für eine bevorzugte kristallografische Orientierung. Das bestätigen auch Untersuchungen unter Laborbedingungen für rund 6 Monate (natürliche Carbonatisierung). Die CaCO_3 -Wachstumsrate nimmt mit der Zeit ab, was auf die sinkende Lösung von Portlandit zurückgeführt werden kann. Die reduzierte Löslichkeit liegt wiederum an dem Zuwachsen der Portlanditkristalle. Mit geringerer Umgebungsfeuchte (75 statt 90 %) ist das Zuwachsen der Portlanditkristalle mit CaCO_3 deutlich weniger ausgeprägt. Zudem nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit von Portlandit mit der Zeit weniger stark ab. Das Zuwachsen der Portlanditkristalle bei moderaten Luftfeuchten ist unabhängig von der CO_2 -Konzentration zu beobachten und ist schematisch in Abbildung 12 unten dargestellt.

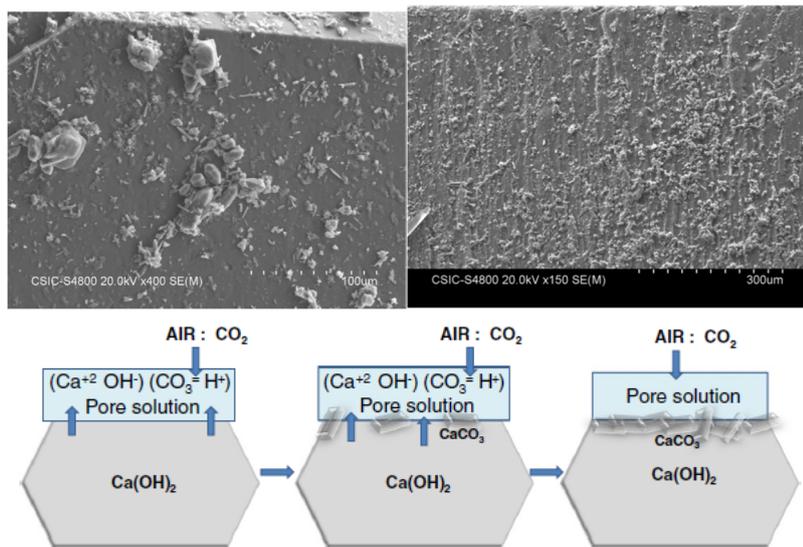


Abbildung 12: Links oben: Leicht carbonisierte Oberfläche von Portlandit mit CaCO_3 -Keimbildung, mit kantiger Morphologie (5 Wochen bei 53 % RH und 100 % CO_2) [102]. Rechts oben: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines carbonisierten Portlanditkristalls, welches 6 Monate lang bei $\sim 20^\circ\text{C}$ der Luft ausgesetzt war. Die RH wurde nicht kontrolliert, sondern schwankte zwischen ~ 25 und 70 % [102]. Unten: Schematische Darstellung der anfänglichen Bildung und Entwicklung (von links nach rechts) einer relativ undurchlässigen CaCO_3 -Schicht auf einem Portlandit-Kristall in einer feuchten Atmosphäre. Der Wasserfilm ist blau gefärbt. Die Dicke des stabilen Wasserfilms hängt von der relativen Luftfeuchtigkeit ab, wobei eine relative Luftfeuchtigkeit im Bereich von 53-75 % die beste Abdeckung ergibt [102].

2.5.3 Lösung und Carbonatisierung von C-S-H

C-S-H ist die am häufigsten vorkommende calciumhaltige Phase in hydratisiertem Zementstein und zeigt das komplexeste Carbonatisierungsverhalten [58]. Es hängt von seinem ursprünglichen Ca/Si-Verhältnis, der CO_2 -Konzentration, der Umgebungsfeuchte, dem pH-Wert der umgebenden Lösung, der Temperatur und dem Vorhandensein von Portlandit ab. Die C-S-H-Carbonatisierung verläuft in mehreren Schritten: Zunächst wird CaO aus dem Zwischenschichtraum gelöst. Die anfänglich kurzen Silikatketten, die in C-S-H mit hohem Ca/Si vorhanden sind, werden länger, bis C-S-H-Phasen mit einem niedrigen Ca/Si von etwa 0,7 erreicht werden. Erst danach wird auch das innere CaO des C-S-H-Gels in CaCO_3 umgewandelt, was zur Bildung von amorphem Siliciumdioxid [109; 110] bei pH-Werten von etwa 10 führt. Die Destabilisierung von C-S-H zu Kieselgel bleibt jedoch oft unvollständig und ist wie die Carbonatisierung von Portlandit stark abhängig von der relativen Luftfeuchte. So bleibt die Zersetzung von C-S-H zu amorphen SiO_2 insbesondere bei niedriger relativer Luftfeuchtigkeit unvollständig [111]. Zu beachten ist, dass die C-S-H-Carbonatisierung wesentlich zur Gefügeveränderung beiträgt, da mit ihr Schwindverformungen und die Entstehung von Mikrorissen verbunden sind. Zunächst verdichtet sich das Gefüge durch Calcit ausfällung. Die fein strukturierte ursprüngliche Mikrostruktur von C-S-H bleibt nach der anfänglichen Entkalkung zunächst erhalten und auch Wasser wird zunächst nicht freigesetzt [64]. Unterhalb eines Ca/Si-Wertes von $\sim 1,2$ nehmen Schwindverformungen deutlich zu [112]. Bei fortschreitender Carbonatisierung wird bei den äußeren C-S-H-Phasen eine Vergrößerung der Porosität und die Ausfällung von Calciumcarbonat an den Spitzen der C-S-H-Fibrillen beobachtet [101]. Sauman [113] carbonisierte 11Å-Tobermorit und C-S-H-Gel bei 1 %, 10 % und 30 % CO_2 bei relativen Feuchten von 50 %, 75 % und 100 %. Während bei 50 und 75 % RH primär die Bildung von Vaterit festgestellt werden konnte, die sich später in die stabile Modifikation Calcit umwandelte, wurde bei 30 % CO_2 und 100 % RH direkt Calcit gebildet.

Castellote et al. [114] gaben aufgrund ihrer Untersuchungen an, dass die C-S-H-Carbonatisierung stark abhängig von der CO_2 -Konzentration ist. Sie stellten Zementsteine (CEM I, w/z = 0,50) her, die nach 28-tägiger Nachbehandlung ausgeschalt wurden. Ein Teil der Proben verblieb eingepackt als Referenz, während die restlichen Proben bei 65 % RH und 22°C bis zur Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte lagerten. Danach

wurden die Proben entweder 103 Tage bei 65 % RH und 3, 10 sowie 100 % CO₂ gelagert oder bei 30 – 60 % RH für 8 Monate natürlich in Laborumgebung carbonatisiert. Anhand der Bestimmung des Gewichts, wurde gezeigt, dass zum Zeitpunkt der Untersuchungen die Carbonatisierung bei 3 % CO₂ nach ca. 100 Tagen abgeschlossen war, während bei 10 und 100 % CO₂ bereits nach kurzer Zeit keine Gewichtszunahme mehr festgestellt werden konnte. Die natürlich carbonatisierten Proben waren zum Untersuchungszeitpunkt nicht vollständig carbonatisiert. Die Ergebnisse mittels ²⁹Si M.A.S.-NMR zeigten, dass C-S-H bei 100 % vollständig zu Silikagel und CaCO₃ zersetzt wurde, während bei 10 % CO₂ noch Reste von unhydratisiertem Siliziumdioxid vorlagen. Bei den natürlich carbonatisierten Proben sowie bei 3 % CO₂ war eine deutliche Decalcifizierung feststellbar. Neben Ca-modifiziertem Silikagel lagen hier allerdings noch deutliche Anteile an C-S-H mit hohem Calciumanteil wie sie auch in der nicht carbonatisierten Referenz vorzufinden waren sowie unhydratisiertes Siliziumdioxid vor. XRD-Untersuchungen zeigten, dass bei natürlicher Carbonatisierung noch Portlandit in den Proben vorhanden war. Zudem carbonatisierte Ettringit vollständig bei 10 und 100 % CO₂. TGA-Messungen zeigten, dass die Menge an gebundenem Wasser bei natürlichen und bei 3 % CO₂ ausgesetzten Proben gleich war, während sie mit steigender CO₂-Konzentration abnahm. Aus ihren Untersuchungen schlossen die Autoren schließlich, dass bei einer CO₂-Konzentration von 3 % eine mit natürlicher Carbonatisierung vergleichbare Mikrostruktur entsteht. Hierbei ist anzumerken, dass die Proben unterschiedlichen CO₂-Angriffen ausgesetzt waren und somit unklar bleibt, ob und wie sich das Mikrogefüge bei weiterer Carbonatisierung der natürlichen Proben verändert hätte.

Morandau et al. [64] carbonatisierten Zementstein- und Mörtelproben mit CEM I und zeigten, dass Portlandit sowie C-S-H simultan carbonatisierten. Die Portlanditcarbonatisierung verlangsamte sich zusehends, während C-S-H weiter carbonatisierte. Bei der C-S-H-Carbonatisierung konnte kein freiwerdendes Wasser gemessen werden, was die Autoren auf die Bildung von stark hydratisiertem Kieselgel zurückführten.

Sevelsted und Skibsted [110] carbonatisierten synthetisierte C-S-H-Phasen mit verschiedenen Ca/Si-Verhältnissen bei atmosphärischem CO₂, Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit (~ 100 %) und bestimmten die Veränderung der C-S-H-Phasen mittels ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie über 12 Wochen. Hier nahm die Zersetzung von C-S-H mit abnehmendem Ca/Si-Verhältnis zu. Die Decalcifizierung erfolgte dabei in zwei Phasen. Zunächst bildeten sich längere Silikatketten, bis alle Ca²⁺-Ionen aus den Zwischenschichten entfernt waren und ein Ca/Si-Verhältnis von 0,67 erreicht war. Bei einem Ca/Si-Verhältnis von 0,67 waren Ca²⁺-Ionen nur in der Hauptschicht vorhanden, die von potenziell unendlichen Ketten von Silikat-Tetraedern umschlossen ist. Im zweiten Schritt wurde schließlich auch Calcium aus der Hauptschicht unter Bildung einer amorphen Kieselsäurephase, die aus Q³- und Q⁴-Silikat-Tetraedern bestand, herausgelöst.

Phung et al. [74] fanden in ihren Untersuchungen, dass die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen erheblich zur Verringerung der Gesamtporosität beiträgt.

Irbe [115] carbonatisierte C-S-H- und C-A-S-H-Phasen (C-(A)-S-H) bei 20°C und 65 % RH bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen von 0,04, 2 und 4 Vol.-%. Unabhängig von der CO₂-Konzentration konnte Vaterit bei allen Versuchsreihen als dominierende Phase festgestellt werden. Mittels TGA-Messungen konnte sie zeigen, dass sich zunächst amorphes Calciumcarbonathydrat bildet, dass sich in Vaterit umwandelt. Sie stellte zudem fest, dass C-A-S-H im Vergleich zu C-S-H schneller carbonatisiert. Die Anwesenheit von Alkalien erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich. Sie bestätigte, dass die Decalcifizierung der C-(A)-S-H-Phasen zur Verlängerung der mittleren Kettenlängen führte. Im Verlauf der Carbonatisierung wurde die C-(A)-S-H -Struktur mittels Querverbindungen vollständig aufgelöst und Aluminium in die Silikagelstruktur eingebaut. Die Reaktionskinetik war bei C-A-S-H deutlich stärker ausgeprägt als bei reinem C-S-H. Höhere CO₂-Konzentrationen beschleunigten die Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings geht Irbe davon aus, dass keine Unterschiede im thermodynamischen Gleichgewicht (also im Endzustand der Carbonatisierung) vorliegen.

Steiner et al. [106] synthetisierten C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen von 0,7; 1,2 sowie 1,6 und carbonatisierten diese bei 57 und 91 % relativer Luftfeuchte bei 20°C und 1 Vol.-% CO₂ bis zu 28 d. Die Proben, die bei 57 % RH lagerten, wurden länger untersucht und nach 183 d für 21 d in 91 % RH umgelagert. Hohe Umgebungsfeuchten als auch steigende Ca/Si-Verhältnisse führten zu höheren Reaktionsraten. Analog zu den Untersuchungen an Portlandit, führte eine späte Umlagerung von 57 zu 91 % relativer Luftfeuchte zu einem

erneuten und signifikanten Anstieg in der Reaktionsrate. Neben Calcit bildete sich vor allem bei einem initialen Ca/Si-Verhältnis von 0,7 auch Vaterit. Zudem zeigten FT-IR-Messungen bei einem Ca/Si-Verhältnis von 0,70 zunehmend die Bildung von amorphem Calciumcarbonat.

Hay et al. [116] carbonatisieren C-(A-)S-H-Pulver 20 % CO₂ und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit, bis sich ein Gleichgewicht einstellte. Sie stellten fest, dass die Kristallinität von C-(A-)S-H verschwand und sich hochpolymerisierte Kieselsäuregele bildeten. Der Carbonatgehalt betrug 33,4-35,2 %, wobei hauptsächlich die Bildung von Aragonit und Vaterit festgestellt wurde. Mittels Nano-Indentation wurde an Presslingen, die mit carbonatisierten Pulvern hergestellt wurden, verbesserte mikromechanische Eigenschaften bestimmt, die auf die Bildung der CaCO₃-Nanokristallite und auf porenfüllende Effekte zurückgeführt wurden. So wiesen die carbonatisierten C-(A-)S-H-Pulver ein insgesamt geringeres Porenvolumen und eine faserigere Morphologie auf, die mit CaCO₃-Kristallen zu Agglomeraten verbunden waren.

Phung et al. [43] zeigten, dass die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen zu einer Öffnung des Gelporensystems und damit zu einer höheren spezifischen BET-Oberfläche und zu einer Abnahme der Permeabilität führt.

Liu et al. [117] carbonatisierten C-S-H-Phasen mit unterschiedlichen Ca/Si-Verhältnissen und teilten die Carbonatisierung in drei verschiedene Bereiche (Lösung, Diffusion und langsam ablaufende Reaktion) ein. In der Lösungsphase nehmen Ca/Si-Verhältnis und pH-Wert unter Bildung von CaCO₃ ab, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom anfänglichen Ca/Si des C-S-H abhängt. In der Diffusionsphase kommt es zu einem geringen Anteil an Vernetzung in der C-S-H-Struktur, bevor eine große Menge an calciummodifiziertem Kieselgel entsteht. Während dieser Zeit bleiben Ca/Si und pH-Wert aufgrund der inkongruenten Auflösung von C-S-H unverändert, wie thermodynamische Modellierungen zeigen. In der langsam fortschreitenden Reaktionsphase zersetzt sich C-S-H vollständig, und das Gemisch aus mikrokristallinem Calciumcarbonat und calciummodifiziertem Kieselgel wird zum Endprodukt. Die mikromechanischen Eigenschaften von C-S-H wurden durch die Änderung der Phasenordnung durch Carbonatisierung deutlich geschwächt.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der Literatur, dass höhere relative Luftfeuchten, geringere Ca/Si-Verhältnisse sowie das Vorhandensein weiterer Alkalien die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen beschleunigen, wobei Uneinigkeit über die Rolle der CO₂-Konzentration herrscht.

2.5.4 Auswirkungen der Carbonatisierungsreaktionen

Die Carbonatisierung wirkt sich, wie zuvor beschrieben, signifikant auf die chemische Phasenzusammensetzung und die physikalische Gefügestruktur aus. Tabelle 1 gibt einen Überblick über Dichte, molare Masse und molares Volumen, der an der Carbonatisierung von hydratisiertem Zementstein beteiligten Phasen, wobei nachfolgend nicht alle möglichen C-S-H-Stöchiometrien aufgeführt sind, sondern lediglich vier. Garbev [118] gibt für die kristallinen C-S-H-Phasen Dichten zwischen 2,2 und 3,0 g/cm³ an. Stark und Wicht nennen Dichten zwischen 2,15 und 2,56 g/cm [49].

Tabelle 1: Eigenschaften der Bestandteile des Zementsteins; molare Massen wurden aus dem Periodensystem berechnet

Bezeichnung	Zementchemische Schreibweise	Dichte [g/cm³]	Molare Masse [g/mol]	Molares Volumen [cm³/mol]
Portlandit	CH	2,24	74,1	33,1
C-S-H nach [119]	C _{1,7} SH ₄	2,12	227,5	107,3
C-S-H nach [120]	C _{1,7} SH ₄	2,60	227,5	87,5
C-S-H (Jennit) (C/S = 1,5)	C ₉ S ₆ H ₂₂	2,32	1063,4	457,2
C-S-H (14 Å-Tobermolit) nach [121] (C/S = 0,83)	C ₅ S ₆ H ₉	2,28	803,4	352,4
Calcit [122]	C \bar{c}	2,71	100,1	36,9
Aragonit [122]	C \bar{c}	2,93	100,1	34,2
Vaterit [122]	C \bar{c}	2,65 (gemessen 2,54)	100,1	37,6
Ettringit [122]	C ₆ A $\bar{3}$ H ₃₂	1,77	1255,1	709,1
Monosulfat	C ₄ A $\bar{5}$ H ₁₂	1,99	622,9	313,0
Gips	C $\bar{5}$ H ₂	2,32	172,2	74,2
Hydrogarnet	C ₃ AH ₆	2,52	378,0	150,0

k.A. keine Angabe

Deutlich erkennbar ist die mit der Portlanditcarbonatisierung verbundene Verdichtung des Porengefüges. Carbonatisiert C-S-H, so führt das Herauslösen von Calcium unter Bildung von Calcit ebenfalls zu einer Gefügeverdichtung. Wird C-S-H allerdings soweit carbonatisiert, dass hochporöses SiO₂ entsteht, ist dies auch mit einer Zunahme der Porosität und einem messbaren Carbonatisierungsschwinden verbunden [123]. Powers stellte die Hypothese auf, dass Carbonatisierungsschwinden an der Auflösung von Calciumhydroxidkristallen liege, die durch Trocknungsschwinden unter Druck stünden, was zur Bildung von spannungsfreiem Calciumcarbonat in den Poren führe [124]. Houst [125] führte hierzu kritisch an, dass diese Erklärung selbst nicht ausreiche, weil Verbundwerkstoffe wie Porenbeton, die praktisch frei von Calciumhydroxid sind, ebenfalls großes Carbonatisierungsschwinden aufweisen und nennt die massive Änderung der Porenstruktur und die damit verbundene signifikante Änderung der Ausgleichsfeuchte als Ursachen für das Carbonatisierungsschwinden. Swenson und Sereda [126] nennen konkret die Polymerisation und Dehydratisierung des C-S-H als Ursache. Wu et al. [127] bestätigten, dass das carbonatisierungsinduzierte Schwinden mit dem Grad der C-S-H-Polymerisation und dem abnehmendem Ca/Si-Molverhältnis zunimmt. Morandau et al. [64] geben an, dass das Carbonatisierungsschwinden sogar die vorteilhafte Porositätsverringering der CH-Carbonatisierung zunichtemachen kann. So ist unstrittig, dass Carbonatisierungsschwinden mit der Bildung von Mikrorissen einhergeht, was wiederum die Carbonatisierungsgeschwindigkeit beschleunigt

Eine weitere negative Auswirkung der Carbonatisierung ist im Falle von Stahlbeton die Verringerung des pH-Werts der Porenlösung und damit die Aufhebung des Korrosionsschutzes der Stahlbewehrung.

Positiv hingegen ist die mit der Verdichtung des Porensystems verbundene Erhöhung der Druckfestigkeit [48; 128]. Zudem wird die Carbonatisierung vermehrt unter dem positiven Einfluss auf den globalen Klimawandel betrachtet. So schätzten Yang et al. [129] mittels Ökobilanzierung ab, dass die Aufnahme von CO₂ aus der Luft durch die Carbonatisierung von Beton 15.5–17.0 % der CO₂-Emissionen beträgt, die bei der Herstellung von Beton freigesetzt wurden. Die Auswirkungen hängen dabei stark von den nachfolgend aufgeführten Einflussparametern ab.

2.6 Maßgebende Einflussparameter auf die Carbonatisierung

2.6.1 Übersicht

Das Carbonatisierungsverhalten von zementgebundenen Baustoffen hängt von der Zusammensetzung, der Ausführungsqualität und dem Hydratationsgrad ab, während die Stärke des Angriffs von den konkreten Expositionsbedingungen sowie konstruktiven Gegebenheiten bestimmt wird, Abb. 13. Die Einflussparameter werden beispielsweise in [12; 58; 78; 130] ausführlich erläutert, so dass nachfolgend nur die für diese Arbeit wesentlichen Einflussparameter dargelegt werden.

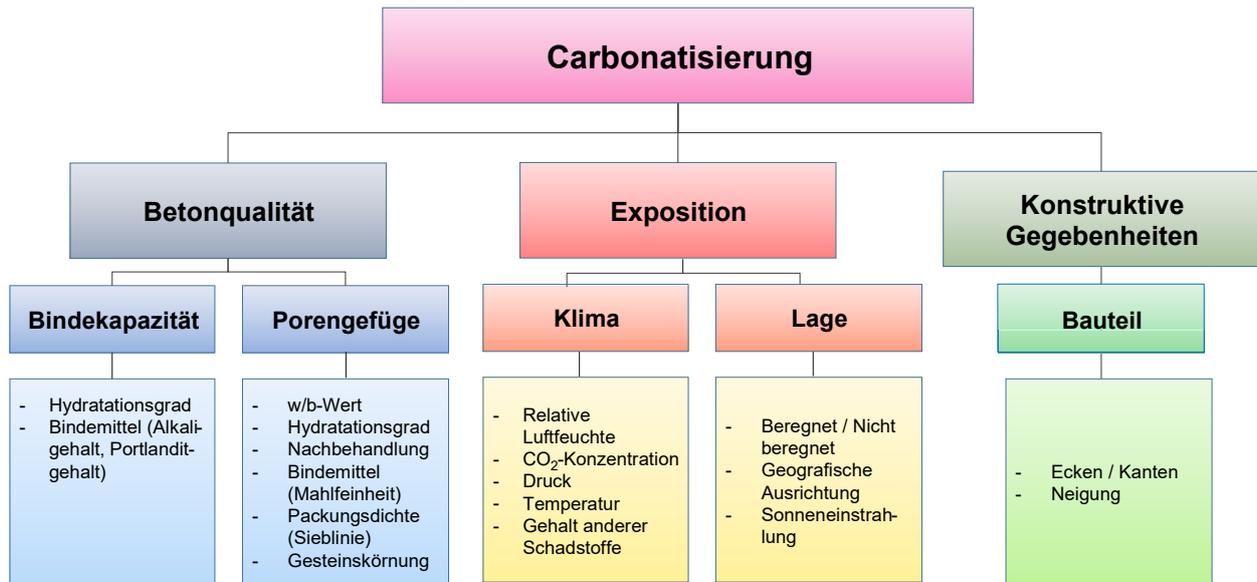


Abbildung 13: Maßgebende Einflussparameter auf die Carbonatisierung

2.6.2 Porengefüge und Phasenbestand

Wenn genug Feuchtigkeit im Porensystem vorhanden ist, damit CO₂ in Lösung gehen kann, läuft die Reaktion von CO₂ und den alkalischen Bestandteilen des Bindemittels sehr schnell ab. In der Konsequenz ist unter westeuropäischen Bedingungen (RH > 40 % [106]) der bestimmende Faktor für den zeitlichen Ablauf der Carbonatisierung der Transport von CO₂ in den Porenraum. Wie in Abschnitt 2.2 dargelegt, hängt die Ausbildung des Porengefüges wiederum entscheidend vom w/b-Wert und der Art des Bindemittels ab. Die Ausführungsqualität (Nachbehandlung und Verdichtung) sind weitere wesentliche Einflussparameter, die in dieser Arbeit mit besonders hoher Qualität durchgeführt wurden, um entsprechende Einflüsse zu vermeiden. Auch der Hydratationsgrad, die Porosität und das Saugverhalten von Gesteinskörnung sowie künstlich eingeführte Luftporen können das Carbonatisierungsverhalten beeinflussen, werden hier jedoch nicht untersucht. Der Transport von CO₂ kann zudem auch durch vorhandene Risse sowie andere Schädigungsprozesse stark beschleunigt werden, was ebenfalls nicht Gegenstand dieser Arbeit ist.

w/b-Wert

Der w/b-Wert bestimmt nicht nur die Verarbeitbarkeit des Frischbetons, er ist auch für maßgeblich für das Porengefüge im Festbeton (Ausbildung des diffusionsoffenen Kapillarporensystems) verantwortlich. So nimmt mit steigendem w/b-Wert der Anteil an gasdurchlässigen Kapillarporen zu, womit auch die Carbonatisierungsgeschwindigkeit steigt. Hunkeler et al. [130] werteten zahlreiche Literaturdaten aus und berechneten für Betone mit CEM I einen linearen Zusammenhang. Greve-Dierfeld [12] wertete Literaturdaten von Bertolini [75], VDZ [131], Visser [132] und Gehlen [44] aus und kam zu dem Schluss, dass mit zunehmenden w/b-Wert der

Carbonatisierungswiderstand exponentiell abnimmt. Auch wenn sich hier die Ergebnisse der Literatur unterscheiden, ist der signifikante Einfluss des w/b-Werts unstrittig.

Phasenbestand

Aufgrund der hohen Bindekapazität weist reiner Portlandzement tendenziell den höchsten Carbonatisierungswiderstand auf, s. Abschnitt 2.2. Dunster et al. [133] zeigten allerdings in ihren Versuchen, dass durch die hohe Mahlfineinheit und die damit verbundene Ausbildung eines dichteren Zementsteingefüges der Carbonatisierungswiderstand von Zementstein mit einer Zugabe von 55 % Silikastaub mit dem von reinem OPC vergleichbar ist. Der Austausch von OPC mit Metakaolin, Hüttensandmehl und Flugasche führte hier zu einem niedrigeren Carbonatisierungswiderstand. Untersuchungen von Thomas et al. [134] sowie Osborne et al. [135] zeigten, dass mit Flugasche und Hüttensand ähnlich hohe Carbonatisierungswiderstände erreicht werden können, wenn die 28 d-Druckfestigkeit mit denen von Beton mit reinem OPC vergleichbar ist. Auch bei Kalksteinmehl konnte gezeigt werden, dass Betone mit gleicher 28d-Druckfestigkeit ähnliche Carbonatisierungswiderstände aufweisen wie Betone mit reinem Portlandzement [136]. Proske et al. [137] zeigten zudem, dass Betone mit niedrigem w/b-Wert und optimierter Packungsdichte einen gleichwertigen Carbonatisierungswiderstand unter Verwendung von Hüttensandmehl und Kalksteinmehl besitzen wie Betone mit reinem Portlandzement.

Zu beachten ist, dass die Auswirkungen der Carbonatisierungsreaktion auf die Mikrostruktur sich deutlich in Abhängigkeit der Bindemittelart unterscheiden. Während bei reinem OPC in der Literatur einheitlich eine Verdichtung des Porengefüges und eine Reduktion der Gesamtporosität beobachtet wird, wird bei zementgebundenen Baustoffen mit Flugasche und Hüttensandmehl eine Vergrößerung der Porenstruktur sowie unterschiedliche Auswirkungen auf die Gesamtporosität beobachtet. Morandau et al. [138] stellten bei flugaschehaltigen Zementsteinen eine Vergrößerung der Porenstruktur fest und führten dies darauf zurück, dass die aus der puzzolanischen Reaktion gebildeten C-S-H-Phasen deutlich mehr Wasser enthalten, als C-S-H-Phasen aus reinen Portlandzementsystemen. Bei der Carbonatisierung der C-S-H-Phasen von flugaschehaltigen Zementsystemen wird mehr Wasser freigesetzt und ein hochporöses Silikagel gebildet. Ngala et al. [139] untersuchten die Auswirkungen der Carbonatisierung auf die Porenstruktur und die Diffusionseigenschaften von hydratisierten Zementsteinen und stellten fest, dass die Gesamtporosität der drei Zementsysteme (Portlandzement, Zement mit Flugasche und Hochofenzement) mit der Carbonatisierung abnahm, es jedoch zu einer Umverteilung der Porengrößen kam. Der Anteil der großen Kapillarporen (Durchmesser > 30 nm) nahm bei den reinen Portlandzement-Systemen geringfügig, bei den Flugasche- und Schlackenpasten jedoch wesentlich stärker zu.

w/CaO_{reaktiv}

Sowohl die Menge des Calciumcarbonats, das sich während der Carbonatisierung bildet, als auch die Carbonatisierungsgeschwindigkeit, hängen stark von der Pufferkapazität und damit der Menge an verfügbarem CaO im Bindemittel ab [100]. Die Bindekapazität ist bei Zementen mit mehreren Bestandteilen oder der bei klinkerreduzierten Zementen mit Zusatzstoffen allgemein geringer, da der verfügbare CaO-Gehalt niedriger ist [98; 99]. Als einfachen Parameter zur Abschätzung des Carbonatisierungswiderstands schlugen Leemann et al. [140] das Verhältnis zwischen Wasser und Pufferkapazität ausgedrückt als Menge an CaO, welches für die Reaktion mit CO₂ zur Verfügung steht, d.h. **w/CaO_{reaktiv}**, vor. Hierbei wird der CaO-Gehalt über RFA-Messungen bestimmt und die Menge an CaO, die nicht reaktiv ist, also die Menge CaO, die inertem Kalksteinmehl zuzurechnen ist, nicht berücksichtigt. Leemann et al. [140] zeigten sowohl an Mörteln als auch an Betonen unterschiedlicher Zusammensetzung, dass der **w/CaO_{reaktiv}**-Wert mit einem Bestimmtheitsmaß R² zwischen 0,83 für den Carbonatisierungswiderstand, der an Betonen unter natürlichen, unbewitterten Bedingungen bestimmt wurde und 0,91 für den Carbonatisierungswiderstand, der an Mörteln unter beschleunigten Bedingungen (4 Vol.-% CO₂) gemessen wurde. Zementgebundene Materialien mit CEM III/B als auch mit Mikrosilika wiesen eine überproportional ausgeprägte Reduzierung des Carbonatisierungskoeffizienten und

damit starke Erhöhung des Carbonatisierungswiderstands auf. Dies könnte an der feineren Ausgangsporenstruktur im Vergleich zu CEM I-Systemen und der damit verbundenen verlangsamten Feuchteauf- und abgabe unter freier Bewitterung liegen.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Rolle der Bindemittelmenge in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Im Vergleich zum w/z -Wert und der Bindemittelart ist sie jedoch von untergeordneter Bedeutung [130]. Die Zusammensetzung des Bindemittels hat gemäß Abschnitt 2.2 einen signifikanten Einfluss, da sowohl der physikalische Widerstand durch eine Verfeinerung der Porenstruktur als auch der chemische durch eine Reduzierung des Portlanditgehalts beeinflusst wird. Sowohl Bindemittelart als auch Bindemittelmenge würden durch den $w/\text{CaO}_{\text{reaktiv}}$ -Wert berücksichtigt werden.

2.6.3 Feuchtigkeit

Wie in Abschnitt 2.5 dargelegt, wird Feuchtigkeit für den Ablauf der Carbonatisierungsreaktionen benötigt. In einer vollständig trockenen Umgebung ($\leq 8\%$ r.F.) findet also keine Carbonatisierung statt. Yang et al. identifizierten bei 30 % RH deutliche Carbonatisierungsprodukte von Portlandit an Zementsteinproben [141]. In einer nassen Umgebung tritt kaum Carbonatisierung auf, da der CO_2 -Diffusionskoeffizient in Wasser lediglich zwischen $0,8$ und $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ statt wie im Gasraum bei rund $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ liegt [45]. Die maximale Carbonatisierungsgeschwindigkeit tritt bei relativen Luftfeuchten zwischen 50 und 70 % RH auf [142]. Dieses Optimum kann sich in Abhängigkeit der Bindemittelzusammensetzung ändern. So fanden Drouet et al. [51] für Zementsteine mit CEM V/A, die Flugasche und Hüttensandmehl enthielten, eine optimale relative Luftfeuchte für eine möglich hohe Carbonatisierungsgeschwindigkeit bei 50 Vol.-% CO_2 von 33 % und damit deutlich unterhalb der für Systeme mit Portlandzement. Letztere untersuchte beispielsweise Papadakis et al. in einem Beton mit w/z -Wert von 0,65 bei einer CO_2 Konzentration von 50 % und unter natürlichen Bedingungen bei 0,033 % CO_2 . Unabhängig von der CO_2 -Konzentration waren die Carbonatisierungstiefen bei 55 % RH am höchsten und fielen bei höheren Luftfeuchten steil ab [143]. Für Betone mit Hochofenzement und w/b -Wert von 0,60 fanden de Ceukelaire et al. [144] ein leichtes Maximum des Carbonatisierungskoeffizienten bei 50 %, wobei sie Versuche in Zehnerschritten zwischen 50 und 90 % RH bei 0,03 sowie bei [141] 10 Vol.-% CO_2 durchführten.

Leemann et al. (2017) untersuchten Betone mit Hüttensandmehl, Mikrosilika, Flugasche und Kalksteinmehl [63]. Sie stellten fest, dass eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 57 % auf 70 % und 80 % bei einer CO_2 -Konzentration von 4 % nicht nur den Carbonatisierungskoeffizienten senkt, sondern auch die Rangfolge der verschiedenen Betonmischungen verändert. Die Autoren erklären diese Unterschiede durch den Einfluss der Porengröße auf die Kapillarkondensation. Bei zementhaltigen Materialien mit einem höheren Anteil an feinen Poren, wie Hüttensandmehl und Puzzolan, ist das durch Kondensation mit Wasser gefüllte Porenvolumen bei steigender relative Luftfeuchte ebenfalls höher [32; 145]. Darüber hinaus weisen Saetta et al. [146] darauf hin, dass höhere CO_2 -Konzentrationen auch dazu führen, dass während der Carbonatisierung mehr Wasser gebildet wird, was wiederum die Zugänglichkeit des Porensystems für gasförmiges CO_2 verringert. Die optimale relative Luftfeuchte hängt damit nicht nur von der Bindemittelart, dem Porensystem und der Temperatur, sondern auch von der beaufschlagten CO_2 -Konzentration ab.

2.6.4 CO_2 -Partialdruck

Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit ist neben den bereits erläuterten Parametern entscheidend von der am Beton anstehenden CO_2 -Konzentration abhängig.

Während die CO_2 -Konzentration in der Luft in den letzten 10.000 Jahren relativ konstant bei 0,0280 Vol.-% lag [147], stieg sie seit 1960 kontinuierlich und überstieg im April 2017 erstmals 0,0410 ppm, Abbildung 14.

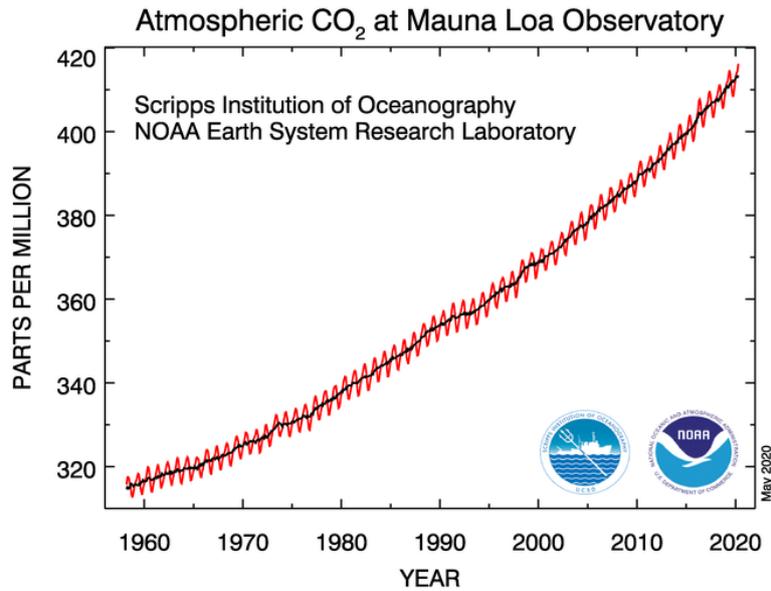


Abbildung 14: Monatlich gemittelte CO₂-Gehalte der Luft, gemessen in Mauna Loa Observatory, Hawaii [148]

Die steigenden CO₂-Emissionen weltweit beschleunigen die Carbonatisierung von Beton. Theoretisch müsste die CO₂-Konzentration die Carbonatisierung bei gleicher Dauer gemäß Gleichung 2.13 beschleunigen [130].

$$B_{K,theor} = \frac{x_{c,ACC}}{x_{c,NAC}} = \frac{k_{ACC}}{k_{NAC}} = \sqrt{\frac{[CO_2]_{ACC}}{[CO_2]_{NAC}}} \tag{2.13}$$

Mit

- $B_{K,theor}$ theoretischer Beschleunigungsfaktor für den Carbonatisierungskoeffizienten [-]
- $x_{c,NAC}$,
 $x_{c,ACC}$ Carbonisierungstiefe unter natürlichen (NAC) bzw. beschleunigten (ACC) Bedingungen [mm]
- k_{NAC} ,
 k_{ACC} Carbonisierungskoeffizient unter natürlichen (NAC) bzw. beschleunigten (ACC) Bedingungen [mm/√Jahr]
- $[CO_2]_{ACC}$ Erhöhte CO₂-Konzentration während der Beaufschlagung [Vol.-%]
- $[CO_2]_{NAC}$ natürlicher CO₂-Konzentration (Referenzwert) [Vol.-%]

Der Carbonatisierungskoeffizient nimmt theoretisch mit der Wurzel aus dem Verhältnis der CO₂-Konzentrationen zu. Der tatsächliche Beschleunigungsfaktor kann aus dem Verhältnis von k_{ACC} zu k_{NAC} (s. Gleichung 2.13) ermittelt werden. Verbeck [149] lagerte Mörtelproben mit Portlandzement 7 Tage in einer CO₂-freien Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %, bis sich die Ausgleichsfeuchtigkeit eingestellt hatte. Danach wurden die Mörtelproben CO₂-Konzentrationen von 0,03, 1, 5, 25 und 100 Vol.-% ausgesetzt. Bei hohen CO₂-Konzentrationen fand eine niedrigere Carbonatisierung als erwartet statt. Als Begründung wurde die Freisetzung von Wasser angeführt, die zu einer Erhöhung der Feuchtigkeit in der Mörtelprobe führte und damit den Carbonatisierungsfortschritt behindert.

Uomoto et al. [150] carbonatisierten Betone mit CEM I bei unterschiedlichen CO₂-Gehalten (0,07 %, 1,0 %, 10 %). Sie stellten fest, dass die Beschleunigung der Carbonatisierung, relativ zu der bei 0,07 %, mit zunehmender CO₂-Konzentration tiefer ausfällt als der theoretische Beschleunigungsfaktor nach Gleichung 2.13. So betrug die Beschleunigung bei 1 % CO₂ etwa 70-90 % und bei 10 % CO₂ etwa 50-60 % des erwarteten Wertes. Mit steigender CO₂-Konzentration und steigendem Probenalter nahm die Druckfestigkeit stärker zu als bei den

Vergleichsprobekörpern, die den natürlichen Laborbedingungen ausgesetzt waren. Der Gewichtsverlust nahm mit steigender CO₂-Konzentration hingegen ab. Dies wurde damit erklärt, dass die Diffusion von Feuchtigkeit innerhalb der Probekörper durch die steigende Druckfestigkeit der carbonatisierten Anteile bei höheren CO₂-Konzentrationen gehemmt wird.

Zu ähnlichen Ergebnissen bzgl. der Wirkung erhöhter CO₂-Konzentrationen kamen Cui et al. [151]. Sie carbonatisierten Betonprüfkörper aus Portlandzement mit unterschiedlichen Wasserzementwerten bei erhöhten CO₂-Konzentrationen von 2, 10, 20, 50 sowie 100 Vol.-% und konnten eine stetige Zunahme der Carbonatisierungstiefe bis zu einem CO₂-Gehalt von 20 Vol.-% feststellen (Bereich 1 und 2 in Abbildung 15). Darüber hinaus (Bereich 3 für 20- 50 % CO₂) wurde die Carbonatisierungsgeschwindigkeit nur schwach und ab 50 % (Bereich 4) gar nicht mehr erhöht. Dieses Verhalten trat unabhängig vom w/z-Wert auf. Cui et al. [151] führten es auf eine übermäßige Bildung von Carbonatisierungsprodukten zurück, die sich an den Porenwänden absetzen und die Diffusion von CO₂ verlangsamen bzw. unterbrechen und nannten die Füllung der Kapillarporen durch bei der Carbonatisierung freigesetztes Wasser als weitere mögliche Ursache, Abbildung 16.

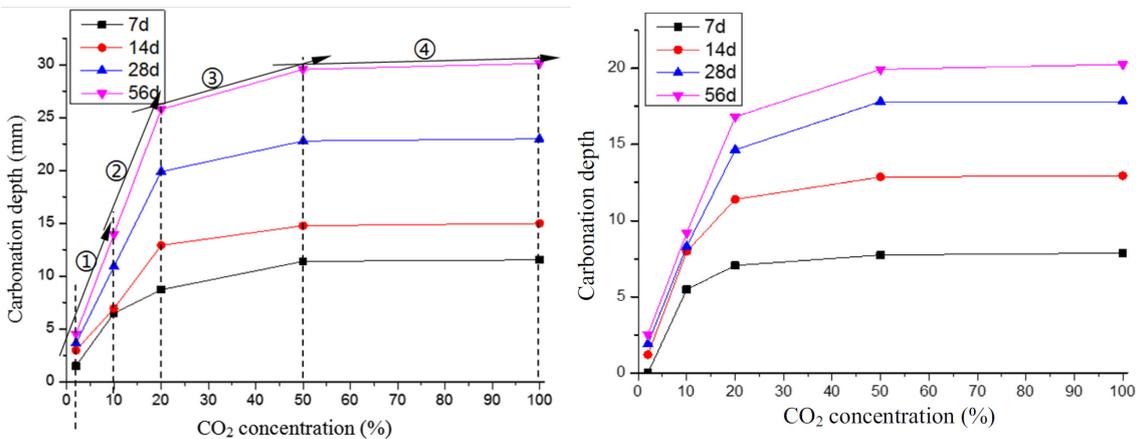


Abbildung 15: Einfluss der CO₂-Konzentration auf die Carbonatisierungstiefe in Beton (links: w/z = 0,55; rechts: w/z = 0,45) [151]

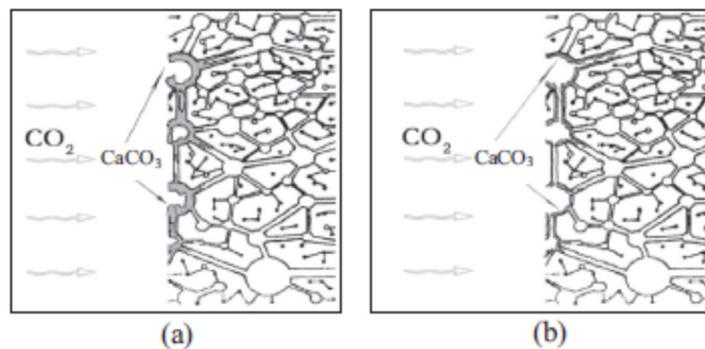


Abbildung 16: CO₂-Diffusion in Beton bei a) hoher und b) niedriger CO₂-Konzentration [151]

Hunkeler et al. [130] nannten ebenfalls die Tatsache, dass mit zunehmender CO₂-Konzentration die Poren im Betongefüge aufgrund von fortschreitender Carbonatisierung immer stärker verstopfen und dadurch der Carbonatisierungsvorgang immer weiter verlangsamt wird, als Ursache für die abnehmende Effizienz der Erhöhung der Carbonatisierungstiefe mit steigenden CO₂-Konzentrationen [130]. Sie nannten aber auch eine unterschiedliche Phasenbildung als mögliche Ursache. Aus thermodynamischer Sicht ändert eine Erhöhung der CO₂-Konzentration nichts an der erwarteten Phasenbildung [132]. Dennoch zeigten Experimente, dass sich das Verhältnis von C-S-H- und CH-Carbonatisierung bereits ab 1 Vol.-% CO₂ ändert, und C-S-H-Phasen verstärkt carbonatisieren [67]. Konzentrationen ≥ 3 % CO₂ begünstigen nach [152; 153] zudem die Bildung von Aragonit und Vaterit gegenüber Calcit. In zementgebundenen Materialien mit Kalksteinmehl als Füller wurde jedoch nur

die Bildung von Calcit festgestellt [154]. Auch konnte in Mörteln mit hohen Flugaschegehalten die bevorzugte Ausfällung von Vaterit gegenüber Calcit bei 1 % und 10 % CO₂ im Vergleich zu 0,03-0,04 % CO₂ nicht bestätigt werden [67].

Hyvert et al. [155] carbonatisierten Normmörtel mit verschiedenen Zementen bei 20 °C ± 0.5 °C, 65 % ± 5 % und ~0,03 %), 10 %, 25 % bzw. 50 % CO₂. Sie stellten fest, dass Portlandit, Ettringit und Aluminate unabhängig vom CO₂-Druck vollständig carbonatisierten. Zudem nahm die Gesamtporosität mit zunehmendem CO₂-Gehalt – unabhängig von der Zementart – stärker ab. Die Autoren folgerten daraus, dass die Carbonatisierung von C-S-H zu einer Abnahme der Gesamtporosität führt.

Bernal et al. [156] berichteten, dass die Reaktionsprodukte, die bei der natürlichen und der beschleunigten Carbonatisierung von alkalisch aktivierten Schlacken gebildet werden, aufgrund der Abhängigkeit des Alkali-Carbonat-Phasengleichgewichts von der CO₂-Konzentration abhängen. Ashraf [157] folgerte, dass die Anwendbarkeit der Ergebnisse der beschleunigten Carbonatisierung weitgehend von der Wahl der geeigneten Expositionsbedingungen abhängt.

Gehlen [44] leitete aus seinen Versuchen für die verwendete CO₂-Konzentration von 2 Vol.-% im Verhältnis zu 0,032 Vol.-% bei natürlichen Bedingungen einen Korrekturfaktor von 1,25 her. Hunkeler et al. [130] bestätigten mit ihren Untersuchungen ebenfalls die verringerte Beschleunigung der Carbonatisierung mit zunehmenden CO₂-Gehalten und ermittelten Korrekturfaktoren für die untersuchten CO₂-Konzentrationen 1, 4 und 100 Vol.-% von 1,17, 1,36 und 3,37. Abbildung 17 nutzt Werte aus der Literatur um zu zeigen, dass eine Übertragbarkeit beschleunigter Carbonatisierungsversuche auf natürliche Bedingungen grundsätzlich gegeben ist. Ein Ausreißer wurde dabei gemäß den Ausführungen von Greve-Dierfeld [12] nicht berücksichtigt. Um die Streuung der Daten als auch die Übertragbarkeit von Schnellprüfverfahren auf natürliche Bedingungen abschließend beurteilen zu können, sind mehr Daten, insbesondere zu klinkerreduzierten Betonen, erforderlich.

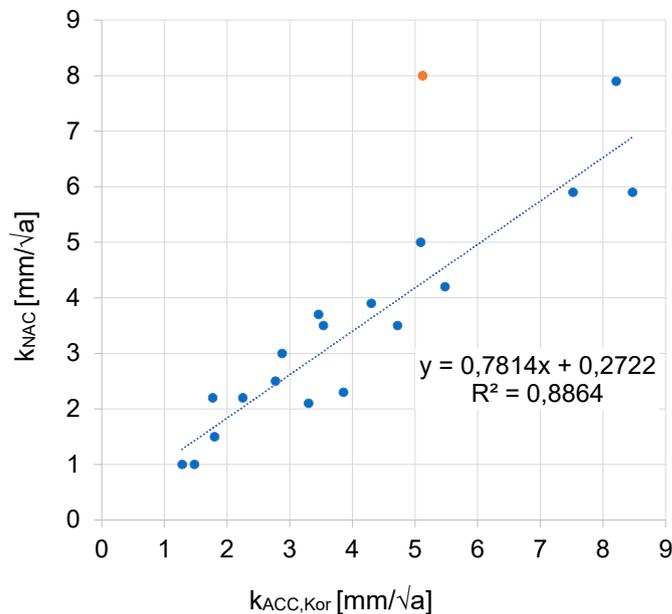


Abbildung 17: Vergleich von Betonproben gleicher Zusammensetzung, die unter beschleunigten ($k_{ACC,Kor}$) und natürlichen Bedingungen (k_{NAC}) geprüft und unter Berücksichtigung der Umrechnungsfaktoren (1,17; 1,25 sowie 1,36) für 1, 2 und 4 Vol.-% umgerechnet wurden, Daten aus [12; 44; 62; 130]

Soja [158] verglich Carbonatisierungskoeffizienten unter natürlichen Bedingungen mit solchen, die bei 4 Vol.-% unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors 1,36 ermittelt wurden, Abb. 18. Ihre Ergebnisse zeigen, dass Betone mit Zumahlstoffen in Schnellprüfverfahren höhere Carbonatisierungskoeffizienten aufweisen, als unter

natürlichen Bedingungen. Sie folgerte daraus, dass diese unverhältnismäßig schlechter in Schnelltests bewertet werden, und kritisiert die Verwendung eines vom vorhandenen Bindemittel unabhängigen Korrekturfaktors als unzureichend, da das Verhältnis von beschleunigter zu natürlicher Carbonatisierung bindemittelabhängig ist.

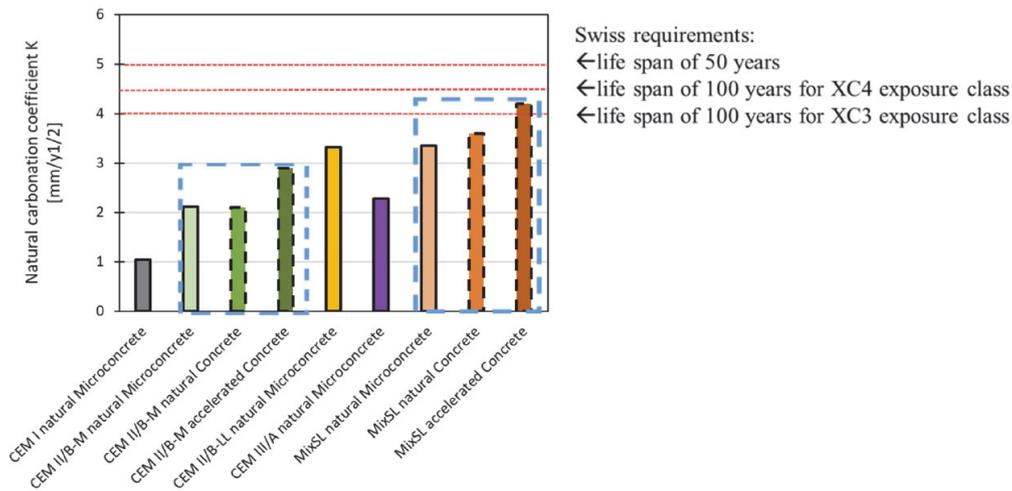


Abbildung 18: Vergleich zwischen natürlicher (0,04 Vol.-% CO₂, 20±3°C, 55±5 % RH) und beschleunigter Carbonatisierung (4 Vol.-% CO₂, 20°C, 50±3 % RH) [158], MixSL = Bindemittel, dass zu 50 % Portlandzement, 20 % gebrannter Ölschieferasche, 20 % Kalksteinmehl, 10 % Hüttensandmehl und Zusatzstoffen besteht

Es müssen daher zuverlässigere beschleunigte Tests gefunden werden, die nicht ungerechtfertigterweise die Verwendung umweltfreundlicherer Materialien ausschließen [158]. Eine mögliche Ursache für die Unterschätzung des Carbonatisierungswiderstands könnten die Randbedingungen von 50 % RH und 4 Vol.-% CO₂ sein, die im Kontext der vorangegangenen Ausführungen, bedingt durch eine stärkere Mikrorissbildung infolge C-S-H-Carbonatisierung, Rezepturen mit geringerem Klinkergehalt benachteiligen. Auch wenn die Erhöhung der CO₂-Konzentration ab einer bestimmten Konzentration weniger effizient ist, ist die Methode durchaus geeignet, um den Carbonatisierungswiderstand unter Praxisbedingungen darzustellen, wobei der Einfluss des Feuchtegehalts auf unterschiedliche Zusammensetzung noch unklar ist.

2.6.5 CO₂-Gasdruck

Ein weiterer Einflussparameter auf die Carbonatisierung ist der CO₂-Gasdruck. Wenn die Carbonatisierung unter erhöhtem Druck erfolgt, kontrolliert die Penetration von CO₂ die Carbonatisierungsrate. Höhere Drücke führen dazu, dass mehr CO₂ in der Probe ankommt, bevor die Poren verdichten [159]. Bei trockener CO₂-Gaszufuhr kommt es allerdings zu einem starken Austrocknen der Proben [160].

Young et al. [161] carbonatisierten Mörtelproben unter Druck mit CO₂ um die Festigkeitsentwicklung im jungen Alter zu erhöhen. Dabei zeigte sich bereits in den ersten Minuten eine schnelle Carbonatisierungsreaktion. Eine Verdopplung des Atmosphärendrucks führte zu einer deutlichen Zunahme der Carbonatisierung, während eine weitere Verdopplung nur noch einen geringen Effekt hatte. Dies bestätigten auch Bertos et al. [60] und nannten einen leichten Überdruck als optimale Randbedingung, um die Carbonatisierungsgeschwindigkeit effizient zu beschleunigen und die Festigkeit zu erhöhen.

Reardon et al. [162] carbonatisierten zylindrische Proben aus Injektionsmörtel bei 99,5 % CO₂ und verschiedenen Drücken bis ca. 55 bar. Hierbei wurde die Massenzunahme infolge der Carbonatisierungsreaktionen gemessen und in Relation zur Wurzel der Zeit aufgetragen, Abbildung 19 links. Alle Proben lagerten zunächst mindestens 100 Tage in gesättigter Ca(OH)₂-Lösung, bevor zwei verschiedene Trocknungsmethoden angewandt wurden. Während eine Probe zwei Wochen lang unter Vakuum getrocknet wurde, zeigte eine Probe gleicher Zusammensetzung, aber mit einer Trockendauer von 8 Wochen, eine signifikant geringere CO₂-

Aufnahme bei einer Beaufschlagung mit einem CO₂-Druck von 400 psi (27,6 bar). Dies bestätigt, dass selbst geringe Restmengen an freiem Wasser ausreichen, um eine Carbonatisierungsreaktion hervorzurufen [162].

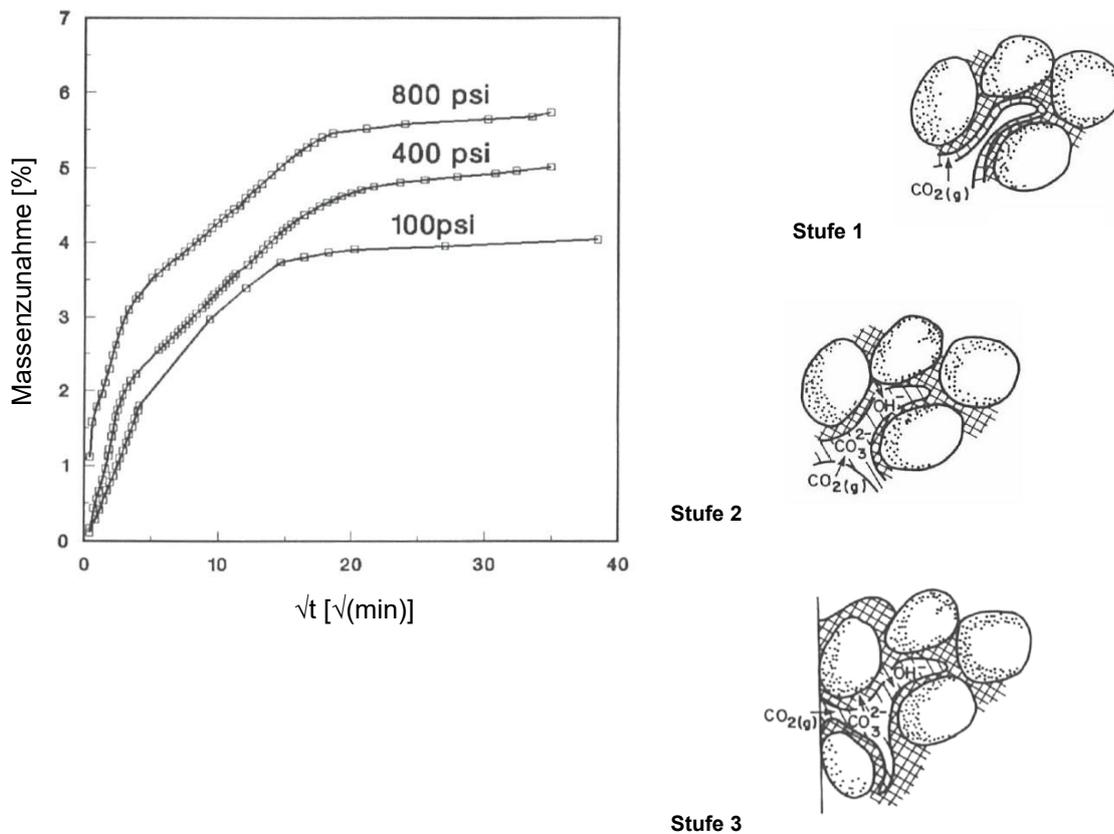


Abbildung 19: Links: Massenzunahme von Injektionsmörtelproben über die Wurzel der Zeit 100 (≈6,9bar), 400 (≈27,6bar) und 800 psi (≈55,2bar) [162].; rechts: Dreistufiges Carbonatisierungsmodell [162]

Mit steigendem Druck nahm die Masse schneller zu, und auch das Endgewicht war bei höherer Druckbeaufschlagung größer. Die Carbonatisierung lief folglich schneller und intensiver ab bzw. es carbonatisierten auch Bestandteile, die bei geringeren Drücken nicht carbonatisierten. Weiterhin generierten Reardon et al. auf Basis ihrer Ergebnisse ein dreistufiges Carbonatisierungsmodell, Abb. 19 rechts. Die erste Stufe der Carbonatisierungsreaktion, die etwa 15 Minuten andauere, wurde als die Zeitspanne interpretiert, die notwendig sei, damit das Kohlenstoffdioxid in den Wasserfilm auf den Poreninnenwänden in Lösung gehen könne und sich über die komplette Dicke die Gleichgewichtskonzentration einstellen könne. Weiterhin schlussfolgerten sie, dass das CO₂ bereits in der ersten Stufe mit dem Zementstein reagieren müsse. Anschließend würde in der etwa fünfständigen zweiten Stufe Wasser gebildet, was das Eindiffundieren von nachfolgendem CO₂ verlangsamen würde und die Poren vollständig fülle und damit für eine weitere Carbonatisierung verschließe, was den flachen Verlauf der dritten Stufe erklärt [162].

Phung et al. [74] carbonatisierten Zementsteinproben aus Portlandzement mit reinem CO₂ unter einem Druckgradienten von 5 bar. Die Ergebnisse stützen die Aussagen von Reardon et al. [162] zur anfänglichen schnellen CO₂-Aufnahme und einer deutlichen Abnahme des Carbonatisierungsfortschritts im weiteren Verlauf aufgrund der Zunahme der Porensättigung sowie Abnahme der Porosität. Ob mit zunehmendem Druck ein geringer werdender Einfluss auf die CO₂-Aufnahme einhergeht, wie es bspw. von Young et al. [161] beschrieben wurde, wurde nicht untersucht. Es wurde angenommen, dass mit steigendem CO₂-Druck die abnehmende Diffusion durch eine zunehmende Permeation kompensiert wird [74].

Phung et al. [163] stellten ein Modell auf, um den kombinierten Transport von CO₂ über Diffusion und Advektion mathematisch zu beschreiben. CO₂ kann im Baustoff gasförmig c_g und flüssig c_l vorliegen. Da die CO₂-Absorptionsrate pro Flächeneinheit an der Wasseroberfläche schnell ist im Vergleich zu den Transportprozessen, wurde angenommen, dass sich unmittelbar ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen c_g und c_l einstellt. Die Druckverteilung hängt damit vom vorliegenden Druckgradienten, der Porosität, der Tortuosität und dem Sättigungsgrad ab.

Zou et al. [164] untersuchten den Einfluss von CO₂-Gasdruck infolge starker Windbelastung und stellten fest, dass unter Windeinfluss Diffusion und Permeation simultan ablaufen. Im Randbereich bis zu einer Carbonatisierungstiefe von 5 mm war die Diffusion dominant, mit zunehmender Tiefe und bei Windgeschwindigkeiten von 12 m/s (~0,002 bar) war der Einfluss der Permeation maßgebend. Grundsätzlich beeinflussten Windgeschwindigkeiten die Carbonatisierung erst ab 6 m/s, dabei beschleunigen schwankende Strömungen die Carbonatisierung mehr als konstante. Das von den Autoren entwickelte Modell kann zur Abschätzung der Carbonatisierungstiefe unter hohem Druck angewendet werden. Gleichung 2.14 zeigt zunächst die CO₂-Diffusion unter Berücksichtigung, des Verlusts an CO₂ durch die Reaktion mit Portlandit.

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{CO_2} \nabla (C_{CO_2})) - R C_{CO_2} C_{Ca(OH)_2} \quad (2.14)$$

Mit

- C_{CO_2} CO₂-Konzentration [mol/L⁻¹]
- $C_{Ca(OH)_2}$ Ca(OH)₂-Konzentration [mol/L⁻¹]
- D_{CO_2} Diffusionskoeffizient von CO₂ [m²/s]
- R Konstante der Rate der Carbonatisierungsreaktion

Die Gasströmung wird dabei als inkompressible Strömung angenommen, was nicht der Realität entspricht, und die Geschwindigkeit der Makroströmung gemäß Gleichung 2.15 beschrieben. Hierbei wird die Wirkung der Schwerkraft des Gases vernachlässigt.

$$\frac{\partial \Phi \rho_{CO_2}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{K}{\eta} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \nabla p \right) - R \cdot \Phi \cdot \rho_{CO_2} \cdot \rho_{Ca(OH)_2} \quad (2.15)$$

Mit

- Φ Porosität [Vol.-%]
- ρ_{CO_2} Dichte von CO₂ [g/cm³]
- K Materialspezifischer Permeabilitätskoeffizient [m²]
- η dynamische Viskosität des strömenden Mediums [Pa·s]
- p Hier: Winddruck [Pa]
- R Konstante der Rate der Carbonatisierungsreaktion
- $\rho_{Ca(OH)_2}$ Dichte von Ca(OH)₂ [g/cm³]

Neben der Porosität findet hier die Tortuosität indirekt über den Permeabilitätskoeffizienten Eingang in die Modellierung. Die Dichte der Gase hängt von deren Kompressibilität, der Temperatur, der Molmasse und der Gaskonstanten ab. Die Gleichungen von Zou et al. [164] berücksichtigen nicht den Einfluss des Sättigungsgrads und vernachlässigen die Carbonatisierung von C-S-H. Die Autoren geben an, dass durch Kalibrierung des

Einfluss des Feuchtegehalts eine Abschätzung der Carbonatisierungstiefe bei hohen Winddrücken möglich ist. Die Carbonatisierungstiefe nimmt mit steigendem Druck zu. Die Steigerung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit hängt allerdings auch von der durch Carbonatisierung veränderten Permeabilitätskoeffizienten und Porosität ab. Zudem beruht Gleichung 2.15 auf stark vereinfachten, teilweise falschen Annahmen. Eine abschließende Quantifizierung zum kombinierten Wirken von Diffusion und Permeation steht daher noch aus.

Ye et al. [165] carbonatisierten Zementsteinproben mit einem w/z-Wert von 0,60 bei 20 Vol.-% CO₂, 27°C und 70 % RH. Neben Atmosphärendruck kamen erhöhte Luftdrücke von 0,5 und 1 barg zum Einsatz. Die Carbonatisierungstiefe lag nach 28-tägiger Beaufschlagung bei 0,5 barg um den Faktor 1,4 höher als bei Atmosphärendruck und bei 1 barg um den Faktor 2, was der erwartungsgemäßen Beschleunigung durch Druck entspricht. Sie berücksichtigen den Druck durch das bekannte Wurzel-Zeit-Gesetz, Gleichung 2.16.

$$x_d = \left(\lambda_0 + q \cdot e^{-\frac{\eta}{P}} \right) \cdot \sqrt{t} \tag{2.16}$$

Mit

- x_d Carbonatisierungstiefe [mm]
- λ_0 Initialer Carbonatisierungskoeffizient
- q Carbonatisierungskoeffizient, hier: 0,388 mm/d^{0,5}
- η Konstante, hier: 15,93 MPa
- P Hier: Luftdruck [MPa]
- t Zeit

Demnach besteht eine exponentielle Korrelation zwischen Luftdruck und Carbonatisierungsgeschwindigkeit. Die Autoren stellten infolge Carbonatisierung eine deutliche Mikrorissbildung fest. Festigkeitsprüfungen zeigten, dass sich die Mikrorissbildung nicht auf die Druckfestigkeit auswirkte, die durch Carbonatisierung deutlich zunahm. Allerdings nahm die Spaltzugfestigkeit ab, was die Autoren auf die gebildeten Mikrorisse durch Dehydration infolge Carbonatisierung zurückführten.

Eine weitere Methode die Carbonatisierung zu beschleunigen, ist die Nutzung von CO₂ im superkritischen oder überkritischen Zustand. Hier wird der Effekt genutzt, dass das vorstrukturierte stark gebundene Wasser von Portlandit und den C-S-H-Phasen durch CO₂ ersetzt wird. Die Methode wird im Wesentlichen dazu genutzt, zementgebundene Baustoffe mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen [1; 108; 166–169].

2.7 Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands

Tabelle 2 gibt einen Überblick über einige derzeit eingesetzten und anerkannten Prüfmethode. Darüber hinaus wurde in Frankreich lange gemäß AFPC-AFREM [170] sogar bei 50 Vol.-% CO₂ bei 20°C und 65 % RH geprüft. Die 28 d lang nachbehandelten Proben wurden dazu vor Versuchsbeginn 2 d bei 40°C vorgetrocknet, was im Vergleich zu den in Tabelle 2 dargestellten Prüfverfahren einen deutlich schärferen Angriff darstellt.

Die bestehenden Methoden unterscheiden sich in allen Randbedingungen (Probengeometrie, Nachbehandlung, Vorlagerung, CO₂-Beaufschlagung und Prüfdauer) teilweise signifikant, was eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander erschwert. Die Standardabweichung liegt bei 0,6 bis 1 mm und der Variationskoeffizient – sofern ermittelt – unter Vergleichsbedingungen bei rund 30 %. Für das Schweizer Verfahren nennen Hunkeler et al. [130] eine Standardabweichung von 0,3 mm/ \sqrt{a} und eine Varianz von unter 10 % als maximale Standardabweichung unter Wiederholbedingungen. Greve-Dierfeld [12] weist darauf hin,

dass die Streuung maßgeblich von der Carbonatisierungstiefe abhängt und empfiehlt für eine zuverlässige Bewertung eine Mindestprüfdauer bis eine Mindest-Carbonatisierungstiefe von 2 mm erreicht ist.

Tabelle 2: Übersicht über bestehende direkte Prüfmethoden zur Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands von zementgebundenen Materialien

Methode (Land)	Probekörper	Vorbehandlung	Umgebungsbedingungen			Prüfzeitpunkte [d]
			Temperatur [°C]	relative Luftfeuchte [%]	CO ₂ -Konzentration [%]	
DIN EN 12390-10:2019-08 [8]	Würfel, Prismen	28 d Nachbehandlung oder Nachbehandlung bis 50% der Betonfestigkeit erreicht; 16 ± 2 h Vorlagerung bei 20 ± 2°C und 65 ± 5 % RH	20 ± 2 oder im Freien, vor Regen geschützt	65 ± 2 oder im Freien, vor Regen geschützt	0,040 ± 0,001, oder im Freien, vor Regen geschützt	91, 182, 365
DIN EN 12390-12:2020-04 [9]	Würfel, Prismen	28 d Nachbehandlung; 14 d Vorlagerung	20 ± 2	57 ± 3	3,00 ± 0,1	0, 7, 28, 70
DIN EN 13295:2004 [171] (Deutschland)	Verschiedene Geometrien	materialabhängige Nachbehandlung; 14 d Vorlagerung	21 ± 2	60 ± 10	1,00	56
fib model code [172]	Prismen	7 d Nachbehandlung; 21 d Vorlagerung	20	65	2	28
ISO 1920-12:2015 Determination of the carbonation resistance of concrete — Accelerated carbonation method [173]	Würfel	28 d Nachbehandlung; 14 d Vorlagerung	22 ± 2 oder 27 ± 2*	55 ± 5 oder 65 ± 5*	3,00 ± 0.5	70
SIA 262/1 [174] (Schweiz)	Prismen, Bohrkern	max. 3 d Wasserlagerung; bis 28 d Vorlagerung bei 60 % RH	20 ± 2	57 ± 3	4,00 ± 0,1	0, 7, 28, 63

*heißes Klima

Nachteile der natürlichen Carbonatisierung sind die lange Versuchszeit, die Tatsache, dass sich bereits kleinste Änderungen in der CO₂-Konzentration stark auf das Ergebnis auswirken, die schwierige Steuerung natürlicher Konzentrationen und die hohe Streuung der Ergebnisse. Um daher verschiedene Schnellprüfverfahren bzgl. ihrer Eignung zu bewerten, wurde im Rahmen des RILEM TC CCC ein umfassender Ringversuch mit 17 teilnehmenden Instituten, 8 verschiedenen beschleunigten Prüfverfahren an Mörteln und Betonen mit drei verschiedenen Bindemitteln durchgeführt [73]. Es zeigte sich, dass die Unterschiede in der Reproduzierbarkeit zwischen den Laboren im Vergleich zur Erhöhung der CO₂-Konzentration von 1 auf 4 % größer waren. Im Mittel wiesen Betonproben 1,18-mal höhere Carbonatisierungstiefen auf als Mörtel. Die berechneten Variationskoeffizienten (COV) der Wiederholbarkeit und der Reproduzierbarkeit waren im akzeptablen Bereich für Ringversuche, bei denen die einzelnen Labore die Proben selbst herstellten (COV_{Wiederholbarkeit} = 5,5-15,9 % und

$COV_{Reproduzierbarkeit} = 14,3-67,7 \%$). Zudem führte eine Verlängerung der Prüfdauer auf 91 d zu einer allgemein besseren Übereinstimmung mittels linearer Regression, wobei frühere Werte (14, 28 und 56 d) auf der sicheren Seite lagen.

Als Alternative zu direkten Prüfmethode n kommt auch die Prognose des Carbonatisierungswiderstands durch indirekte Methoden wie der Bestimmung der Bindekapazität und des Diffusionskoeffizienten in Betracht, s. bspw. Boumaaza [175].

2.8 Fazit

Beton ist kostengünstig, dauerhaft und vielfältig einsetzbar. Diese Eigenschaften haben dazu geführt, dass der am meisten eingesetzte Baustoff aufgrund der großen Absatzmenge für 5 – 10 % der weltweiten Treibhausgas-Emissionen verantwortlich ist. Ellis et al. schreiben einen Anteil von rund 8 % der globalen CO_2 -Emissionen allein der Zementproduktion zu [176]. Um den Anforderungen der ökologischen Dimension der Nachhaltigkeit gerecht zu werden, muss die Dauerhaftigkeit ökologisch optimierter Betone zukünftig gewährleistet sein. Dabei bestimmen der w/b-Wert, die Bindemittelart und der Hydratationsgrad wesentlich die Ausbildung der Phasenzusammensetzung und des Porengefüges in zementgebundenen Baustoffen. Das Bindemittel steuert zudem die Morphologie der Phasen und den pH-Wert der Porenlösung. Mit zunehmendem Anteil an Nicht-Klinkerbestandteilen nimmt die Carbonatisierungsrate bei gleichem w/b-Wert zu. Dies ist beim Einsatz von Hüttensand deutlich stärker ausgeprägt als bei Verwendung von puzzolanischen Zumahl- oder Zusatzstoffen wie Flugasche. Die Carbonatisierung zementgebundener Materialien ist sowohl ein Transport- als auch ein Reaktionsprozess. Um daher den physikalischen Widerstand indirekt durch den w/b-Wert und den chemischen Widerstand durch die Menge an verfügbarem CaO zu berücksichtigen, führten Leemann et al. [140] den $w/CaO_{reaktiv}$ -Wert ein. Die Pufferkapazität ist demnach umgekehrt proportional zum Verhältnis zwischen Anmachwasser und der Menge an CaO, die für die Reaktion mit CO_2 zur Verfügung steht. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass sowohl die Gesamtporosität, die durch den Anmachwassergehalt angegeben wird, als auch die Pufferkapazität, die durch den gesamten Calciumoxidgehalt abzüglich des Anteils, der in nicht reaktiven Kalksteinmehl gebunden ist, einbezogen wird, auf einmal berücksichtigt werden. Mit zunehmender Menge an $CaO_{reaktiv}$ und mit steigenden Mengen an Alkalimetallen in der Porenlösung kann mehr CO_2 gebunden werden. Abbildung 20 zeigt vereinfacht den Ablauf sowie die Auswirkungen der Carbonatisierungsreaktion in einer Kapillarpore.

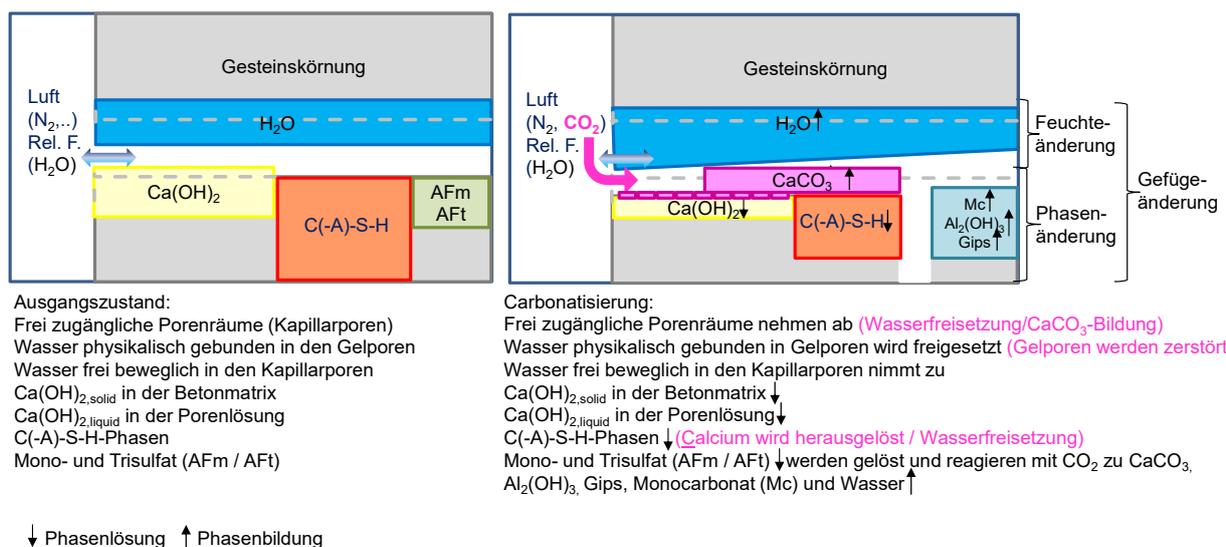


Abbildung 20: Vereinfachter, schematischer Ablauf der Carbonatisierungsreaktion in einer Kapillarpore und deren Umgebung (Zementstein)

Die Carbonatisierungsrate hängt neben der chemischen Zusammensetzung des Bindemittels (im Wesentlichen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und C-S-H-Gehalt) und der physikalischen Gefügestruktur (Gesamtporosität, Porenverteilung und Rissausbildung), von Temperatur, CO_2 -Konzentration, Druck und Feuchteangebot ab. Zu beachten ist, dass die Ausführungsqualität, die relative Luftfeuchte, die CO_2 -Konzentration und Druck die Carbonatisierung nicht gleichermaßen beeinflussen. So sind zementgebundene Baustoffe mit geringerem Klinkergehalt nachbehandlungsempfindlicher und carbonatisieren bei kurzer Nachbehandlung im Verhältnis deutlich stärker als Materialien mit mittlerem oder hohem Klinkergehalten. Auch die Auswirkungen auf die Mikrostruktur sind unterschiedlich: In Materialien mit Portlandzement führt die Carbonatisierung von Portlandit zur Ausfällung von CaCO_3 im Porensystem, was zur Verstopfung der Kapillarporen und zu einer dichteren Matrix führt ($4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, wenn Calcit gebildet wird). Im Gegensatz dazu enthalten Materialien mit SCMs deutlich geringere Mengen an Portlandit, was im Allgemeinen zu einer Vergrößerung ihres Gefüges durch Carbonatisierung führt. Dies wird u.a. damit erklärt, dass Betone mit SCMs oft einen höheren Anteil an AFt- und AFm-Phasen besitzen, die bei der Carbonatisierung eine erhebliche Volumenabnahme aufweisen [58; 70; 177; 178]. Zudem tritt Carbonatisierungsschwinden und Mikrorissbildung auf, dessen Ursachen kontrovers diskutiert werden. Auroy et al. [153] zeigten beispielsweise, dass in Portlandzementbetonen die Porenverstopfung gegenüber der Mikrorissbildung überwiegt, was zu einer geringeren Durchlässigkeit führt. Das Gegenteil wurde bei Betonen beobachtet, die mit Zementmischungen hergestellt wurden, die Hüttensand, Flugasche oder Silikastaub enthielten, was auf Mikrorisse im Zusammenhang mit dem durch die C-S-H-Entkalkung verursachten Schwinden zurückgeführt wurde. Mit zunehmender C-S-H-Carbonatisierung nimmt auch die Menge des gebildeten Calcits ab, während die Menge des gebildeten metastabilen, weniger voluminösen Aragonits und Vaterits tendenziell zunimmt [67; 100; 179; 180]. Tabelle 3 stellt die positiven und negativen Auswirkungen der Carbonatisierung zusammengefasst gegenüber.

Tabelle 3: Positive und negative Auswirkungen der Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe

Positive Auswirkungen	Negative Auswirkungen
Verringerung der Sorptions- und Diffusionskoeffizienten bei Baustoffen mit reinem Portlandzement, da die Porosität abnimmt und das Porengefüge verfeinert wird und damit höherer Widerstand gegen das Eindringen von Wasser und Schadstoffen	Bewehrungskorrosion kann ausgelöst werden, da pH-Wert der Porenlösung sinkt
	Oberflächennahe Mikrorissbildung durch Carbonatisierungsschwinden
CO_2 aus der Luft wird wieder aufgenommen (und damit die Ökobilanz von zementhaltigen Baustoffen verbessert)	Verstärkter Chloridangriff da gebundene Chloride wieder frei gesetzt werden [181; 182]
Verringerung der Gesamtporosität (ggf. nicht für Mörtel und Beton mit hohen Gehalten an Flugasche und Hüttensandmehl) und damit Erhöhung der Druckfestigkeiten	Starke Abnahme des Frost-Tausalz-Widerstand von hüttensandhaltigen Beton [183]
	Pufferwirkung geht verloren und damit ist das Aufbringen von Beschichtungen u.U. problematisch
Erhöhung der Oberflächendruckfestigkeiten (Probleme bei der Einordnung der Festigkeit beim Schmidt-Hammer)	

Tabelle 3 macht deutlich, wie wichtig die Kenntnis des Carbonatisierungswiderstands von zementgebundenen Materialien ist. So ist der Carbonatisierungswiderstand eine wesentliche Kenngröße, die in die Lebensdauerprognose von Beton eingeht [6; 44]. Um diesen zeitraffend zu bestimmen, stellt die Erhöhung der CO_2 -Konzentration eine gängige Methode dar. Die Ergebnisse werden als Leistungskriterien für neue Betonmischungen und zur Vorhersage der Nutzungsdauer verwendet [44; 184]. Allerdings wird die Übertragbarkeit auf natürliche Bedingungen kritisiert. Es wurden Faktoren/Gleichungen vorgeschlagen, um die Ergebnisse von beschleunigter Carbonatisierung in natürliche Carbonatisierung umzuwandeln [44; 130; 150; 185]. Es gibt jedoch noch keine allgemein anerkannte Beziehung, auf die man sich geeinigt hätte [186]. In mehreren Untersuchungen wurde unter moderat beschleunigten Carbonatisierungsbedingungen (3, 4 und 5

Vol.-% CO₂) festgestellt, dass nicht das gesamte Calcium der CH und C-S-H-Phasen während der Carbonatisierung verbraucht wurde [100; 153]. Castellote et al. zeigten eine verstärkte Entkalkung der C-S-H-Phasen bei erhöhten CO₂-Konzentrationen von 10 und 100 % [114]. Anstice et al. [187] weisen daraufhin, dass die CO₂-Konzentrationen deutlich die Porenstruktur, den Phasenbestand und die Zusammensetzung der Porenlösung beeinflusst. Harrison et al. zeigten allerdings, dass sich das Ranking des Carbonatisierungswiderstands von Betonen bei Erhöhung der CO₂-Konzentration bis zu 10 % nicht signifikant ändert und damit die Erhöhung der CO₂-Konzentration durchaus geeignet ist, um den Carbonatisierungswiderstand von Betonen effizient zu bestimmen. Eine interessante Möglichkeit zur Beschleunigung der natürlichen Carbonatisierung ist die Ausnutzung der Permeation durch Anlegen eines äußeren Drucks. Bestehende Untersuchungen zeigen, dass hier die Carbonatisierung besonders in den ersten Minuten stark beschleunigt abläuft und dann abflacht.

In der Praxis erreichen Stahlbetonbauteile bei Einhaltung aktueller Vorschriften bzgl. Ausführungsqualität (Verdichtung, Nachbehandlung), Risskontrolle und Betondeckung trotz Carbonatisierung ihre planmäßige Nutzungsdauer. Greve-Dierfeld et al. [6; 12] haben Nomogramme entwickelt, mit denen der Carbonatisierungsfortschritt in Abhängigkeit des unter natürlichen Bedingungen bestimmten Carbonatisierungsfortschritts auf der sicheren Seite abgeschätzt werden kann. In seiner Masterarbeit entwickelte Haynack eine frei verfügbare Datenbank mit dem Ziel, möglichst viele Carbonatisierungskoeffizienten von verschiedenen Betonen zu sammeln und so einerseits, das Wissen über die Carbonatisierung zu erhöhen, andererseits auch dem Praktiker die Lebensdauerprognose zu erleichtern [188]. Ein Vergleich verschiedener Literaturdaten ist schwierig, da die Ergebnisse unter stark variierenden Randbedingungen gewonnen wurden, was die zum Teil widersprüchliche Aussagen erklärt. Auch die Übertragbarkeit von Untersuchungen an Reinphasen auf die komplexe Betonmatrix muss kritisch hinterfragt werden. So werden beispielsweise C-S-H-Phasen synthetisch hergestellt, getrocknet und anschließend erneut befeuchtet, was zu einer signifikanten Änderung des Mikrogefüges führen kann. So weisen Scrivener et al. darauf hin, dass die Probenvorbereitung und insbesondere die Trocknung anorganischer Materialien das Porengefüge und den messbaren Phasenbestand signifikant beeinflussen [189]. Ziel der nachfolgend vorgestellten Untersuchungen ist es daher, die bestehenden Erkenntnisse durch neue Versuche mit teils innovativen Messmethoden zu erweitern und den Einfluss von äußeren Gasdrücken bei moderaten CO₂-Konzentrationen als Einsatzmöglichkeit im Rahmen einer zeittraffenden Performance-Prüfung zu evaluieren.

3 Materialien und Methoden

3.1 Untersuchungskonzept

3.1.1 Allgemeines

Ziel der Arbeit ist es, die Änderungen der Mikrostruktur durch Carbonatisierung bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen – insbesondere bei Aufbringen eines moderaten Gasdrucks - besser zu verstehen. Das Untersuchungskonzept ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt. Um die Druckcarbonatisierung möglichst effizient auszugestalten, wurde zunächst untersucht, welche CO₂-Konzentration geeignet ist. Da gemäß van den Heede et al. [67] (s. Kapitel 2) bereits eine Erhöhung der CO₂-Konzentration auf 1 Vol.-% zu einer verstärkten CH-Carbonatisierung und damit einer stärkeren Gefügeverdichtung als unter natürlichen Bedingungen führt, wurde die natürliche Carbonatisierung von Mörteln mit Portlandzement und Hochofenzement über einen Zeitraum von vier Jahren durchgeführt. Diese lange Carbonatisierungsdauer soll einen fairen Vergleich zwischen natürlicher und beschleunigter Carbonatisierung ermöglichen, da die Zeiträume der natürlichen Carbonatisierung, in der bestehenden Literatur meist deutlich kürzer sind [12; 67]. Die Versuche der natürlich carbonatisierten Proben dienen daher als Referenz. Im zweiten Schritt wurde unter Variation des Ausgangsfeuchtegehalts als auch der relativen Feuchte bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen der Phasenverlauf und die Gefügeentwicklung an Mörteln unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Um schließlich zu untersuchen, wie und ob sich die Ausnutzung der Permeation zur effizienten Schnellcarbonatisierung eignet, wurden Proben unterschiedlicher Zusammensetzung einseitig mit erhöhter CO₂-Konzentration beaufschlagt und die Ergebnisse mit denen der natürlichen als auch der Carbonatisierung bei Atmosphärendruck verglichen.

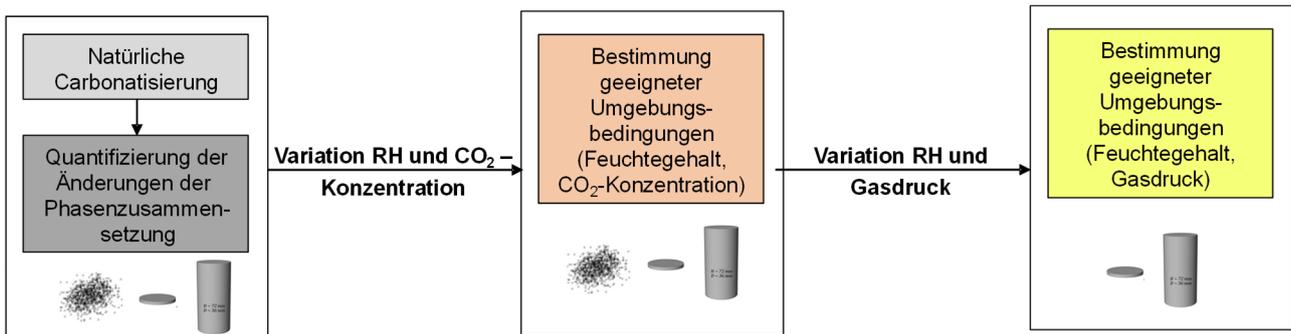


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Untersuchungskonzepts

Um ein umfassendes Gesamtbild der bei der Carbonatisierung ablaufenden Prozesse und induzierten Veränderungen im Gefüge zu bekommen, wurde die Zusammensetzung als auch die Geometrie der Proben variiert, Abbildung 22. Um den Einfluss der CO₂-Konzentration auf die Porenstruktur und Phasenzusammensetzung zu bestimmen, wurden Versuche an Zementsteinpulvern durchgeführt, da die Bedeutung von Transportprozessen hier minimal ist und ein Gleichgewichtszustand zwischen Baustoff und CO₂-Konzentration sowie Feuchtegehalt schnell erreicht wird. Um die Versuche an Pulvern zu bestätigen, wurden Versuche an Zementstein-, Mörtelscheiben (ca. 3 mm Höhe) und Mörtelzylindern (Höhe ca. 72 mm) durchgeführt. Während die Scheiben dazu dienen, in möglichst kurzer Zeit einen Gleichgewichtszustand zu erreichen, war das Ziel der Untersuchungen an Mörtelzylindern den Einfluss der Zusammensetzung als auch den Feuchtegehalt auf den Transport zu bestimmen und damit den Mechanismus der Carbonatisierung besser zu verstehen, sowie eine Empfehlung für eine zukünftige, effiziente Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands abzuleiten. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden im Rahmen einer studentischen Arbeit zudem Versuche an Betonproben durchgeführt.

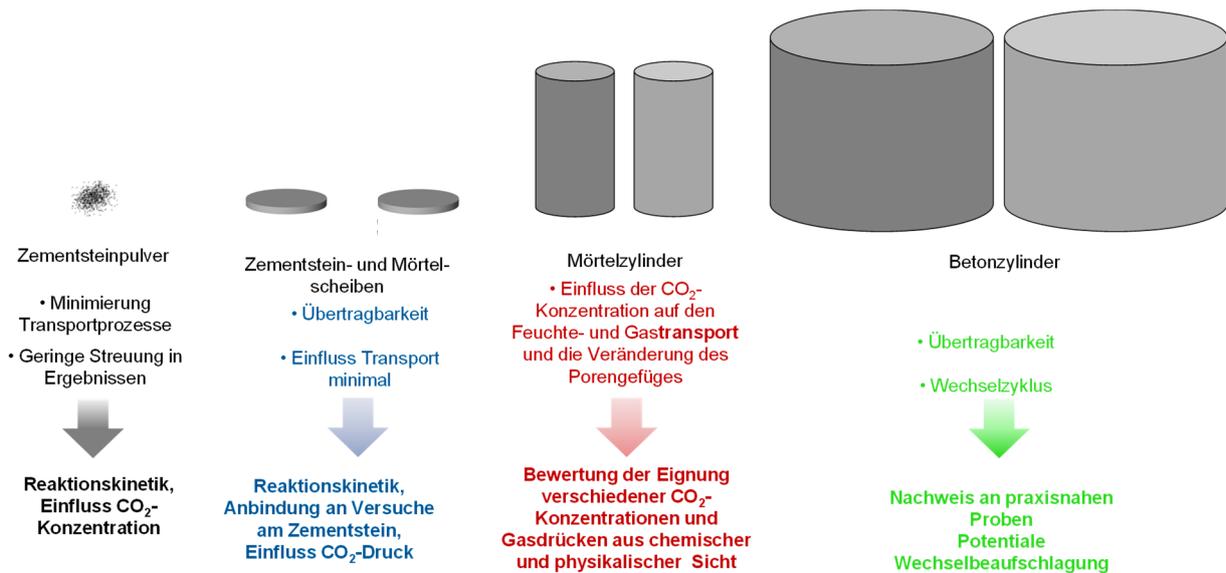


Abbildung 22: Ziele der Variation der Probenart und Geometrie

Mit dem vorgestellten Untersuchungskonzept wird die Wirkung von Gesamtgasdruck und CO₂-Partialdruck sowie Ausgangsfeuchtegehalt und Zusammensetzung auf die zeitliche Entwicklung der Phasenzusammensetzung, des Wassergehalts (Kapillar- und Gelporenwasser) und der Porosität sowie der Porengrößenverteilung über die Tiefe der Proben während der Carbonatisierung analysiert. Die Probenbezeichnung in dieser Arbeit erfolgt nach folgendem Schema:

$$Xa_bb_Pc_dV_VKef_gh_i$$

Hierbei ist *X* die Art des Materials (ZS = Zementstein, M: Mörtel, RM: Referenzmörtel, B: Beton) und *a* steht für die jeweilige Bindemittelart. Falls der w/b-Wert von 0,50 abweicht, wird dies an der Stelle *bb* genannt. Der Buchstabe *c* beschreibt den jeweiligen Gasdruck, wobei P0 dem Atmosphärendruck entspricht. Die jeweilige CO₂-Konzentration ist durch den Buchstaben *d* gekennzeichnet. Sofern hier nichts angegeben ist, entspricht *d* der natürlichen CO₂-Konzentration, die in dieser Arbeit zu 0,05 Vol.-% ermittelt wurde. Um den Einfluss des Ausgangsfeuchtegehalts zu untersuchen, wurde teilweise eine Vorkonditionierung (VK) bei verschiedenen relativen Feuchten durchgeführt, die optional an Stelle *ef* angegeben werden. Sofern diese Angabe fehlt, erfolgte eine nahezu CO₂-freie Vorkonditionierung bei 63 ± 3 % RH. Bei Variation der relativen Feuchte während der CO₂-Beaufschlagung (Expositionsfeuchte), wird diese anstelle der Buchstaben *gh* genannt. Fehlt die Angabe *gh*, so wurde die Probe entweder im Klimaschrank bei 65 ± 2 % bei Atmosphärendruck gelagert oder im Autoklav bei 50 – 70 % RH. Eine Ausnahme bilden die Versuche an Mörtelscheiben, bei denen die relative Feuchte während der Beaufschlagung nicht bekannt war, s. Abschnitt 3.1.3. Der Buchstabe *i* steht schließlich für den Zeitpunkt der Messung.

So beschreibt M1_0,70_P1_4V_7d beispielsweise eine Probe mit CEM I, einem w/z-Wert von 0,70 (M1_0,70), die bei einem barg Gasdruck (=2 bar absolutem Druck) für sieben Tage bei 2 Vol.-% CO₂ carbonatisiert wurde. Da hier Angaben zu Vorkonditionierung sowie zur Expositionsfeuchte fehlen, erfolgte die Referenzlagerung bei 63 ± 3 % RH vor der Carbonatisierung sowie 50 – 70 % während dieser.

Die Versuche an den verschiedenen Materialien werden nachfolgend vorgestellt, anschließend werden kurz die Lagerung sowie die Ausgangsstoffe beschrieben. Abschließend werden die verwendeten Untersuchungsmethoden erläutert. Hierbei muss beachtet werden, dass jede Messmethode intrinsische Fehler hat. Diese werden im Rahmen der Diskussion angesprochen. Weiterhin wurden verschiedene Untersuchungsmethoden kombiniert, um die Nachteile einzelner Methoden zu kompensieren. Es wurden einheitlich zunächst Zylinder mit einem Innendurchmesser von 36 mm und einer Länge von 300 mm hergestellt.

3.1.2 Versuche an Zementsteinpulvern

Um das Verständnis über die chemischen Prozesse der Carbonatisierung bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen zu vertiefen, wurden Untersuchungen an Zementsteinpulver durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass Transportprozesse, die den Ablauf der Carbonatisierung maßgeblich bestimmen, reduziert werden und so der Einfluss der CO₂-Konzentration auf die Phasenänderung untersucht werden kann.

3.1.3 Versuche an Mörtelscheiben

Durch Verwendung dünner Mörtelscheiben wurde der Einfluss des Wassertransports innerhalb der Probe auf das Fortschreiten der Carbonatisierungsreaktionen ebenfalls minimiert. Die Proben wurden durch Sägen mit einer Präzisionssäge aus Zylindern hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass – im Gegensatz zu einzeln hergestellten Probekörpern – keine Anreicherung an Zementstein an den Oberflächen auftritt und eine damit verbundene Einstellung eines Feuchtegradienten vermieden wird. Nachteilig ist, dass einerseits nicht auszuschließen ist, dass durch das Sägen, Mikroschädigungen induziert werden. Zudem wiesen einige Scheiben durchgehende Verdichtungsstellen auf, und konnten für die Versuche der eindimensionalen Druckbeaufschlagung nicht verwendet werden.

Die Mörtelscheiben wurden nahezu CO₂-frei auf bestimmte relative Feuchten vorkonditioniert, gewogen und anschließend entweder allseitig ohne Druck carbonatisiert oder einseitig mit einem Druckgefälle beaufschlagt, siehe Abschnitt 3.4.

3.1.4 Versuche an Mörtelzylindern und -prismen

Nach der Vorlagerung werden die Mantelflächen und eine Stirnfläche der Zylinder mit Epoxidharz (*MC-Inject 1264 compact* der Firma MC Bauchemie) gasdicht versiegelt. Zum Versiegeln erwies sich ein zweifaches Eintunken der Zylinder in das Epoxidharz als zielführend. Die CO₂-Versuche der Zylinder erfolgen in einem modifizierten Druckbehälter (s. Abschnitt 3.4) analog zu den Scheiben. In Voruntersuchungen wurde die Dauer der Lagerung bestimmt, die zur Einstellung von Carbonatisierungstiefen zwischen rund 3 und 8 Millimetern benötigt wird. Diese Tiefe wurde gewählt, damit die Carbonatisierungstiefe stets im gewählten Messbereich der NMR-MOUSE (1 - 9,6 mm) liegt.

3.2 Lagerung

Nach der Herstellung verblieben die Proben bis zu einem Alter von mindestens 35 Tage in ihrer Schalung, wobei die Randbereiche bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ in übersättigter CH-Lösung lagerten. Ab einem Alter von 35 d wurden die Zylinder kurzzeitig dem Lösungsbad entnommen und auf ihre spätere Höhe gesägt. Hierbei wurden die ca. 35 mm dicken Randbereiche verworfen, um den Einfluss der Verdichtung gering zu halten.

Im Anschluss wurde ein Teil der Zylinder in dünne Scheiben (Dicke 3 mm) mit einer automatischen Präzisionssäge nass gesägt. Die Scheiben und Zylinder wurden über gesättigten Salzlösungen in mit Argon gefluteten Exsikkatoren bei relativen Feuchten von 53, 65 und 85 % und atmosphärischem Druck möglichst bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Um die CO₂-Beaufschlagung der Proben so gering wie möglich zu halten, wurde in jeden Exsikkator zusätzlich eine Schale mit gemahlene KOH-Pellets („CO₂-Catcher“) gestellt, die regelmäßig erneuert wurden. Die CO₂-Konzentration betrug unter 0,01 Vol.-%. Vor und nach jedem Öffnen der Exsikkatoren wurden CO₂-Gehalt, die Temperatur und die relative Feuchte im Exsikkator bestimmt. In Anlehnung an die in Deutschland etablierte Lagerung wurde 65 % RH als Referenzlagerung gewählt.

Für die Kalibrierung der NMR-Messungen, wurde zudem ein Teil der Proben in CO₂-reduzierter Luft bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und luftdicht in Folien verpackt. Diese Art der Trocknung wurde gewählt, um chemische und physikalische Veränderungen der Proben auf ein Minimum zu begrenzen [190; 191].

Je nach Mörtelzusammensetzung und relativer Feuchte nimmt die Feuchtlagerung der Mörtelzylinder einige Wochen oder länger in Anspruch, so dass eine gezielte Vortrocknung bei moderaten Temperaturen unterhalb von 60°C erforderlich sein könnte. Eine Trocknung bei $\geq 60^\circ\text{C}$ würde zwar zu einem effektiveren Verdunsten

des freien Wassers führen, allerdings auch die Mikrostruktur irreversibel verändern, da Kristallwasser aus Ettringit und den C-S-H-Phasen entfernt wird und somit Mikrorisse entstehen [189]. Die relative Feuchte im Ofen lag zwischen 16 und 20 % RH. So erwies sich zur effizienten Einstellung einer gleichmäßigen Feuchteverteilung der Zylinder folgendes Vorgehen als zielführend.

Nach einer schonenden Vortrocknung in der relativen Feuchte, die sich schlussendlich in der Probe einstellen sollte, wurden die Proben für mindestens 2 Tage bei 40 ° in CO₂-reduzierter Atmosphäre zwischengetrocknet, ehe sie zurück in ihre Zielfeuchtigkeiten umgelagert wurden, wo sie bis zu Massekonstanz bzw. ihrem Versuchsbeginn verblieben, Abbildung 23.

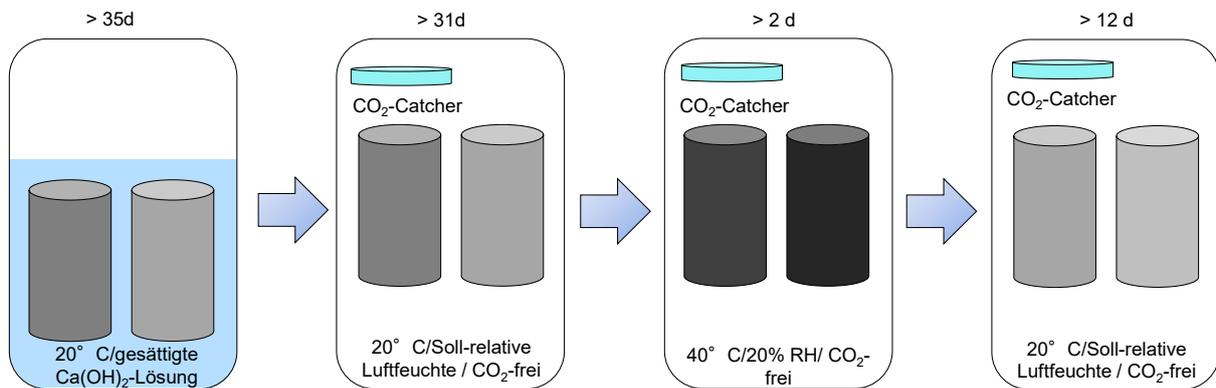


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Lagerung der Proben zur Einstellung eines konstanten Feuchtegehalts im Inneren

Die Mörtelzylinder wurden für einen Zeitraum von etwa einem Tag der Lagerung entnommen, um die Mantelflächen mit Epoxidharz abzudichten. Nur die gesägte Fläche wurde freigelassen. Damit soll ein eindimensionales Eindringen des Kohlenstoffdioxids während der Versuchsdurchführungen erzielt werden.

3.3 Ausgangsstoffe und Zusammensetzungen

3.3.1 Ausgangsstoffe

Zement und Flugasche

Die verwendeten Zemente wurden gewählt, da ihre spezifischen Oberflächen nach Blaine sehr ähnlich sind, vgl. Tab. A3 in Anhang A, und der Klinker dieselbe Zusammensetzung hatte. Somit können – bei sonst gleicher Zusammensetzung - Unterschiede im Carbonatisierungsverhalten der Mörtel maßgeblich den verschiedenen Zementarten zugeordnet werden.

Als Referenzzement wurde ein CEM I 42,5 R verwendet, da dieser Zement in der Literatur am häufigsten verwendet wurde und damit eine Einordnung der Ergebnisse in den Stand des Wissens möglich ist. Als zweites Bindemittel kam ein CEM II/B-M (V-LL) 32,5 R (az) zur Anwendung. Die Wahl dieses Zements fiel auf Grundlage der Untersuchungen von Mira et al. [192], die Betone mit verschiedenen Zementen, darunter OPC (CEM I 42,5) und OPC mit 20 % Flugasche (OPC-FA), mit $w/b = 0,61$ carbonatisierten. Sie variierten hier den Kalksteinmehlanteil zwischen 0 – 25 % mit einer Schrittweite von 5%. Nach 45 d beschleunigter Carbonatisierung (50 % CO₂, 20 ± 2 °C, 45-55 % rel. Feuchte) stellten sie für Betone mit OPC mit steigendem Kalksteinmehlanteil einen leichten Anstieg der Carbonatisierungstiefe fest, wohingegen die Zugabe von Kalksteinmehl zu OPC-FA die Carbonatisierungstiefe reduzierte, so dass der Zement hier besonders interessant erscheint.

Als drittes Bindemittel wurde ein CEM III/B 42,5 N-LH/HS/NA gewählt, der einen Gehalt an Hüttensand von 75 % aufwies. Gemäß Stark et al. [49] bilden sich bei CEM III im Verhältnis zu OPC, dessen C-S-H-Phasen ein Ca/Si-Verhältnis > 1,5 aufweisen, Ca/Si-Verhältnisse zwischen 0,7 und 1,4. Zudem liegt im hydratisierten

Zementstein ein geringerer pH-Wert und weniger Portlandit vor, was eine schnellere Carbonatisierungsgeschwindigkeit im Vergleich zu den anderen Bindemitteln erwarten lässt. Der Hochofenzement führt bei sonst gleicher Zusammensetzung zu den höchsten Carbonatisierungskoeffizienten [12] und dient damit der Prüfung der Plausibilität der durchgeführten Versuche.

Als viertes Bindemittel wurde aufgrund der praktischen Relevanz eine Mischung aus CEM I und Flugasche verwendet. Das durch die puzzolanische Reaktion verbrauchte Portlandit verringert den chemischen Widerstand gegenüber Carbonatisierung. Insgesamt wird in der Literatur trotz des höheren physikalischen Widerstands durch verringerte Kapillarporenbildung von einer höheren Carbonatisierungsgeschwindigkeit berichtet [44; 45; 134; 138].

Wasser

Für alle Mischungen wurde Leitungswasser aus dem Münchener Raum verwendet. Das Wasser besitzt nach Angaben der Stadtwerke München vom Januar 2023 einen Härtegrad zwischen 14,0 und 18,9 sowie einen pH-Wert zwischen 7,4 und 7,9. Es enthält im Mittel rund 310 mg/l Hydrogencarbonat, 78 mg/l Calcium, 14 mg/l Kohlendioxid, 21 mg/l Magnesium sowie geringe Mengen an Carbonat.

Gesteinskörnung

Für die Mörtel wurde CEN-Normensand nach EN 196-1 [193] verwendet. Die Gesteinskörnung enthält neben Quarz und Feldspat auch geringe Mengen an Calcit.

3.3.2 Zementsteinrezepturen und Herstellung

Herstellung

Ziel der Untersuchungen an Zementsteinen war es, herauszufinden, ob und wie erhöhte CO₂-Konzentrationen die Phasenzusammensetzung im Vergleich zu natürlicher Carbonatisierung tatsächlich verändern. Um den Einfluss von Schwinden und Veränderungen durch Hydratation gering zu halten, wurden die Proben mindestens 35 Tage lang – vor Austrocknung geschützt – abgedeckt in der Schalung belassen.

Bei der Herstellung wurde zunächst 30 sec trocken, 60 sec mit Wasser, anschließend 60 sec manuell nachgemischt und schließlich nochmal 90 sec automatisch gemischt. Der flüssige Zementleim wurde in 2 l-Flaschen gefüllt und solange in den Überkopfwender gestellt, bis ein Mini-Slump-Maß von 6,5 bis 7,5 cm vorlag. Dieses Vorgehen sicherte eine entmischungsfreie Herstellung. Anschließend wurde der nun deutlich viskosere Zementleim in die vorbereiteten Schalungen gefüllt und bei 20 ± 2°C vor Austrocknung geschützt gelagert. Bei der Schalung handelte es sich um Kunststoffrohre mit einem Innendurchmesser von 36 mm und einer Länge von 300 mm.

Rezepturen

Die Zementsteinuntersuchungen beschränkten sich auf die in Tabelle 4 dargestellten Rezepturen. Bei der Berechnung des $w/CaO_{reaktiv}$ -Werts wurde berücksichtigt, dass der CEM I 1,9 M.-% inertes Kalksteinmehl enthält. Zudem wurde von einer vollständigen Hydratation ausgegangen. Bedingt durch den höheren Gehalt an reaktivem CaO, ist der $w/CaO_{reaktiv}$ -Wert des ZS1 rund 23 % geringer als der des ZS3, was auch die Wahl der beiden Zementarten begründet. So wird hier der größte Unterschied im Carbonatisierungsverhalten erwartet.

Tabelle 4: Zusammensetzung und Bezeichnung der hergestellten Zementsteine

Bezeichnung	Zementart	Zement- gehalt	Wasser- gehalt	w/z-Wert	$w/CaO_{reaktiv}$
[-]	[-]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[-]	[-]
ZS1	CEM I 42,5 R	1206	603	0,50	0,82
ZS3	CEM III/B 42,5 N	1206	603	0,50	1,09

Zementsteinscheiben

Nach 35 Tagen wurden die 5 cm dicken Randbereiche verworfen, um evtl. Beeinflussungen durch Randeffekte auszuschließen. Die restlichen 20 cm lange Zylinderproben wurden mit einer Präzisionssäge in 3 mm dicke Scheiben nass gesägt und entweder direkt vorkonditioniert oder weiter zu Zementsteinpulver aufgemahlen.

Zementsteinpulver

Die 3 mm dicken Scheiben wurden nass mit einem Steinhammer manuell zerkleinert und umgehend in künstliche Porenlösung gelagert. Hierzu wurden vorab jeweils eine Probenreihe in drei 1l-Kunststoffflaschen hergestellt und gemäß dem von Dressler [194] beschriebenen Vorgehen nach 7, 28 sowie 56 Tagen ausgepresst und bzgl. chemischer Zusammensetzung analysiert. Die Analyseergebnisse der Porenlösungen, die nachgestellt wurden, befinden sich im Anhang. Die Herstellung der künstlichen Porenlösung erfolgte von A. Gmell. Durch das Vorgehen sollten Carbonatisierung und Auslaugung verhindert werden und eine mögliche Nachhydratation unter möglichst realen Bedingungen ermöglicht werden.

wurden die Bruchstücke 90 sec in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Die erhaltene Suspension wurde erneut mit künstlicher Porenlösung versetzt, um Auslaugung und Carbonatisierung zu vermeiden und um eine Nachhydratation unter möglichst praxisnahen Bedingungen zu ermöglichen. Um eine ausreichende Nachhydratation zu gewährleisten, wurde die Suspension luftdicht in mit Argon geflutete Druckverschlussbeutel gefüllt und bei 20 ± 2 °C gelagert. Nach 6 d Nachhydratation in der Porenlösung wurden die Mischungen unter Argon-Atmosphäre abgenutscht. Hierfür wurde ein Büchner-Trichter (Nutsche) verwendet. Auf den flachen Boden des Trichters wurde ein Filterpapier gelegt, welches mit destilliertem Wasser befeuchtet wurde, sodass es am Trichterboden anlag. Die Zementsuspension wurde durch Kneten der Tütchen vorab homogenisiert und in den Trichter gegeben. Mit Vakuum wurde der Suspension die Flüssigkeit entzogen, bis ein feuchter Filterkuchen zurückblieb. Als Absorbermaterial wurde Natriumlauge-Asbest eingesetzt, um den CO₂-Eintrag aus der angesaugten Luft zu unterbinden. Anschließend wurde der Filterkuchen in Stickstoffatmosphäre sorgfältig auf mehrere Petrischalen verteilt und 24 h in einem Trockenschrank bei ca. 14 % RH und 50 °C in mittels Natriumhydroxid-Pellets CO₂-reduzierter Atmosphäre getrocknet.

Nach 24 h wurde der trockene Filterkuchen abermals unter Inertgasatmosphäre gesiebt, wobei ein 200 µm-Sieb verwendet wurde. Das gesiebte Zementsteinpulver wurde mit Schminkepinseln sehr dünn in Petrischalen gestäubt. Ziel dieses Vorgehens war eine möglichst freie Lagerung der Zementsteinkörner, um Diffusion zu minimieren und eine schnelle Carbonatisierung des Pulvers zu ermöglichen. Die Petrischalen mussten sorgfältig transportiert werden, da bereits ein Anstoßen der Schalen untereinander ein Verschieben des Pulvers und damit eine Schichtung zur Folge gehabt hätte.

3.3.3 Mörtelrezepturen und Herstellung

Ziel der Untersuchungen war es u.a. ein effizientes Verfahren zur Schnellcarbonatisierung zu entwickeln. Aufgrund der großen Probenmenge und der leichteren Handhabung wurden die Hauptuntersuchungen an Mörteln durchgeführt. Durch das Fehlen grober Gesteinskörnung wurde auch das Interpretieren der Messergebnisse leichter. Um eine möglichst gute Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Beton herzustellen, wurden die Mörtel gemäß der CEM-Methode (Concrete equivalent mortar) konzipiert. Hierbei wird der Anteil grober Gesteinskörnung durch den Anteil an Sand ersetzt, der dazu führt, dass die spezifische Oberfläche der Gesteinskörnung insgesamt erhalten bleibt [195].

Als Ausgangsbasis für alle Mörtelrezepturen diente aufgrund der Praxisrelevanz ein Beton mit einem Zementgehalt von 280 kg/m³, einem w/z-Wert von 0,50 und einer Sieblinie A/B 16. Der Zementgehalt von 280 kg/m³ wurde gewählt, da der Beton so die Anforderungen der Expositionsklassenkombination XC3 / XF1 als auch der Expositionsklasse XC4 (wechselnd nass und trocken) erfüllt. Höhere Zementgehalte treten in der Praxis insbesondere auf, wenn zusätzlich weitere Anforderungen zu berücksichtigen sind. Diese liegen allerdings meistens deutlich über den Anforderungen aus der reinen Carbonatisierung (z.B. Z = 350 kg/m³ für typischen Spritzbeton an Tunnelinnenwänden). Eine Übersicht über die untersuchten Mörtel kann Tabelle 5 entnommen werden. Die Ergebnisse von Frisch- und Festmörteluntersuchungen der Mörtelrezepturen sind in Anhang A aufgeführt.

Tabelle 5: Zusammensetzung und Bezeichnung der hergestellten Mörtel

Bezeichnung	Zementart	Zement- gehalt	Flugasche	w/b-Wert	w/CaO _{reaktiv}	Sandgehalt
[-]	[-]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[-]	[-]	[kg/m ³]
RM1	CEM I 42,5 R	552	-	0,50	0,82	1372
M1_0,40	CEM I 42,5 R	572	-	0,40	0,66	1476
M1_0,60	CEM I 42,5 R	533	-	0,60	0,98	1275
M1_0,70	CEM I 42,5 R	552	-	0,70	1,15	1079
M2	CEM II/B-M (V-LL)	551	-	0,50	1,28	1372
M3	CEM III/B 42,5 N	548	-	0,50	1,09	1361
M3_0,60	CEM III/B 42,5 N	532	-	0,60	1,31	1295
M4_FA	CEM I 42,5 R	449	150	0,50	1,08	1229

So unterscheiden sich die Mörtel RM1, M1_0,40, M1_0,60 und M1_0,70 in ihrem w/z-Wert, die Mischungen RM1, M2 und M3 unterscheiden sich in der Art des Zements. Bei der Mischung M4_FA wurde der Zementgehalt im Ausgangsbetonrezept von 280 kg/m³ auf 240 kg/m³ erniedrigt und eine Zugabe von 80 kg/m³ Flugasche berücksichtigt, woraus sich die Mengen von 449 kg/m³ Zement bzw. 150 kg/m³ Flugasche für den Mörtel ergaben. Durch die Anrechnung von Flugasche über den k-Wert ist grundsätzlich zu erwarten, dass sich der damit hergestellte Mörtel gleichwertig zum RM1-Mörtel verhält, vgl. Hunkeler et al. [130]. Um jedoch eine Vergleichbarkeit der Mörtel untereinander zu gewährleisten, wurde die Flugasche zu 100 % auf den w/b-Wert angerechnet. Bei Berücksichtigung des k-Werts von 0,33 besitzt die Mischung M4_FA einen äquivalenten w/z-Wert von 0,60 und damit erwartungsgemäß einen niedrigeren Carbonatisierungswiderstand als die Mischung RM1. Der w/CaO_{reaktiv}-Wert von 1,08 liegt nahe der M3-Mischung mit 1,09. Der von Leemann und Nygaard [140] vorgestellte w/CaO_{reaktiv}-Wert wurde dabei unter Annahme vollständiger Hydratation bestimmt. Der Gehalt an inertem Kalksteinmehl im Bindemittel wurde wie empfohlen nicht berücksichtigt. Der CaO-Anteil wurde mittels ICP-OES ermittelt, s. Tabelle A1 im Anhang.

3.4 Untersuchungsmethoden

3.4.1 Übersicht

Die CO₂-Beaufschlagung erfolgte entweder in einem steuerbaren Klimaschrank, mittels modifiziertem Blasenähler oder modifiziertem Autoklav, Abb. 24.



Abbildung 24: Übersicht der verschiedenen Methoden der CO₂-Beaufschlagung (Links: Klimaschrank mit CO₂-Steuerung, Mitte: Cembureau-Verfahren, rechts: Autoklav)

Die Proben wurden vor, während als auch nach der CO₂-Beaufschlagung mit verschiedenen Methoden untersucht. Um Einschränkungen einzelner Untersuchungsmethoden zu kompensieren, wurden mehrere Untersuchungsmethoden an denselben Probekörperserien durchgeführt, Abb. 25.

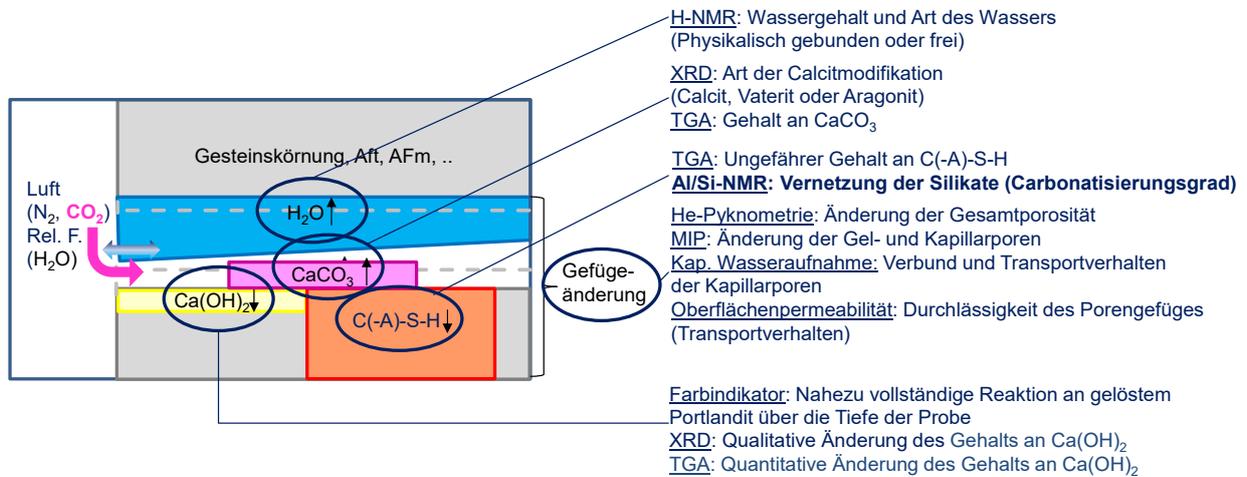


Abbildung 25: Übersicht und Zweck der eingesetzten Untersuchungsmethoden schematisch dargestellt anhand des Ablaufs der Carbonatisierungsreaktionen

3.4.2 CO₂-Druckbeaufschlagung

In der Planungsphase wurden verschiedene Versuchsaufbauten in Erwägung gezogen, um die CO₂-Druckprüfung durchzuführen. Als erstes wurde überlegt, die Versuche in einem geschlossenen Druckbehälter durchzuführen und die Abnahme der CO₂-Konzentration aufzuzeichnen. Da hier weder eine zwischenzeitliche Entnahme der Proben noch eine Einstellung konstanter Carbonatisierungsbedingungen möglich ist (die Versuchsbedingungen hätten sich in Abhängigkeit der Ausgangsfeuchte und der zur Verfügung stehenden carbonatisierbaren Oberfläche signifikant unterschieden), wurde dieser Versuchsaufbau verworfen.

Weiterhin wurde überlegt, die Druckprüfung analog der O₂-Permeabilitätsprüfung durchzuführen. Anstatt Sauerstoff wurde eine Gasmischung aus 2 Vol.-% CO₂ und 98 % N₂ an den Blasenähler angeschlossen und

ein Durchflussbefeuchter zwischengeschaltet. Das unter Druck stehende Gas wurde einseitig mit einem Manometer manuell auf den gewünschten Druck gebracht und auf der anderen Seite der Probe abgeführt. Eine Systemskizze des verwendeten Versuchsaufbaus ist in Abbildung 26 dargestellt.

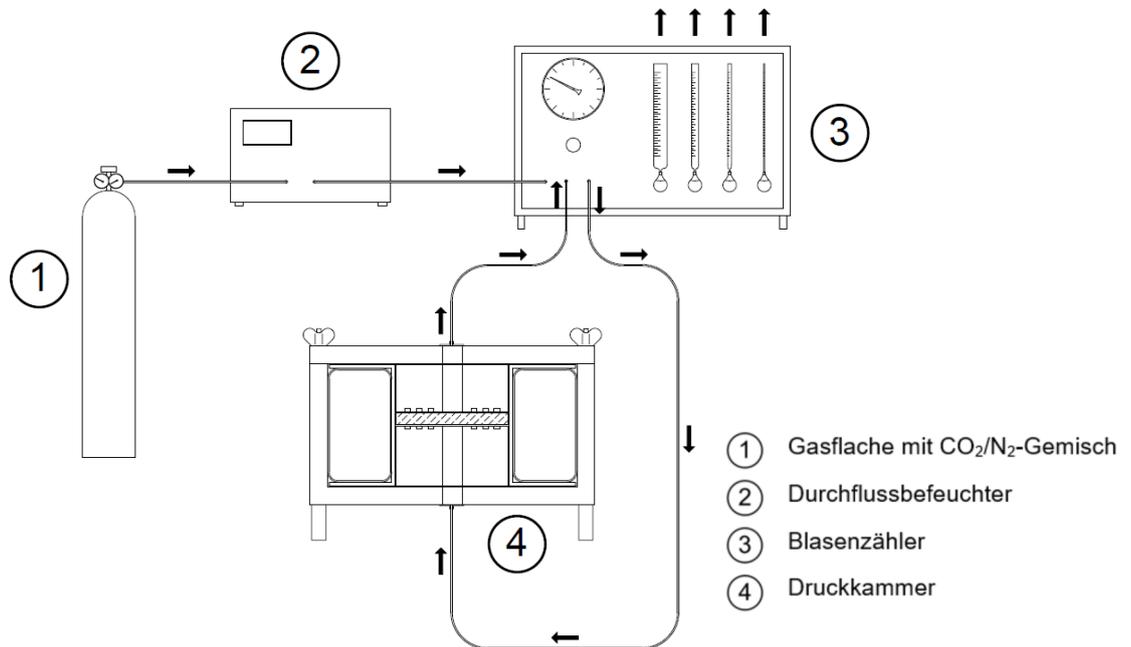


Abbildung 26: Modifizierter Versuchsaufbau zur einseitigen CO₂-Druck-Beaufschlagung der Mörtelscheiben [196]

Diese Versuchsdurchführung wurde vorab in Thiel et al. [196] veröffentlicht und funktioniert. Nachteilig ist jedoch, dass stets nur eine Probe gleichzeitig beaufschlagt werden kann. Darüber hinaus erwies sich der Carbonatisierungswiderstand der Referenzmischung (RM1) als zu hoch, um Proben im Bereich von Normalbeton in einer kurzen Zeit zu carbonatisieren. So sah das ursprüngliche Versuchskonzept eine Carbonisierungsdauer von 48 h vor. Auch führte der Versuch zu einem hohen Gasverbrauch. Dennoch wurden Mörtelscheiben der Zusammensetzung M1_0,7 so carbonatisiert, um den Einfluss von CO₂-Druck bei eindimensionalem Druckgefälle mit vertretbarem Zeitaufwand zu ermitteln.

Der Großteil der Versuche wurde in einem modifizierten Druckbehälter durchgeführt. Hierzu wurde der Laborautoklav HR-28L der Firma Berghof mit einem Sensor ausgestattet, der Temperatur und relative Feuchte messen kann. Ein weiterer Sensor im Inneren des Druckbehälters zeichnete den Druck auf. Am Ausgang des Autoklavs wurde die CO₂-Konzentration gemessen, vgl. Abbildung 27. Der Autoklav ist auf 7 bar Maximaldruck zugelassen.

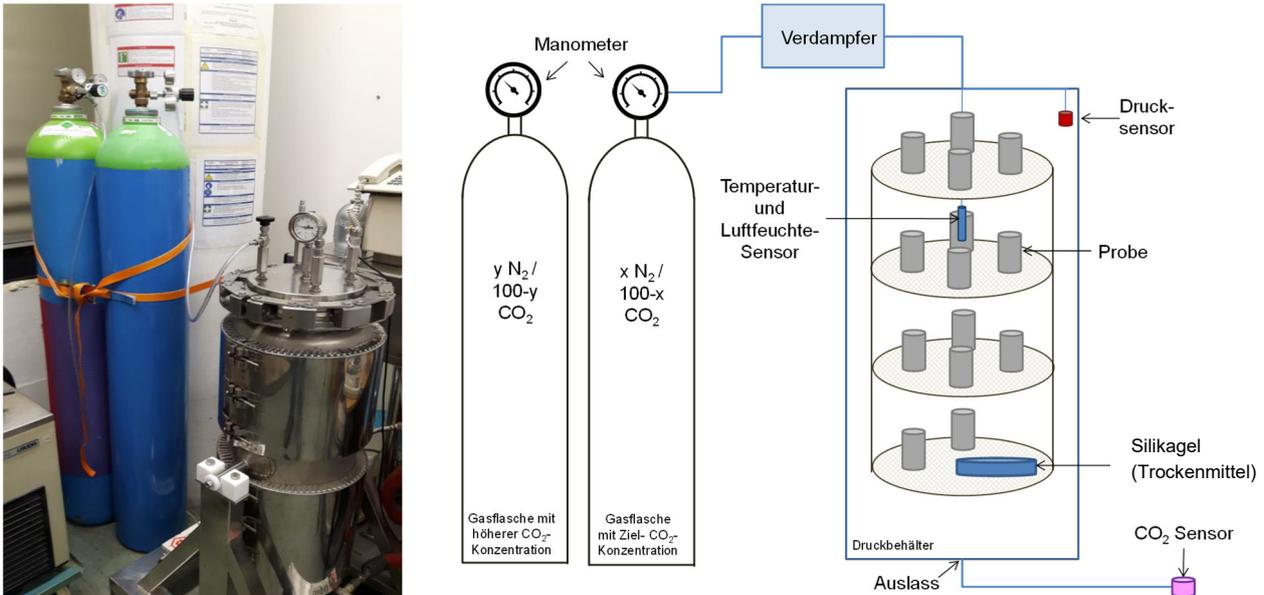


Abbildung 27: Links: Autoklav mit Verbindung an Gasflaschen; rechts: Schematische Darstellung

Die Proben wurden mit Abstandshaltern aus Kunststoff in den Druckbehälter gelegt. Als Basis diente stets ein Zylinder aus Lochblech, durch den das Kohlendioxid auch vollflächig von unten an die Proben anströmen konnte. Beim Einbau wurde stets darauf geachtet, allen Proben eine möglichst große Kontaktfläche zur Gasmischung bieten zu können. Nach dem Probeneinbau wurde der Autoklav mittels Panzerkette und Innensechskantschrauben verschlossen. Der Behälter wurde extern an Gasflaschen mit CO₂/N₂-Gemischen angeschlossen und über eine Verbindungsleitung zwischen Gasflasche und Autoklav der gewünschte Druck aufgebaut. Hierbei wurde neben einer Flasche mit der Zielkonzentration an CO₂ eine weitere Flasche mit einer höheren CO₂-Konzentration bereitgestellt, die dazu diente, den CO₂-Abfall infolge der Reaktion der Proben auszugleichen. Der Gasdruck wurde stets langsam aufgebaut und am Manometer kontrolliert. Die Werte der CO₂-Konzentration, der relativen Feuchte und der Temperatur wurden kontrolliert und aufgezeichnet. Die Justierung erfolgte manuell. Druck und Temperatur veränderten sich dabei kaum. Die relative Feuchte stieg infolge der beschleunigten Carbonatisierung, vor allem in den ersten Stunden nach Versuchsbeginn, schnell an. Es ist demnach entscheidend, diese in regelmäßigen Abständen abzuführen sowie ebenso das aufgebrauchte CO₂ nachzuregulieren. Darüber hinaus wurde auf die unterste Ebene der Lochbleche eine Schale mit Silikagel als Trocknungsmittel gestellt, die regelmäßig ausgetauscht wurde.

Innerhalb der ersten 24 Stunden konnte ein stetiger Druckabfall beobachtet werden, der durch Nachfüllen der CO₂/N₂-Gasmische manuell ausgeglichen wurde. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen von García-González et al., wonach besonders zu Beginn der Carbonatisierungsreaktion eine größere Menge an Kohlenstoffdioxid umgesetzt wird [197].

Nach etwa 24 Stunden blieb der Druck während der Carbonatisierung nahezu konstant. Nach unterschiedlichen Zeiträumen (i.d.R. nach sieben Tagen) wurden die Proben ausgebaut und auf Carbonatisierungstiefe, Wassergehalt und mineralogische Zusammensetzung untersucht.

Etwaige Undichtigkeiten des Autoklavs konnten mittels Referenztests mit Druckluft bei 4,5 bar, bei denen der Druck über mehrere Stunden konstant blieb, ausgeschlossen werden.

3.4.3 Farbindikatortest

Um den Abfall des pH-Werts und damit die Frage zu klären, ob in der Praxis bei bewehrten Betonbauteilen ein Korrosionsrisiko vorliegt oder nicht, hat sich die Prüfung mittels Farbindikator bewährt. Hier kam ein Farbindikator auf Phenolphthalein-Basis zum Einsatz. Die Lösung wurde auf das Probenpulver bzw. auf die frischen Bruchflächen der Probenscheiben oder Zylinder gesprüht. Ein Farbumschlag im besprühten Bereich

wurde abgewartet. Der Farbumschlagbereich von Phenolphthalein liegt bei 8,2 – 9,8 [198]. Fiel der pH-Wert durch Carbonatisierung unter diesen Bereich, so zeigte sich der durch Phenolphthalein besprühte Bereich farblos. Mit zunehmender Alkalität schlägt die Farbe in magenta um.

Die Ablesung erfolgte nach 70 ± 10 min an den Zementsteinpulverproben. Vergleichsmessungen nach 24 h zeigten keine signifikanten Farbveränderungen. Bei den Mörtelproben erfolgte die Ablesung nach mindestens 24 h. Der erste Ablesepunkt wurde im Abstand von einem cm zum Rand und anschließend in einem Raster von 5 mm gewählt, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Aus den abgelesenen Werten wurden Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

Zu beachten sind die Einschränkungen der Methode. So merkten Phung et al. [43] an, dass die exakte Carbonatisierungsfront, an der Portlandit gelöst wird, nicht ermittelt werden kann, da der pH-Wert bei höheren Werten durch andere Zementhydrate abgefedert wird, wodurch die Carbonatisierungstiefe unterschätzt wird. Zudem ist eine Kennzeichnung teilcarbonatisierter Bereiche, deren pH-Wert oberhalb oder im Bereich des Farbumschlags liegt, nicht möglich [43]. Hunkeler et al. nennen als weitere Einschränkung, dass die Carbonatisierungsfront ungleichmäßig verläuft, was mittels Phenolphthalein-basierten Indikatoren nicht erkannt wird [130]. Chang und Chen [199] verglichen die Ergebnisse der vollständig carbonatisierten, im Phenolphthalein-Test farblosen, Carbonatisierungstiefe mit den über TGA, XRD und FTIR ermittelten Ca(OH)_2 - und CaCO_3 -Profilen. Die CO_2 -Eindringtiefe und tatsächliche Carbonatisierungstiefe war dabei etwa doppelt so hoch wie der nach dem Phenolphthalein-Test farblose Bereich. Der Phenolphthalein-Sprühtest gibt daher nicht die Grenze des gesamten carbonatisierten Bereichs an, da einerseits weiter im Inneren CaCO_3 -Modifikationen zu finden sind als auch ein Gradient im Gehalt an Ca(OH)_2 noch hinter dem Farbumschlag vorliegt, vgl. Abbildung 28.

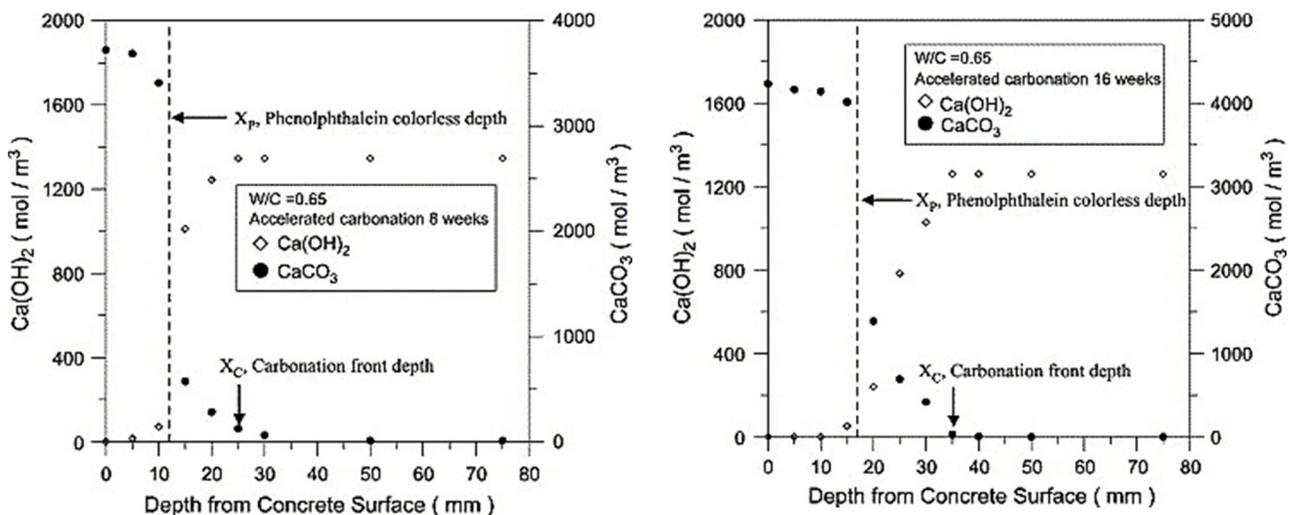


Abbildung 28: Beziehung zwischen dem Phenolphthalein-Farbumschlag und CaCO_3 - Ca(OH)_2 -Konzentrationsverteilungen durch TGA bei beschleunigter Carbonatisierung nach 8-Wochen an Betonen mit $w/z = 0,65$ (links) und 16-Wochen (rechts) [199]

Auch wenn der Sprühtest die eigentliche Carbonatisierungsfront unterschätzt, hat er sich doch zur Beurteilung, ob eine Gefährdung der Depassivierung des Bewehrungsstahls vorliegt oder nicht, bewährt. Hinzu kommt die Einfachheit der Methode. Daher wird der Sprühtest in dieser Arbeit verwendet und es wird auch weiterhin empfohlen, ihn im Rahmen eines Schnelltests anzuwenden. Für Untersuchungen im Labor wird außerdem empfohlen, mittels automatischer Bildanalyse die Farbumschlagsgrenze zu bestimmen, da eigene Erfahrungen zeigten, dass dies genauer als manuelles Ablesen ist.

Da Phenolphthalein erbgutschädigend und krebserzeugend ist, wurden verschiedene Alternativen getestet [200]. 0,1 %-ige Thymolphthaleinlösung funktionierte sehr gut, führte stets zu höheren Carbonatisierungstiefen, obwohl der Umschlagsbereich bei 9,3 bis 10,5 und damit sehr nah an dem von 1%iger Phenolphthaleinlösung liegt. Er könnte damit der tatsächlichen Carbonatisierungstiefe besser entsprechen. Zu beachten ist, dass der Farbumschlag wesentlich schneller verblasst als bei Phenolphthalein. Eine Ablesung nach 24 h, wie bei 1 %-iger Phenolphthaleinlösung ist hier nur möglich, wenn die Probe mit einem filmbildenden Mittel konserviert

werden. Weitere natürliche Alternativen, die ebenfalls gut funktionieren sind sowohl Curcumin-basierte Farbstoffe als auch der Farbstoff der schwarzen Karotte [201]. Da hier, wie im Falle von Curcumin, geringere bzw. bei der schwarzen Karotte und Thymolphthalein höhere Carbonatisierungstiefen ermittelt werden, wurden die nachfolgend dargelegten Ergebnisse mit einer 1 %-igen Phenolphthalein-Lösung in 70 %-igem Alkohol und demineralisiertem Wasser als Farbindikator bestimmt, um eine gute Anbindung an die Literatur zu gewährleisten. Die Ergebnisse des Farbindikatortests werden nachfolgend als „Carbonatisierungstiefe x_d “ bezeichnet.

3.4.4 Permeabilität

Verfahren nach Schönlin

Für die Bestimmung der Permeabilität existieren verschiedene Verfahren, die entweder auf der Messung mit Überdruck oder Unterdruck beruhen. Die Verfahren sind in der Regel zerstörungsfrei. Um die Permeabilität an Zylindern zu bestimmen, wurde hier das *Schönlin-Verfahren* [46] modifiziert, indem das Volumen der Saugglocke durch Festkleben eines Gummiringes mit einem Innendruckmesser von 25 mm auf die Mörtelzylinder angepasst wurde. Das eigentliche Messprinzip funktioniert mit Unterdruck: Eine Saugglocke wird auf die zu untersuchende Probenoberfläche aufgesetzt und mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Nach dem Schließen des Verbindungshahns zwischen Saugglocke und Vakuumpumpe wird mit einem digital anzeigenden Druckmessgerät der zeitliche Verlauf des Druckanstieges in der Saugglocke gemessen, Abbildung 29.

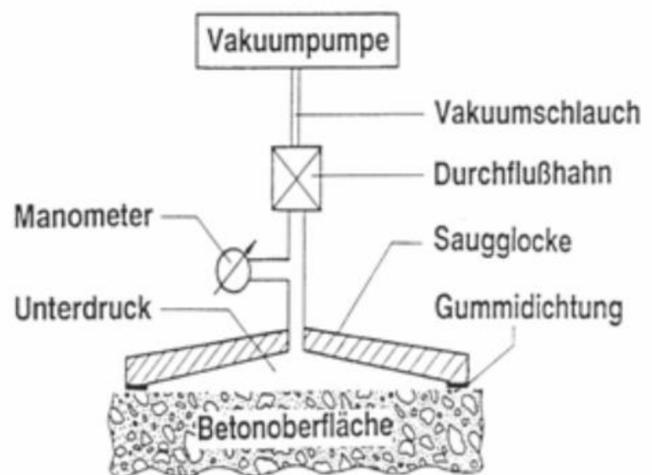


Abbildung 29: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit Links: Foto mit modifizierter Saugglocke und Gummiring; rechts: Schematischer Aufbau [202]

Ein Anstieg des Druckes ist nur dann möglich, wenn Luft von außen durch die oberflächennahen Bereiche des Mörtels bzw. Betons ins Innere der Saugglocke strömt. Demzufolge steigt der Druck umso schneller an, je durchlässiger und trockener die Probe ist.

In dieser Arbeit werden nur Proben miteinander verglichen, die auf dieselbe Art getrocknet wurden. Hierzu wurden die Proben im 40° C-Klimaschrank in CO₂-reduzierter Atmosphäre für sieben Tage gelagert. Die Auswertung erfolgt nachfolgender Gleichung:

$$M = \frac{(p_1 - p_0) \cdot V_S}{(t_1 - t_0) \cdot \left(p_a - \frac{(p_1 + p_0)}{2} \right)} \quad (3.1)$$

Mit

- M Permeabilitätsmaß [m^3/s]
- p_a Atmosphärischer Druck
- p_1 Druck zu Versuchsanfang
- p_0 Druck nach Zeit t
- V_S Volumen der modifizierten Saugglocke ($14,5 \times 10^{-6} m^3$)
- $t_1 - t_0$ Versuchsdauer [s]

Cembureau-Verfahren

Um die Permeabilität der Scheiben zu bestimmen, wurde für das *Cembureau-Verfahren* eine entsprechende Messzelle, abgestimmt auf die Abmessungen der Scheiben gekauft, Abbildung 30 links. Die Cembureau-Methode basiert auf einem Überdruckverfahren und besteht aus einer Messzelle, die mit einer Regeleinheit verbunden ist, Abbildung 30 rechts. In die Messzelle wird der zylinderförmige Probekörper vorsichtig hineingedrückt und die Messzelle gemäß Herstellerangaben verschlossen. Schließlich wird mittels Gasflasche Sauerstoff mit einem Druck im Bereich 0,5 bis maximal 6 bar Überdruck aufgebracht. Auf der gegenüberliegenden Seite herrscht Atmosphärendruck. Je Messvorgang wurden drei Druckstufen mit einem Unterschied von 0,5 bar aufgebracht, wobei die Druckstufen in Abhängigkeit der erwarteten Permeabilität gewählt wurden und damit für durchlässigere Proben niedriger sind als bei dichteren Proben. Gemessen wird die Menge an durchtretendem Gas pro Zeiteinheit mittels Blasenähler. Der für die Messung geeignete Blasenähler ist derjenige bei dem bei der ersten Druckstufe eine Durchflusszeit von ca. 20 bis 60 Sekunden erreicht wird.

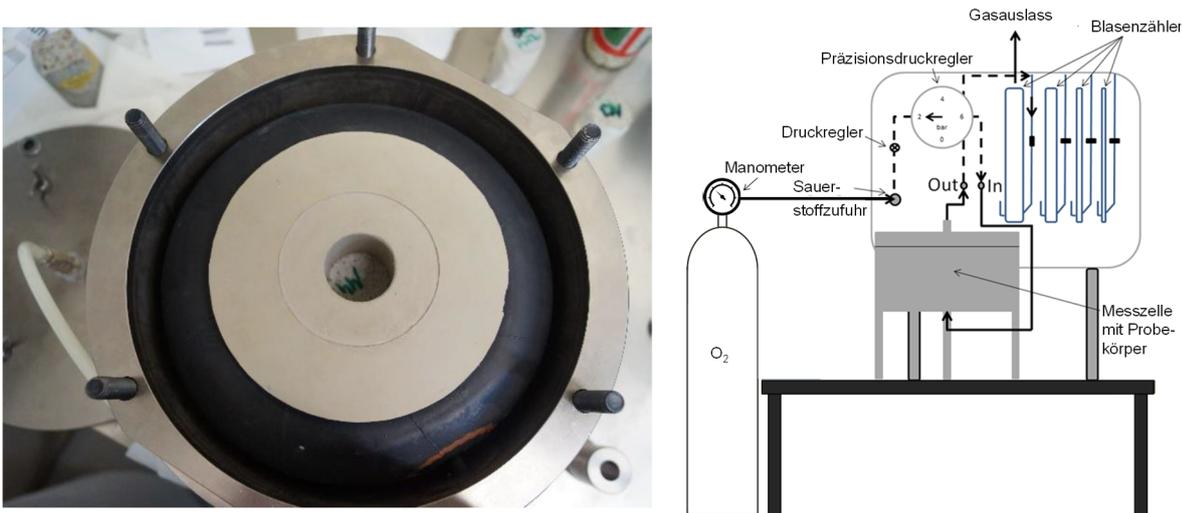


Abbildung 30: Links: Messzelle mit Mörtelscheibe, seitlich abgedichtet durch PUR Manschette und aufblasbarem Schlauch; rechts: Schematischer Aufbau der Cembureau-Methode nach [203; 204]

Der spezifische Permeabilitätskoeffizient wird mit der Variablen k beschrieben und wie folgt berechnet:

$$k = \eta \cdot \frac{2 \cdot Q \cdot p_{in} \cdot h}{A \cdot (p_a^2 \cdot p_{in}^2)} \quad (3.2)$$

Mit

- k spezifischer Permeabilitätskoeffizient [m^2]
 η dynamische Viskosität des verwendeten Gases [Ns/m^2] (Sauerstoff bei Prüftemperatur von 20°C bei $\eta = 2,02 \cdot 10^{-5} Ns/m^2$)
 Q Durchflussrate des verwendetet Gases [m^3/s]
 p_{in}^2 absoluter Eingangsdruck [N/m^2]
 p_a Druck bei dem die Durchflussrate gemessen wird; hier: Atmosphären Druck [N/m^2]

Normalerweise wird für die Probekörper eine Probengröße von einem Durchmesser von 150 mm und einer Höhe von 50 mm empfohlen. Für die Versuche an Scheiben fertigte die Firma TESTING eine spezielle Messzelle mit einem Innendurchmesser von nur 36 mm und einer Höhe von ca. 3 mm. Leider brachen trotz sorgfältigem Einbau viele der gemessenen Prüfkörper während der Prüfung oder beim Ein- und Ausbau.

3.4.5 Gesamtporosität und Porengrößenverteilung

Porengrößenverteilungen lassen sich u.a. durch μ -CT, Wasserdampfsorption, Stickstoffadsorption, 1H -NMR und Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) bestimmen, wobei jede dieser Methoden Nachteile und Einschränkungen aufweist und somit eine Bestimmung der "echten" Porenverteilung nicht bzw. nur an nie ausgetrockneten Proben möglich ist. Gerade die Probenvorbereitung besitzt einen erheblichen Einfluss auf die Testergebnisse und wurde daher bei den hier diskutierten Ergebnissen stets gleich gewählt, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander zu ermöglichen. Um Aufschlüsse über die physikalische Veränderung der Randzone zu bekommen, wurde neben der eben beschriebenen Bestimmung der Oberflächenpermeabilität, die Gesamtporosität, die Porengrößenverteilung sowie das kapillare Saugverhalten mittels der nachfolgend vorgestellten Prüfverfahren an ausgewählten Proben bestimmt.

Quecksilberdruckporosität (MIP)

Die Porosität und die Porengrößenverteilung wurde an manuell gebrochenen Mörtel- sowie Zementsteinbruchstücken ($\sim \varnothing 2$ bis 15 mm) mittels Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) bestimmt. Bei den Zylinderproben wurde zunächst die Einharzung mit Hammer und Meißel entfernt. Hierzu wurden Bruchstücke von ca. 12 g eingewogen. Um die möglicherweise vorhandenen Einflüsse verschieden großer Gesteinskörnungsanteile in den Bruchstücken gering zu halten, wurden nach Möglichkeit Doppelbestimmungen durchgeführt. Bei Untersuchungen an Betonproben in Abschlussarbeiten [205], wurden Bruchstücke mit visuell geringem Gehalt grober Gesteinskörnung verwendet. Für die Zementsteinproben wurde ein kleinerer Tiegel mit 0,8 bis 1g getrockneter Bruchstücke benutzt.

Nachteilig bei der MIP ist, dass die Proben zuvor getrocknet werden müssen, was bei zementgebundenen Baustoffen mit Veränderungen im Gefüge verbunden ist. So befindet sich bei normaler Luftfeuchte eine einzelne immobile Wasserschicht an der Porenwandung, die durch Ofentrocknung bei 105° C zerstört wird. Als Folge werden bei der MIP höhere Porendurchmesser gemessen, als in der Realität vorhanden sind [189]. Um den Einfluss der Trocknung daher so gering wie möglich zu halten, wurden die Proben analog der Permeabilitätsmessungen 7 – 14 Tage in CO₂-freier Atmosphäre bei 40° C getrocknet. Zudem wurden die Proben für die MIP-Messungen vor der Trocknung mindestens 24 h in Isopropanol gelagert, um Änderungen im Gefüge durch Nachhydratation oder Carbonatisierung der freigelegten Oberflächen zu vermeiden. Nach Scrivener et al. eignet sich diese Vorbehandlung besonders für MIP-Messungen, da Gefügeveränderungen minimiert werden [189].

Der Untersuchungsbereich umfasst Porenradien von 0,003 μm bis 349 μm . Die Quecksilberdruckporosimetrie-messungen wurden mit dem Gerät *AutoPore IV* der Firma *micromeritics* durchgeführt. Der Benetzungswinkel θ

wurde zu 130° angenommen. Der Druck wurde konstant bis auf etwa 4100 bar erhöht. Die Messdaten wurden in Excel eingepflegt und ausgewertet.

In der Literatur wird die Methode vielfach kritisiert [32; 206; 207]. Zum einen wird bei Vorhandensein von Porenverengungen der Anteil an groben Poren unter- und der Anteil an feinen Poren überschätzt. Auch kann die verfeinernde Wirkung von latent hydraulischen oder puzzolanischen Zusatzstoffen nur eingeschränkt wiedergegeben werden, da Verengungen oder Verschlüsse durch die hohen Drücke, die bei der Quecksilberdruckporosimetrie aufgebaut werden, zerstört werden. Zudem kann sich der Kontaktwinkel durch Trocknung ändern [208]. Muller [28] verglich MIP- und NMR-Messungen und schlussfolgerte, dass die ermittelten unterschiedlichen Porengrößen um den Faktor 3-4 überschätzt werden und nennt die Annahme eines festen Kontaktwinkels als mögliche Ursache. Er weist allerdings darauf hin, dass die MIP durchaus geeignet ist, um die Kapillarporosität hydratisierter Proben adäquat zu quantifizieren. Auch Gluth bestätigt in seiner Arbeit [85] anhand umfangreicher Untersuchungen an Zementsteinproben, dass die MIP durchaus geeignet ist, Zusammenhänge zwischen Porenstruktur und Transportvorgängen in zementgebundenen Werkstoffen zu untersuchen. Hierzu verglich er MIP-Messungen mit Messungen der offenen Porosität, Stickstoffmessungen sowie mit Permeabilitätsmessungen und REM-Aufnahmen. Die MIP-Messungen lieferten erwartungsgemäß geringere oder gleich hohe Werte wie die offene Porosität und zeichneten sich durch gute Reproduzierbarkeit aus. Unterschiede zwischen MIP-Messungen und Permeabilitätsmessungen konnten durch REM-Aufnahmen, die teilweise Mikrorisse in den Proben höherer Permeabilität zeigten, erklärt werden.

Gesamtporosität

Neben den MIP-Untersuchungen wurde auch die Gesamtporosität der Proben durch folgende Gleichung bestimmt:

$$P_{tot} = \left(1 - \frac{\rho_{roh}}{\rho_{rein}}\right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

Mit:

P_{tot} Gesamtporosität [Vol.-%]

ρ_{roh} Rohdichte [g/cm³]

$\rho_{reindichte}$ Reindichte [g/cm³]

Während die Rohdichte anhand des Verhältnisses Masse/Volumen bzw. anhand der „Bulk density“ der MIP-Messungen bestimmt wurde, wird die Reindichte mittels Heliumpyknometrie ermittelt. Hierbei wird das Heliumpyknometers *AccuPyc 1330* der Firma *Micromeritics* verwendet. Das Messprinzip beruht auf der Volumenbestimmung nach dem Prinzip der Gasverdrängung. Unter Angabe der Probenmasse errechnet die Versuchsanordnung automatisch die Dichte des Feststoffs.

Die Messung erfolgte an Bruchstücken aus Zementstein oder Mörtel mit einem Gesamtgewicht von ca. fünf Gramm. Die gebrochenen Prüfstücke wurden im Ofen bei 40 °C vorgetrocknet. Im Anschluss an die Wägung der Proben erfolgte der Messvorgang im Pyknometer. Es wurden fünf Einzelwerte ermittelt, aus welchen der Mittelwert der Reindichte automatisch berechnet wurde.

Kapillares Saugen

Das kapillare Saugen wurde in Anlehnung an DIN EN 13057:2002-09 [209] bestimmt. Dazu wurden die Proben zunächst 7 Tage bei 40°C und rund 20 % RH unter CO₂-reduzierter Atmosphäre im Ofen vorgetrocknet. Vor den Messungen wurden die Proben in einem Exsikkator auf 20 °C abgekühlt und gewogen. Anschließend wurden Sie bei 20 ± 2°C auf Abstandshalter so in ein Wasserbad gestellt, dass der Wasserstand 2±0,5 mm oberhalb der Probenunterseite lag. Während der Lagerung im demineralisierten Wasser wurde der Behälter mit einem Deckel verschlossen und nur zur Bestimmung des Gewichts geöffnet. Nach 5, 12 und 30 Minuten sowie 1, 2, 4 und 24 Stunden wurden die Proben gewogen. Vor jeder Wägung wurde überschüssiges Wasser mit einem Tuch entfernt. Dazu wurde ein Küchentuch auf der Arbeitsplatte ausgelegt und die Proben erst mit der

Mantelfläche darüber gerollt und anschließend für 1 s mit der Prüffläche auf das Tuch gestellt. Die Messgenauigkeit der Waage beträgt 0,01 g. Die Auswertung erfolgte anhand der Anordnung der prozentualen kapillaren Wasseraufnahme über die Zeit in Form eines Diagramms. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Kapillarporosität der untersuchten Proben im exponierten Randbereich.

Stickstoffadsorption

Die Stickstoffadsorption wurde nur an den Zementsteinpulvern durchgeführt. Das Messprinzip basiert auf der Anlagerung (oder Kondensation) von Stickstoffmolekülen an der Materialoberfläche und wurde hier verwendet, um die Porengrößenverteilung von Zementsteinpulvern im Bereich von ungefähr 3 nm bis 200 nm Durchmesser zu bestimmen. Die Anlagerung von Stickstoff an der Materialoberfläche geschieht durch den reversiblen Prozess der Physisorption. Die Menge des kondensierten Stickstoffs und der Probedruck werden gemessen und mittels BJH-Berechnung (Barrett, Joyner, Halenda) die Porengrößenverteilung bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Modell SA 3100 der Firma *Beckman Coulter* verwendet. Die Pulverproben wurden vor der Messung mit dem Gerät *Vacutherm* des Herstellers *Heræus Instruments* bei 40 °C und 100 mbar getrocknet. Die durch die Messung erhaltenen Werte wurden mithilfe von Microsoft Excel ausgewertet.

3.4.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgendiffraktometrie können die kristallinen Phasen (Portlandit, Aragonit, Vaterit, Calcit, Quarz, etc.) bestimmt werden. Die Methodik wurde hier hauptsächlich verwendet, um die Calcitmodifikation zu bestimmen, wobei amorpher Calcit nicht detektierbar ist.

Das Messprinzip basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Kristallstrukturen. Trifft die Röntgenstrahlung auf eine kristalline Substanz, so ergeben sich unterschiedliche Reflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels. Die Intensität und Lage der Reflexe werden in einem Diffraktogramm dargestellt. Für die Messungen wurden die Proben bis zu 7 Tage in Isopropanol gelagert und anschließend in zwei Schritten zerkleinert. Im ersten Schritt wurden die Proben manuell vorzerkleinert und im zweiten Schritt mit einer Kugelmühle aufgemahlen. Für die Messung wurde die jeweilige Probe (ca. 1 g) von oben texturarm in eine Standard-Küvette aus Edelstahl eingebracht. Für die Bestimmung des amorphen Anteils (Glasgehalt) wurden einem Teil der Proben 10 % Zinkoxid als innerer Standard zu den Proben mit dem Mörser 5 min lang zugemischt.

Die Röntgenbeugungsanalysen wurde den Geräten *XRD 3003TT* der Firma *GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG* sowie *D8 Advance* des Herstellers *Bruker* durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Cu-Langfeinfokusröhre der Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ im Betriebsmodus von 40 kV und 40 mA verwendet. Die Messungen wurden in einem Messbereich von 5 bis 70° 2Theta bei einer Schrittweite von 0,025 ° und einer Zählzeit von 6 Sekunden je Schritt durchgeführt. Die Quantifizierung des Mineralbestandes und des amorphen Anteils (= Glasgehalt der Flugaschen) der Ausgangsstoffe wurde mit der Rietveldmethode durchgeführt. Für die Quantifizierung wurde das *Programm Autoquan* (*GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG*) bzw. *TO-PAS* verwendet. Die Messungen wurden von Karin Hartlieb-Pfüller und die Auswertungen von Dr. Linda Irbe durchgeführt.

3.4.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde durchgeführt, um die Anteile an Portlandit und Calciumcarbonat zu quantifizieren. Hierbei wird die zu untersuchende Probe unter Intergasatmosphäre kontinuierlich aufgeheizt und das Gewicht der Probe simultan aufgezeichnet, Abbildung 31 links.

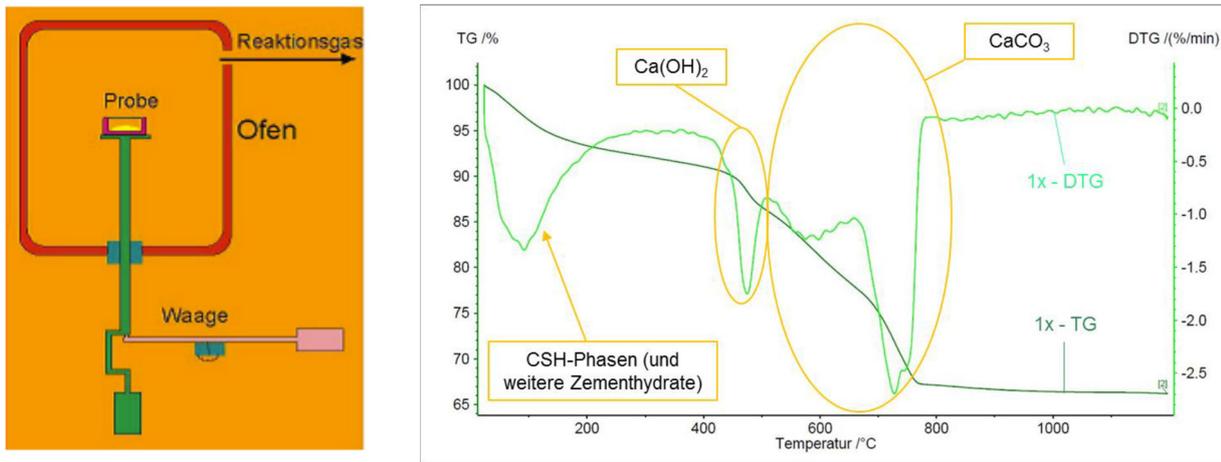


Abbildung 31: Links: Prinzip einer Thermowaage [210], rechts: beispielhafte TG- sowie DTG-Kurve [211]

Freies und physikalisch gebundenes Wasser verdampft bei Temperaturen $\leq 110^\circ\text{C}$. Ettringit (AFt) und AFm dehydrieren bei Temperaturen zwischen 60 und 170°C [212] und C-S-H-Phasen zwischen 50 [189] bzw. 60°C [213] bis zu 500 [43] bzw. 600°C [189]. Eine weitere Massenänderung wurde zudem bei rund 800°C beobachtet, die der Umwandlung von C-S-H in Wollastonit zugeordnet wird [214; 215]. Gips und Calciumsulfat-Halbhydrat entwässern in einem Temperaturbereich von 110 bis 180°C [216]. Folglich entwässern bis ca. 200°C verschiedene Phasen simultan, so dass eine Unterscheidung der C-S-H-Phasen, AFm- und AFt-Phasen mit der Methode allein nicht möglich ist. Portlandit entwässert zwischen 400°C [43] und 550°C [64]. Zwischen 400 und 600°C decarbonisiert amorphes Calciumcarbonat teilweise [217]. Vaterit und Aragonit wandeln sich bei rund 450°C ohne Gewichtsveränderung in Calcit um [217]. In einem Temperaturbereich zwischen 550°C und 950°C findet die Decarbonisierung von Calcit statt. Vogler et al. [216] ordnen entgegen Goto et al. [217] den Temperaturbereich zwischen 450 und 680°C dem amorphen und schwach kristallinem Calcit sowie Aragonit und Vaterit zu, während sie das kristalline Calcit dem Temperaturbereich zwischen 680 und 900°C zuordnen. Thiery et al. [12, S. 1049] wiesen auf die komplizierte Bestimmung des infolge der Carbonatisierung gebildeten CaCO_3 hin. Dieses entsäuert gemäß deren Angaben über einen weiten Temperaturbereich, welcher bereits bei etwa 400°C beginnen kann und ein Maximum bei 750°C aufweist. Vedalakshmi et al. [218] geben an, dass bei Temperaturen über 850°C Hydratationsprodukte kristallisieren, weshalb der Bereich in Auswertungen oft nicht betrachtet wird [219].

Zu beachten ist, dass die Partikelgröße, die Probenmenge, die Probenvorbereitung, die Heizrate, das verwendete Gerät und natürlich die umgebende Atmosphäre die Messergebnisse signifikant beeinflussen, s. [189], was auch die unterschiedlichen in der Literatur genannten Temperaturbereiche erklärt. Die Messungen wurden daher unter identischen Randbedingungen durchgeführt. Hierzu wurden die Massenänderungen mit dem Gerät *STA449 F3 Jupiter* des Herstellers *Netzsch* mit einer Heizrate von 20 K/min in Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 25°C bis 1000°C gemessen. Dazu wurden jeweils $20 \pm 1,5\text{ mg}$ bei 40°C getrockneter und gemahlener Proben eingewogen. Um das Messergebnis nicht zu verfälschen, wurde auf ein Abstoppen von Reaktionen mittels Isopropanol verzichtet und stattdessen auf eine Lagerung und Handhabung der Proben in Inertgasatmosphäre geachtet. Dennoch kann hier nicht ausgeschlossen werden, dass die Proben nach Versuchsende durch die beim Brechen und Mahlen freiliegenden Oberflächen zumindest leicht weiter carbonatisiert sind. Das Mahlen erfolgte in mehreren Schritten von maximal 60 s , um eine Erhitzung der Proben zu vermeiden. Hierbei wurden so viele Mahlgänge gewählt, bis nach einem manuellen Reiben einer kleinen Probenmenge zwischen Daumen und Zeigefinger keine Körner mehr spürbar waren. Vergleichssiebungen zeigten, dass dies einer Partikelgröße $< 200\text{ }\mu\text{m}$ entsprach.

Die Massen wurden mit dem Tangentenverfahren bestimmt [33]. Hierzu wurden Tangenten links und rechts der zugehörigen Stufe an die TG-Kurve angelegt. Der Masseverlust wurde als Abstand der Tangenten bei der Temperatur in der Mitte der Stufe abgelesen. Dadurch wurde die überlagerte Zementsteinentwässerung aus

anderen Massenschritten weitestgehend eliminiert. Die Methode wurde von Huppertz et al. [220] an synthetischen Mischungen aus Zementstein und Calcit verifiziert. Zudem erleichtert die erste zeitliche Ableitung der Masseänderungskurve (DTG-Kurve) aufgrund der deutlichen Peaks die Identifizierung der jeweils reagierenden Phasen, Abbildung 31 rechts. Die Stufen wurden an den Grenzen der Peaks der DTG-Kurven festgemacht. C-S-H* bezeichnet dabei neben den eigentlichen C-S-H-Phasen auch die darin sowie in weiteren Phasen gebundenen Aluminatphasen (AFm, AFt, C-A-S-H, C-A-H, etc.), da diese in der Auswertung nicht trennbar sind) bis ca. 420 °C. Zwischen ca. 425 und 500°C entwässert Portlandit, während die Entsäuerung von Calcit zwischen ca. 600 und 800°C sichtbar ist. Eine pauschale Festlegung von Temperaturgrenzen ist nicht sinnvoll, da andere Hydratphasen bis ca. 600°C gleichzeitig entwässern. Die Auswertung erfolgte daher immer unter Betrachtung der TG- und DTG-Kurven.

Die Berechnung der Verhältnisse der Molmassen bei den Reaktionsgleichungen ergeben, dass bei der Entwässerung von Portlandit 0,242 g Wasser pro g Portlandit und bei der Entsäuerung von CaCO₃ 0,44 g CO₂ je g Calciumcarbonats freigesetzt werden. Für die Auswertung der TGA-Messungen wurden zudem folgende Gleichungen verwendet:

$$\text{Masse } Ca(OH)_2 = \Delta m(Ca(OH)_2) \cdot \frac{M(Ca(OH)_2)}{M(H_2O)} \quad (3.4)$$

$$\text{Masse } CaCO_3 = \Delta m(CaCO_3) \cdot \frac{M(CaCO_3)}{M(CO_2)} \quad (3.5)$$

Mit

$\Delta m(Ca(OH)_2)$ Masseverlust in dem Temperaturbereich, in dem Portlandit entwässert
(ca. 420 – 500 °C)

$M(Ca(OH)_2)$ Molare Masse von Ca(OH)₂ (74,092 g/mol)

$M(H_2O)$ Molare Masse von Wasser (18,015 g/mol)

$\Delta m(CaCO_3)$ Masseverlust in dem Temperaturbereich, in dem CaCO₃ entsäuert (ca. 510 – 800 °C)

$M(CaCO_3)$: Molare Masse von CaCO₃ entsäuert (100,087 g/mol)

$M(CO_2)$: Molare Masse von CO₂ (44,01 g/mol)

Dabei wird freies Wasser dem Temperaturbereich bis 110°C zugeordnet. Zudem ist zu beachten, dass ein Teil des Calcits nicht aus der Carbonatisierungsreaktion stammt, sondern in den Ausgangsstoffen Zement und teilweise auch dem verwendeten Normensand vorhanden ist.

3.4.8 ¹H-NMR Relaxometrie

Die in dieser Arbeit verwendete ¹H NMR-MOUSE (**Nuclear Magnetic Resonance-Mobile Universal Surface Explorer**) PM25 der Firma *Magritek* ermöglicht die indirekte Bestimmung des tiefengestaffelten Wassergehalts, Abbildung 32. Um das NMR-Signal eines bestimmten Volumens anzuregen und zu detektieren, wird eine Oberflächen-Hochfrequenz-Spule (HF-Spule) über dem Magneten an einer Position platziert, die das maximale Eindringen in die Probe definiert. Hierzu wird die Probe auf eine Kunststoffplatte mit einer Aussparung für die Spule gelegt. Um ein Tiefenprofil zu erstellen, fährt die Spule inklusive Magnet über einen Präzisionslift in dem eingegebenen Messraster nach unten. Bei der hier verwendeten HF-Spule betrug die Aussparung 50 x 50 mm². Da in dieser Arbeit Mörtelscheiben mit einer Höhe von 3 mm sowie die Randzone von Mörtelzylindern betrachtet wurden, wurde die maximale Eindringtiefe in den Probekörper auf 9,5 mm festgelegt. Je höher die maximale Messtiefe gewählt wird, desto schlechter wird das Signal-Rausch-Verhältnis. Da der Durchmesser der Mörtelproben (36 mm) nicht die Aussparung der Kunststoffplatte abdeckte, wurde eine 1 mm Dicke Glasscheibe unter

die Mörtelproben mit einem 0,1 mm dicken Klebeband angebracht, was zu einer Reduzierung der maximalen Messtiefe auf 8,4 mm bei den Mörtelzylindern führte. Um die Messzeit zu verkürzen, wurde diese maximale Messtiefe nicht bei allen Messungen ausgenutzt. Die Messungen beschränkten sich auf die transversale Relaxationszeit (Spin-Spin-Relaxationszeit) T_2 mittels CPMG-Pulsfolge. T_2 gibt dabei an, wie lange nach einer NMR-Anregung ein Signal detektiert werden kann. Eine Beschreibung des Messprinzips befindet sich im Anhang C.

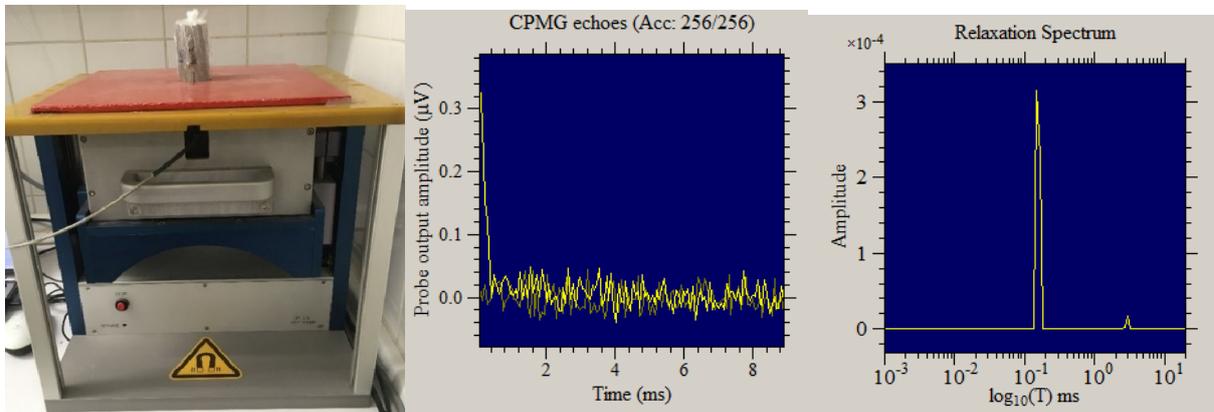


Abbildung 32: NMR-MOUSE PM 25: Links: Während der Messung mit speziell angefertigter Kunststoffplatte und eingepackter Probe (Mörtelzylinder), Mitte: Freier Induktionszerfall mittels CPMG-Pulsfrequenz an einer Mörtelprobe bestimmt, Rechts: Ergebnisse der numerischen inversen Laplace-Transformation (*Relaxation Spectrum*) in *Prospa V2.2.24*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm *Prospa V2.2.24* verwendet. Als Messprozedur wurde die „CPMGFastAUTO“-Sequenz verwendet. Im Rahmen umfangreicher Voruntersuchungen wurden folgende Parameter aufeinander abgestimmt:

Tabelle 6: Einstellungen der Messungen der NMR-MOUSE

Parameter	Beschreibung	Wert
Anzahl an Scans	Anzahl durchgeführter Einzelmessungen, aus denen ein Mittelwert bzw. die durchschnittliche Signalrate berechnet wird	256
Anzahl an Echos	Anzahl an 180° Pulsen bzw. Echos in der CPMG-Sequenz	256
Resolution (Tiefenauflösung)	Dicke des untersuchten (Mess-)Volumens, in dem das NMR-Signal hervorgerufen und ermittelt wurde	200 µm (Schreiben) und 500 µm (Zylinder)
Repetition time (Wiederholzeit)	Dauer der Pausen zwischen den aufeinanderfolgenden Scans. Die <i>Repetition time</i> verhindert, dass durch zu starke Nutzung des Geräts eine unerwünschte Erwärmung auftritt, die das Messergebnis beeinflussen könnte und sollte 5-mal der T_1 -Zeit entsprechen	500 ms

Mit diesen Einstellungen wurde bei der gewählten maximalen Messtiefe die minimale Streuung bei möglichst kurzer Versuchszeit bestimmt. Breite und Länge der jeweils untersuchten Schicht sind durch die Spule festgelegt. Die Höhe sollte auch dem Messraster entsprechen. Um Messartefakte wie unebene Probenhöhen zu vermeiden, wurde für die Mörtelscheiben folgendes Messraster gewählt:

400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800 µm.

Die Messungen an den äußersten Rändern wurden aufgrund eventueller Unebenheiten als ungeeignet angesehen damit nicht berücksichtigt.

Um den Messaufwand bei den Zylindern zu verkürzen wurde hier folgendes Messraster gewählt:

1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 4800, 5000, 5200, 5400, 5600, 5800, 6000, 6200, 6500, 7000, 7500, 8000, 8500 µm.

Je Messtiefe wird so der Signalabfall bestimmt. Die initiale Signalintensität ist dabei direkt proportional zum Wassergehalt des gescannten Volumens. Um die erhaltene Signalintensität einem Wassergehalt zuzuordnen, wurden Kalibriermessungen durchgeführt und für die unterschiedlichen Mörtelarten entsprechende Umrechnungsfaktoren ermittelt, s. Anhang C.

Darüber hinaus können dem Signalabfall noch weitere Informationen entnommen werden. Tabelle 7 gibt einen Anhaltspunkt über die unterschiedlichen T_2 -Zeiten der verschiedenen Wasserarten im Betongefüge. Die Werte hängen dabei stark von dem verwendeten Gerät ab und sind nicht direkt auf die hier verwendete NMR MOUSE PM 25 übertragbar.

Tabelle 7: Wasserarten in Abhängigkeit der T_2 -Zeit nach Jehng [221]

Bindungsart des Wassers	Beschreibung	In Poren der Größe [nm]	T_2 -Zeit [μ s]
Chemisch gebunden	Hydratationswasser	-	20
Oberflächenkräfte (Wasserstoffbrücken, van-der-Waals-Kräfte)	Adsorptionwasser	0,35	300 ± 100
Wasser zwischen dem C-S-H-Gel	„Intralayer“ Wasser	1	1200 ± 200
Gelporenwasser in offenen Gelporen	Gelporenwasser	1 - 10	4500 ± 500
Kapillarwasser (freies Wasser)	„Bulk“ Wasser (ungebunden)	> 10	15000

In dieser Arbeit wird adsorbiertes Wasser sowie Wasser in Gelporen dem physikalisch gebundenen Wasser zugeordnet. Wasser in Kapillarporen wird als freies Wasser bezeichnet. Die verwendete Spule dient sowohl zur Einstrahlung der Anregungsimpulsfolge als auch zum Empfang des Nutzsignals. Bedingt durch das Umschalten von Senden auf Empfangen besitzt die Messspule eine gewisse Totzeit. Während dieser Totzeit kann aufgrund des Zurückkehrens der angeregten Kerne in ihren Ausgangszustand keine Spannung in der Spule induziert werden, d. h. kein Messsignal erfasst werden. Da das chemisch gebundene Wasser sehr stark gebunden ist, führt dies zu einer sehr kurzen Relaxationszeit T_2 -Zeit (vgl. Tabelle 7) der Wasserstoffkerne. Folglich relaxieren diese nach Anregung der Wasserstoffkerne bereits innerhalb der Totzeit und können damit nicht erfasst werden [26]. Auch kann dampfförmig vorliegendes Wasser nicht gemessen werden.

Für die Unterscheidung in physikalisch gebundenes oder freies Wasser wurde die numerische, inversen Laplace-Transformation verwendet (vgl. Abbildung 33). Daraus lässt sich prozentual unterscheiden, welche Art von Wasser im sensitiven Messvolumen erfasst wurde.

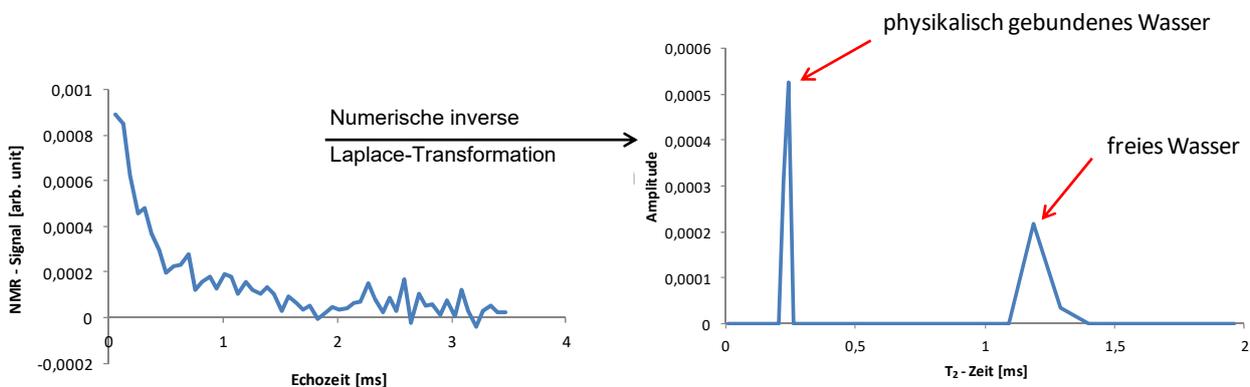


Abbildung 33: Überführung eines Induktionsabfalls in eine spektrale Verteilung der T_2 -Zeiten mittels inverser Laplace-Transformation

Um nachzuweisen, welche Arten des Wassers im Betongefüge mit den getroffenen Einstellungen der NMR-MOUSE gemessen werden können, wurden zu jeder Mischung zusätzlich Kalibrierprobekörper erstellt. Diese

wurden bis zur Massekonstanz in unterschiedlichen Klimabedingungen gelagert (Wasser, 20 °C/ 85 % RH, 20 °C/ 65 % RH, 23 °C/ 50 % RH, 20 °C/ 35 % RH, 40 °C Ofentrocknung, 60 °C Ofentrocknung, 105 °C Ofentrocknung). Tabelle 8 gibt an bis zu welcher Porengröße die Poren bei der jeweiligen Lagerung gemäß der Kelvin-Thomson-Gleichung im Klima mit Wasser gefüllt sind.

Tabelle 8: Wassergefüllte Poren in Abhängigkeit ihrer Vorlagerung

Ausgleichsfeuchte	Mit Wasser vollständig gefüllte Poren
34 %	Bis 1 nm
50 %	Bis 2 nm
65 %	Bis 2,5 nm
85 %	Bis 7 nm

Um die Gültigkeit der in Tabelle 7 vorgestellten T_2 -Zeiten auf die NMR-MOUSE zu überprüfen, wurden in jedem Klima die mit Hilfe der inversen Laplace-Transformation spektral verteilten T_2 -Zeiten untersucht. Die T_2 -Zeit für adsorbiertes Wasser konnte bei den Messungen bestätigt werden, jedoch war mit den gewählten Einstellungen keine Unterscheidung zwischen adsorbiertem Wasser und Wasser in Gelporen möglich, sodass das Auftreten dieses Peaks vereinfachend als physikalisch gebundenes Wasser bezeichnet wird. Für die Untersuchung des freien Wassers wurden Proben, welche in Wasser und in 65 % RH gelagert wurden, verglichen. Bei der Wasserlagerung konnte jeweils ein Peak ab ca. 1100 μ s beobachtet werden, welcher jedoch bei einer Lagerung in 65 % RH verschwand. Dies lässt anhand Tabelle 8 rückschließen, dass das freie Wasser mit den gewählten Einstellungen eine T_2 -Zeit $>$ ca. 1100 μ s besitzt, da bei 65 % RH normalerweise keine Kapillarporen mit Wasser gefüllt sind. Diese im Vergleich zu der Literatur [221] kürzere T_2 -Zeit kann damit begründet werden, dass hier mit einem anderen Gerät und anderen Einstellungen gemessen wurde.

Die Proben waren während der Messung in eine PE-Folie eingepackt, um einen Feuchtigkeitsverlust zu vermeiden. Es wurde im Bereich der Carbonatisierungstiefe mit der Messung des individuell angelegten Profils begonnen. Hierzu wurden die Messungen mit der NMR-MOUSE jeweils an demselben Probekörper durchgeführt. Für die Ableseung der Carbonatisierungstiefen wurden andere Probekörper verwendet. Somit ist es möglich, dass die Carbonatisierungstiefe der Probekörper, welche für die Ableseung dieser herangezogen wurden, von der Tiefe der für die Messung mit der NMR-MOUSE verwendeten Probekörper abweicht.

Die Proben der drucklosen Lagerung wurden jeweils einzeln aus der CO₂-Kammer entnommen und direkt gemessen. Bei den Versuchen unter erhöhtem Druck wurden die Proben gemeinsam aus der Druckkammer ausgebaut und vor der Messung in Frischhaltefolie eingepackt und bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ gelagert.

3.4.9 ²⁹Si-NMR Spektroskopie

Die Zementsteinproben boten die Möglichkeit wesentlich genauere Analysemethoden anzuwenden. In der ²⁹Si-NMR Spektroskopie werden die unterschiedlichen Bindungsarten der Siliziumtetraeder als Q^n dargestellt. Q repräsentiert dabei ein Silizium Tetraeder, dass mit vier Sauerstoffatomen verbunden ist und n steht für die Konnektivität der SiO₄-Tetraeders untereinander. Q^0 ist ein monomerisches Orthosilikat-Anion und repräsentiert unhydratisierte Silikate, während Q^1 und Q^2 die Silikate in den C-S-H-Phasen anzeigen. Q^3 und Q^4 entsprechen polymerisierten C-S-H-Phasen mit deutlich reduziertem Ca/Si-Verhältnis, siehe Saillio et al. [222]. Q^4 ist ein dreidimensional vollständig verbundenes Si-Tetraeder. Somit können Aussagen über die Polymerisation der C-S-H-Phasen infolge der Carbonatisierung getroffen werden.

Die Messungen erfolgten mit dem Gerät *Avance 300* der Firma *Bruker*. Die Spektren wurden im MAS-Modus (Magic Angle Spinning) bei einer Magnetfeldstärke von 7,0455 T und einer ²⁹Si-Resonanz von 59,63 MHz aufgenommen, wobei mit der Single-Pulse-Technik gearbeitet wurde. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 5 kHz, die Anzahl an Scans 15000 und die Wiederholzeit 5 s. Für jede Messung wurden ca. 0,5 g trockenes Pulver in 7 mm Zirkonia-Rotoren gefüllt. Tetramethylsilan (Si(CH₃)₄) war die Standardverbindung, zu welcher

die relativen Verschiebungen (δ_{iso}) gemessen wurden. Die Dekonvolution der Spektren erfolgte durch Herrn Dr. Harald Hilbig mit der Software WINNMR von Bruker.

4 Ergebnisse zur natürlichen Carbonatisierung

4.1 Allgemeines

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse auch unter Einbeziehung von Daten, die in studentischen Arbeiten [211; 223; 224] gewonnen wurden, dargelegt. Zunächst werden Ergebnisse an Zementsteinpulvern diskutiert. Bezüglich des Verlaufs von Phasenbestand und Porosität werden anschließend ausgewählte Ergebnisse an Mörtelscheiben und -zylindern vorgestellt.

4.2 Zementsteinpulver

Die Zementsteinuntersuchungen hatten das Ziel, einen Endzustand der natürlichen Carbonatisierung in möglichst kurzer Zeit zu realisieren. Neben der Bestimmung des Farbumschlags erfolgten weitergehende Untersuchungen daher nur vor und nach vollständigem Farbumschlag, wobei letzteres nachfolgend als „nach Carbonatisierung“ (n.C.) bezeichnet wird. Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse der Farbindikatormessungen beispielhaft für den Zementstein mit CEM III/B (ZS3). Während ZS3 nach 237 h vollständig carbonatisiert waren, dauerte es bei den Zementsteinpulvern mit CEM I (ZS1) 3676 h, was darauf hindeutet, dass in den hier verwendeten ausgemahlten Zementsteinpulvern die Diffusion für die Dauer der Carbonatisierung ausschlaggebend war. Nichtsdestotrotz können die Ergebnisse gut herangezogen werden, um Veränderungen in der Porosität und der Phasenzusammensetzung zu analysieren.

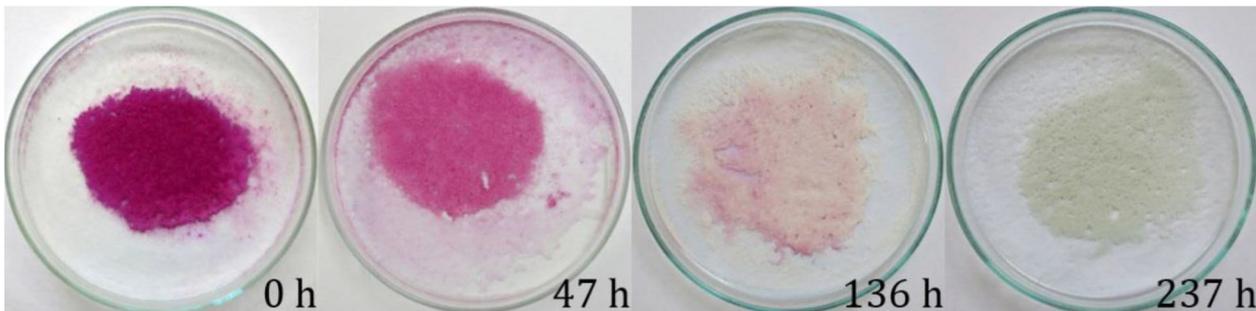


Abbildung 34: Zementsteinpulver-Proben „ZS3“ mit w/z-Wert 0,5 und CEM III/B nach 0, 47, 136 und 237 Stunden 0,05 Vol.-% CO₂-Beaufschlagung; besprüht mit dem Phenolphthalein-Farbindikator und fotografiert nach 60 - 80 Minuten Wartezeit [224]

Die wesentlichen Ergebnisse vor und nach vollständig erzieltm Farbumschlag der Zementsteinpulver mit CEM I und CEM III/B sind in Tabelle 9 gegenübergestellt. Hierbei wurde der ZnO-Standard bei den XRD-Messungen herausgerechnet und damit die 90 % Zementsteinprobe auf 100 % Feststoff normiert.

Die Untersuchung der Stickstoff-Adsorption, die nur an den ZS3-Proben bestimmt wurden, ergaben hier eine deutliche Verfeinerung der Porenstruktur mit geringeren Porendurchmessern, Abbildung 35 links. Die ermittelte Zunahme der BET-Oberfläche deutet auf die Öffnung der Gelporen infolge einer ausgeprägten Carbonatisierung der C-S-H-Phasen hin, was durch die ²⁹Si-NMR bestätigt wurde, Abbildung 35 rechts. Ein direkter Zusammenhang existiert zwischen den Einzelergebnissen der Änderung der BET-Oberfläche und Carbonatisierung der C-S-H-Phasen erwartungsgemäß nicht.

Tabelle 9: BET-Oberfläche, Reindichte sowie mittels XRD bestimmte Phasenbestandteile der Zementsteinpulver ZS1 (CEM I, w/z = 0,5) und ZS 3 (CEM III/B; w/z= 0,5) vor und nach natürlicher Carbonatisierung bei 0,05 Vol.-% CO₂ und 65 % RH.

	ZS1		ZS3	
	Vor Carbonatisierung (v. C.)	Nach Carbonatisierung (n. C. 0,05)	v. C.	n. C. 0,05
BET-Oberfläche [m ² /g]	34,2	45,4	45,8	51,3
Reindichte [g/cm ³]	2,30	2,42	2,18	2,45
Calcit [M.-%]	13,9	50,6	14,2	21,8
Vaterit [M.-%]	0	9,1	0	29,6
Aragonit [M.-%]	0	0	0	0
Portlandit [M.-%]	19,0	6,4	0,5	0
Monocarbonat [M.-%]	7,3	0	3,7	0
Hemicarbonat [M.-%]	0	0	3,7	3,6
Ettringit [M.-%]	0	0	4,4	0
Amorph [M.-%]	57,4	33,9	73,5	44,9

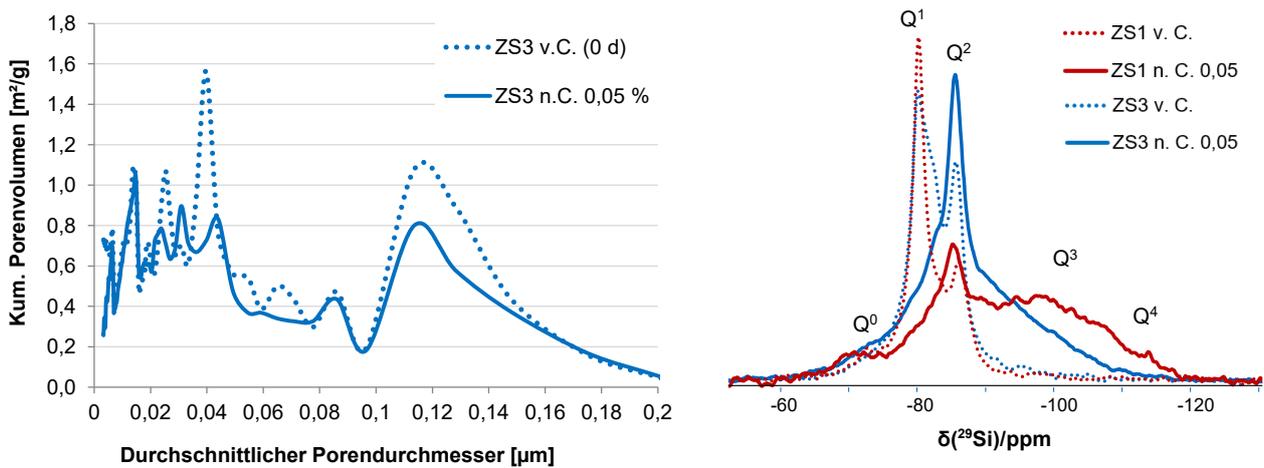


Abbildung 35: links: Ergebnisse der Stickstoffadsorption dargestellt in einem Diagramm mit der durchschnittlichen Porengröße als Abszissenachse und dem kumulativen Porenvolumen als Ordinatenachse. Rechts: Ergebnisse der ²⁹Si-NMR-messungen für ZS1 (rot) und ZS3 (blau) vor (gepunktet) und nach der natürlichen Carbonatisierung (durchgezogen).

Sevelsted und Skibsted [110] stellten bei ihren Untersuchungen an reinen C-S-H- und C-A-S-H-Phasen eine zweistufige Decalcifizierung der C-S-H-Phasen fest. Zuerst wird Calcium aus den Zwischenschichten der Silikatketten entfernt, bis ein Ca/Si = 0,67 erreicht ist, was theoretisch einer unendlich langen Silikatkette entsprechen würde, s. Kapitel 2. Zuerst bilden sich also längerer Silikatketten, was der Abnahme des Q¹- und der Zunahme des Q²-Peaks entspricht und hier bei beiden Proben deutlich zu erkennen ist. Schließlich wird das Calcium der Hauptschichten herausgelöst, was eine Zunahme überbrückender Si-Tetraeder zwischen den Silikatketten zur Folge hat. Die Resonanzen der Q³- und Q⁴-Silikat-Tetraeder nehmen zu, bis der Prozess schließlich mit der Bildung von CaCO₃ und amorphen Silikagels endet [110]. Q⁰ entspricht unhydratisierten Klinkerphasen und ist hier in keiner der untersuchten Proben in nennenswerten Mengen vorhanden. Deutlich ist sowohl der Q¹-Peak vor der Carbonatisierung (gepunktete Linien) als auch Q², die beide den C-S-H-Phasen entsprechen. Allerdings sinkt das Verhältnis von Q¹ zu Q² mit der natürlichen Carbonatisierung deutlich, was eine Decalcifizierung der C-S-H-Phasen bedeutet. Bei ZS1 und ZS3 ist nach der natürlichen Carbonatisierung

kaum noch Q¹ vorhanden. Die C-S-H-Phasen der wesentlich länger carbonatisierten ZS1-Proben zeigen neben dem höchsten Q²-Peak auch deutliche Gehalte an Q³ und Q⁴, die Calcium-modifizierten Silikagelen zugeordnet werden [101]. Die hier festgestellte Decalcifizierung der C-S-H-Phasen bei Systemen mit CEM I ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt als bei Castellote et al. an Zementsteinproben vergleichbarer Zusammensetzung nach acht Monaten [114]. Während sie ein Q¹/Q²-Verhältnis vor Carbonatisierung von 3,21 feststellten, was mit dem Verhältnis hier von 3,3 vergleichbar ist, betrug das Verhältnis bei Castellote et al. 2,71 und ist in Abbildung 35 aufgrund der starken Abnahme von Q¹ nicht mehr belastbar bestimmbar, liegt aber weit unter 1.

Die Untersuchungen der natürlichen Carbonatisierung zeigten hier eine deutliche Decalcifizierung der C-S-H-Phasen, die wider Erwarten bei Zement mit Hüttensandmehl weniger stark ausgeprägt war. Eine mögliche Erklärung liegt in der insgesamt kürzeren Expositionsdauer (237 h statt 3676 h), die dem Warten auf den Farbumschlag geschuldet war. Tabelle 10 zeigt, dass selbst nach einem vollständigen Farbumschlag nach 3676 h, bei ZS1 noch ein beträchtlicher Anteil an Portlandit in der Probe verbleibt, was darauf hindeutet, dass es hier – wie in der Literatur für ähnlich moderate Umgebungsfeuchte beschrieben [31] – zu einer Beschichtung der Portlandit-Partikel mit Calcitkristallen kommt, die eine vollständige Zersetzung der C-S-H-Phasen verhindern. Dies bestätigten auch Steiner [31] und Black et al. [109], die zeigten, dass die Carbonatisierung von C-S-H mit Ca/Si = 0,76, 0,70 sowie 0,75 bei Innenraumfeuchten unvollständig bleibt. In Steiners Untersuchungen endete die Carbonatisierung von synthetisch hergestelltem C-S-H (Ca/Si = 0,7) nach 92 Tagen bei 57 % relativer Feuchte mit 0,62 mol gebundenem CO₂ pro 1 mol CaO, während die Carbonatisierung bei hoher relativer Feuchte von 91 % nahezu vollständig war [31].

Die in den XRD-Untersuchungen (Tabelle 10) festgestellten Gehalte an Calcit bei ZS1 und ZS3 vor der Carbonatisierung weisen darauf hin, dass bereits bei der Probenpräparation und Vorlagerung eine initiale Carbonatisierung nicht vermeidbar war. Im Zuge der Carbonatisierung bildete sich überwiegend Calcit sowie die metastabile CaCO₃-Modifikation Vaterit. Eine Aragonitbildung konnte nicht festgestellt werden. Wie in Kapitel 2 dargelegt, wird die Vateritbildung mit der Carbonatisierung der C-S-H-Phasen in Verbindung gebracht, was die Abnahme des amorphen Anteils bestätigt. So nahm der amorphe Anteil beim ZS1 um 23,5 M.-% ab, während in der carbonatisierten Probe rund 9 M.-% Vaterit festgestellt wurde. Es kann daher bestätigt werden, dass bei der hier verwendeten relativen Feuchte von 65 ± 2 % die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen über die Zwischenstufe Vaterit zur Bildung der stabilen Calcitmodifikation führt. Die chemische Analyse der Zementsteinpulver erfolgte erst nach mittels Farbindikator angezeigter abgeschlossener Carbonatisierung, so dass hier nicht abschließend festgestellt werden kann, wann die C-S-H-Carbonatisierung einsetzte.

Nach [51; 185; 225; 226] wird die Carbonatisierung von OPC unter moderaten Umweltbedingungen durch die Reaktion von Portlandit zu hauptsächlich Calcit bestimmt, was zu einer dichteren Mikrostruktur führt, die die durch die C-S-H-Zersetzung und die anschließende Mikrorissbildung verursachte Schrumpfung überkompensiert. Die von Bier [47] festgestellte Zunahme der Porosität von Zementsteinen mit Hüttensand konnte hier trotz der deutlichen C-S-H-Carbonatisierung nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigt die Stickstoffadsorption eine Abnahme im Bereich der Kapillarporen, was die Gefügeverdichtung bestätigt, Abbildung 35. Auch die Ergebnisse der Reindichtemessungen bestätigen die Gefügeverdichtung sowohl für ZS1 als auch ZS3.

Zu beachten ist, dass sich die Ergebnisse der XRD-Messungen von denen der TGA-Messungen unterscheiden, Tabelle 10.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der Gesamtmenge an Ca(OH)₂ und CaCO₃ mittels XRD und TGA an den Zementsteinpulvern ZS1 (CEM I, w/z = 0,5) und ZS 3 (CEM III/B; w/z = 0,5) vor und nach natürlicher Carbonatisierung bei 0,05 Vol.-% CO₂ und 65 % RH.

	ZS1 v. C.	ZS1 n. C. 0,05	ZS3 v. C.	ZS3 n. C. 0,05
Gesamtmenge Ca(OH) ₂ mittels XRD	19,0	6,4	0,5	0
Gesamtmenge Ca(OH) ₂ mittels TGA	19,9	13,3	2,6	0,7
Gesamtmenge CaCO ₃ mittels XRD	13,9	59,7	14,2	51,4
Gesamtmenge CaCO ₃ mittels TGA	16,7	45,8	17,3	39,0

Die Überschätzung des Portlanditgehalts mittels TGA ist erwartungsgemäß, da es in dem Temperaturbereich, indem Portlandit dehydratisiert Masseverlusten anderer Phasen auftreten, s. Kapitel 2. So muss von einer Entwässerung der C-S-H-Phasen bis ca. 600°C ausgegangen werden, während amorphes CaCO₃ bereits ab Temperaturen von 550°C entsäuert. Durch die Tangentenmethode wird dieses Problem allerdings umgangen, s. [189]. Auffällig ist allerdings, dass nach der Carbonatisierung der mittels TGA bestimmte CaCO₃-Gehalt deutlich unter dem mittels XRD bestimmten, liegt. Durch die mögliche Bildung von röntgenamorphen Calcitmodifikationen (s. Kapitel 2) wäre ebenfalls die Messung höherer CaCO₃-Gehalte bei der TGA erwartet worden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen CaCO₃-Gehalte könnte aus der Umwandlung des metastabilen CaCO₃ bei hohen Temperaturen in Alkalicarbonate (K₂CO₃ und Na₂CO₃) resultieren. Diese entsäuern erst oberhalb des durch die TG abgebildeten Temperaturbereichs und würden demnach nicht mit den hier bestimmten CaCO₃-Peaks der TGA erfasst. Dies würde die höheren CaCO₃-Anteile des mit XRD bei Zimmertemperatur untersuchten Pulvers erklären. Dieses Phänomen scheint umso wahrscheinlicher, da die Zementsteinproben nach dem Aufmahlen in künstlicher Porenlösung gelagert wurden, was zu einem hohen Alkaligehalt in der Porenlösung geführt hat. Die Lagerung in künstlicher Porenlösung könnte zukünftig durch eine längere Verlagerung und damit die Gewährleistung einer vollständigen Hydratation umgangen werden. Empfehlenswert wäre zukünftig auch die Kopplung der TGA mit einer Massenspektroskopie (MS) um anhand der freigesetzten Gase (Kohlenstoffdioxid oder Wasser) die Phasen zielsicherer zuordnen zu können.

4.3 Mörtelscheiben

Exemplarisch für die Mörtelscheiben sind nachfolgend die Ergebnisse an Mörtelscheiben aus CEM I, Normensand mit s/z = 1,43 und einem w/z-Wert von 0,70 (M1_0,70) in Abbildung 36 dargestellt.

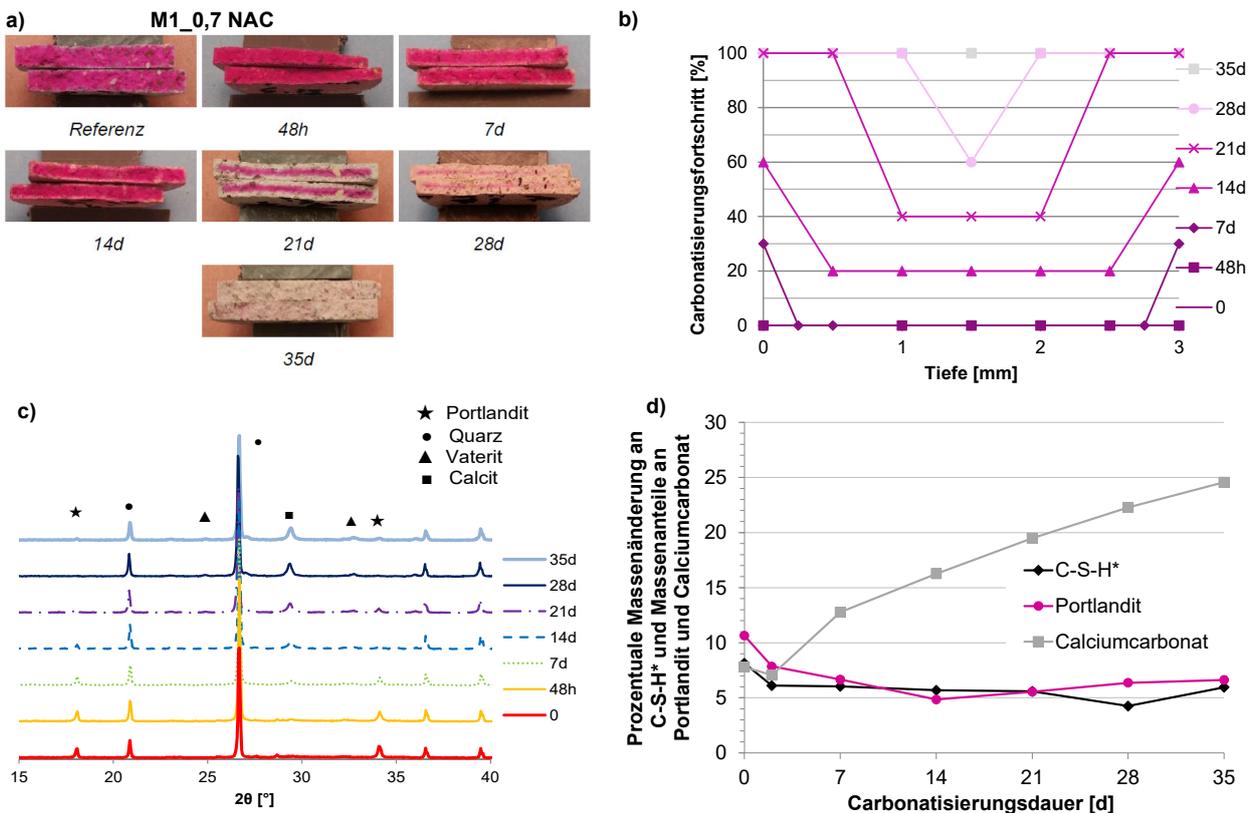


Abbildung 36: Ausgewählte Ergebnisse der natürlichen Carbonatisierung an Mörtelscheiben M1_0,70 bei 63±3 % RH und 0,05 Vol.-% CO₂ (NAC), a) Visuelle Darstellung der Carbonatisierungstiefe, b) Schematische Darstellung der Carbonatisierungstiefe über die Zeit, c) Qualitative Phasenzusammensetzung (XRD), e) Quantitative Phasenzusammensetzung /TGA)

Vorteil des hohen w/z-Werts hier ist die schnellere Erreichung eines vollständig carbonatisierten Zustands. Nach einer Woche konnte eine oberflächliche Entfärbung mittels Farbindikatorrest beobachtet werden. Diese

schritt in den nachfolgenden sieben Tagen weiter voran, zudem nahm die Färbung des Kerns graduell ab. Nach 14 d zeigte bereits der ca. 0,5 mm dicke Randbereich einen pH-Wert unter 8,2. Nach 21 Tagen betrug der entfärbte Bereich beidseitig etwa einen Millimeter und nach vier Wochen zeigte lediglich der Kern noch eine schwach rosa Färbung. Vollständig entfärbt war die Probe nach 35 Tagen.

Abbildung 36 c zeigt die mittels XRD bestimmte qualitative Änderung der Phasenzusammensetzung. Der Quarzpeak stammt von dem verwendeten Normensand und dominiert erwartungsgemäß. In der Ausgangsprobe („0“) ist neben Quarz und Portlandit auch Calcit vorhanden, die aus den Ausgangsstoffen CEM I und Normensand herrühren, aber auch eine geringe initiale Carbonatisierung kann nicht ausgeschlossen werden. Der mittels TGA ermittelte Wert liegt hier bei 7,8 M.-%, Tabelle 11. Für Calciumcarbonat und Portlandit wurden die Anteile über die Molmassen gemäß Abschnitt 3.4.7 berechnet. Bereits nach 7 Tagen nahm der Portlanditgehalt um 20 % ab, zudem bildete sich weiterhin Calcit und ab 14 Tagen auch Vaterit. Nach 35 d war immer noch Portlandit in der Probe vorhanden, die Calcitbildung hatte kontinuierlich zugenommen und auch die Menge an detektierbarem Vaterit war leicht gestiegen.

Da es sich bei den Proben bis zum Alter von 35 d stets um teilcarbonatisierte Proben handelt, ist die Betrachtung der Mörtelzylinder im nachfolgenden Abschnitt wichtig. Die TGA-Messungen zeigen die kontinuierliche Bildung von Calciumcarbonat, während eine Abnahme im Bereich der C-S-H-Phasen bereits nach der ersten Messung deutlich zu erkennen war. Der Anteil an Portlandit sank nach 14 d nicht mehr weiter, was darauf schließen lässt, dass ab diesem Zeitpunkt die Calcitbildung insbesondere auf die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen zurückgeführt werden kann.

Tabelle 11: Physikalische Eigenschaften der Mörtelscheiben M1_0,70 vor und nach natürlicher Carbonatisierung (35d) bei 0,05 Vol.-% CO₂ und 63±3 % RH.

M1_0,70		
	v. C.	n. C. 0,05
CaCO ₃ (TGA) [M.-%]	7,8	24,6
Ca(OH) ₂ (TGA) [M.-%]	10,7	6,6
Permeabilitätskoeffizient <i>k</i> [10 ⁻¹⁶ m ²]	0,009	0,32
Gesamtporosität über Dichte [Vol.-%]	35,4	24,6
Gesamtporosität MIP [Vol.-%]	30,3	24,1
Gelporen < 0,01 µm [Vol.-%]	3,4	1,8
Kapillarporen: 0,01 – 10 µm [Vol.-%]	26,0	21,5
Poren > 10 µm [Vol.-%]	0,9	0,8

Der Permeabilitätskoeffizient beträgt im Nullzustand – bedingt durch die lange Nachbehandlung – rund ein Fünftel des von Tauscher [80] gemessenen Werts nach siebentätiger Nachbehandlung. Infolge Carbonatisierung nimmt die Permeabilität um eine Zehnerpotenz ab. Die NMR-Messungen (Abb. 37 links) zeigen eine stetige Abnahme des Ausgangsfeuchtegehalts, was bei der konstanten Lagerung bei 63 ± 3 % RH und dem hohem w/z-Wert von 0,7 teilweise durch eine Änderung des Porengefüges und damit einen verringerten Gehalt der Ausgleichsfeuchte erklärt werden kann. Das bestätigen auch die Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie, Abb. 37 rechts und Tabelle 11. Die Gesamtporosität nimmt bis zum 28. Tag deutlich ab und steigt dann wieder leicht an. Der Anstieg kann im Bereich der Kapillarporen verzeichnet werden, was auf eine Mikrorissbildung hindeutet. Während die Referenzprobe vor Beginn der natürlichen Carbonatisierung einen deutlichen Maximalpeak bei einem Porendurchmesser von etwa 0,05 µm aufwies, verschob sich dieser nach 35 Tagen zu etwa 0,12 µm. Die hier gemessene Verschiebung zu größeren Porenradien steht im Gegensatz zu Messungen an Proben mit niedrigeren w/z-Werten, s. Kapitel 2, wobei es hier bedingt durch die

starke Änderung der Gesamtporosität durchweg zu einer Abnahme von Gel- und Mikrokapillarporen kam (s. Tabelle 11).

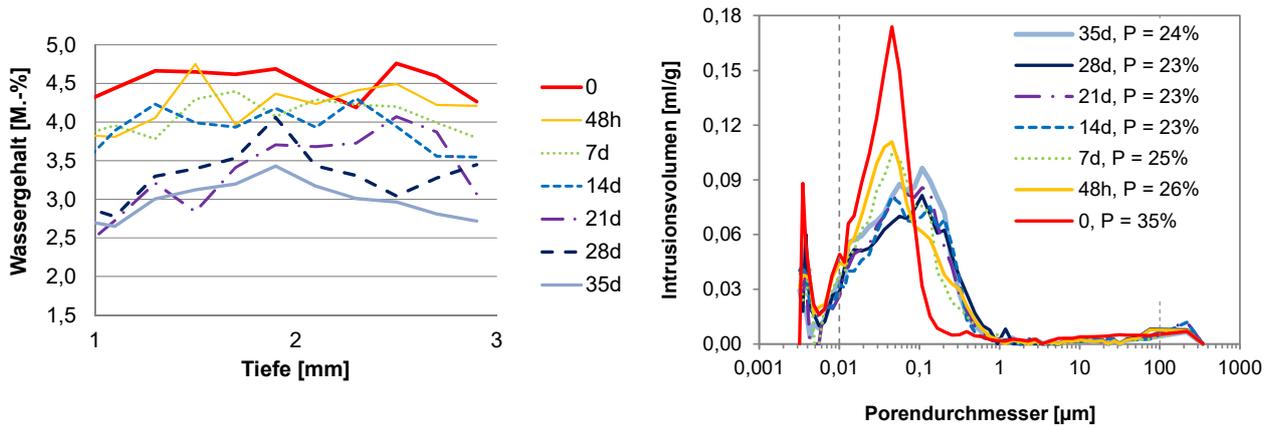


Abbildung 37: Mittels NMR bestimmter Wassergehalt (links) und Porengrößenverteilung (rechts) der natürlichen Carbonatisierung an Mörtelscheiben M1_0,70 bei $63\pm 3\%$ RH und $0,05$ Vol.-% CO_2

Der signifikante Abfall des Wassergehalts bestätigt insbesondere die deutliche Abnahme der Gelporen, die bei der hier verwendeten relativen Feuchte wassergefüllt sind. Nach 21 d ist der Abfall im gemessenen Wassergehalt am stärksten ausgeprägt, was gut mit den Carbonatisierungstiefen übereinstimmt, die erst nach 21 Tagen deutlich entfärbte Bereiche aufwiesen. Ab diesem Zeitpunkt carbonatisieren die C-S-H-Phasen verstärkt, was mit einem Anstieg der Gelporosität sowie einem leichten Anstieg des Wassergehalts in Verbindung gebracht werden kann, da durch die Bildung von hochporösem Silikagel freier werdendes Wasser zunächst den Porenraum füllt, bevor sich eine neue Gleichgewichtsfeuchte einstellt.

4.4 Mörtelzylinder

Langzeitversuche an RM1 und M3

Abbildung 38 zeigt zunächst den mittels Farbindikatortest bestimmten Verlauf der Carbonatisierung der Mörtelscheiben, bis diese vollständig carbonatisiert waren, und der Zylinder für eine Dauer von vier Jahren der Mischungen RM1 und M3. Die Streuung ist über die Standardabweichung für Stichproben (STABW.S in Excel) positiv und negativ an die jeweiligen Werte als Fehlerindikator eingezeichnet.

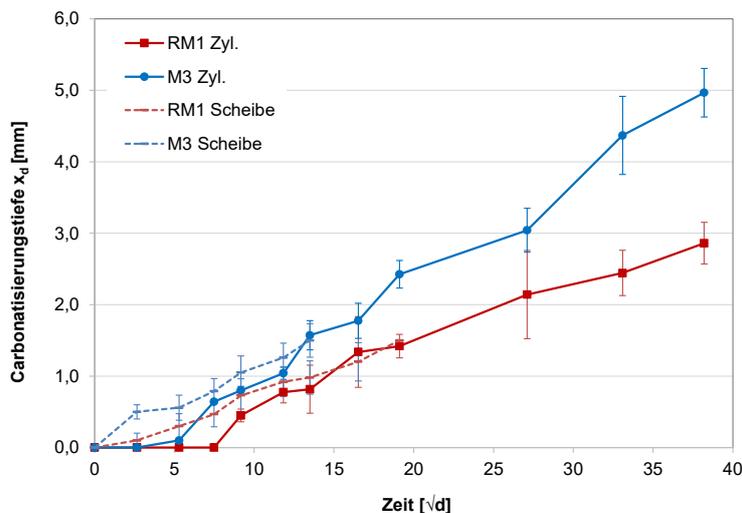


Abbildung 38: Verlauf der natürlichen Carbonatisierung der Mörtelscheiben (3mm Höhe) und -zylinder RM1 (CEM I; $w/z=0,50$) und M3 (CEM III, $w/z=0,50$)

Die natürliche Carbonatisierung der Mörtelscheiben RM1 und M3 verlief zunächst wesentlich schneller als die der Zylinder. Aufgrund der geringen Probenhöhe und der allseitigen Exposition können die Scheiben wesentlich schneller austrocknen, wodurch CO₂ wiederum schneller über Diffusion in die Mörtelscheiben eindringen kann. Der Unterschied der Rezepturen RM1 und M3 ist für die Zylinder deutlich stärker ausgeprägt als für die Scheiben. Eine mögliche Erklärung wäre, dass bei den Zylindern deutlich mehr Portlandit und weitere carbonatisierbare Phasen von hinten, also dem nicht carbonatisierten Teil der Probe nachgeliefert werden können, was die Carbonatisierung insbesondere anfangs verlangsamt. Um dies zu bestätigen, wurden vor sowie nach vierjähriger Carbonatisierung tiefengestaffelte Untersuchungen durch quantitative XRD-Messungen mittels ZnO als Standard durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse herzustellen, wurden die unterschiedlichen Anteile an Quarz, Mikroklin und Albit, die der Gesteinskörnung zugeordnet werden können, auf 67 M.-% bezogen und somit die Darstellung der für die Carbonatisierung relevanten Phasen „amorphe Bestandteile“ (im Wesentlichen C-S-H), Portlandit, Calcit und Vaterit auf 33 M.-% normiert. Diese sind beispielhaft für RM1 und M3 in Tabelle 12 dargestellt und zeigen, dass hinter der mittels Farbindikator test bestimmten Carbonatisierungsfront eine deutliche Abnahme an Portlandit, sowie Zunahme an Vaterit und Calcit stattgefunden hat, was durch die Literatur [152] bestätigt wird.

Tabelle 12: Ergebnisse der XRD-Messungen vor Carbonatisierung (v.C.), nicht carbonatisiert (o.C.), im teilcarbonatisierten Bereich (t.c.) sowie im carbonatisierten Randbereich (C.) der Mörtelzylinder RM1 und M3

	Amorphe Bestandteile	Portlandit	Calcit	Vaterit
	[M.-% bez. $\sum A, P, Cc, V = 33 \text{ M.-%}$]			
RM1 v.C. (Referenz)	25,1	6,3	1,5	0
RM1 o.C. (4 Jahre)	24,7	6,4	1,9	0
RM1 t.C. (4 Jahre)	22,8	4,5	4,7	1,0
RM1 C. (4 Jahre)	18,2	2,5	9,4	2,9
M3 v.C. (Referenz)	30,0	0,9	2,1	0
M3 o.C. (4 Jahre)	29,6	0,8	2,6	0
M3 t.C. (4 Jahre)	25,8	0,7	4,3	2,5
M3 C. (4 Jahre)	19,6	0	6,4	7,0

Der metastabile Vaterit wird mit der Zeit in stabiles Calcit umgewandelt [95], was mit einer leichten Volumenabnahme und damit einer Zunahme der gemessenen Porosität einhergeht. Wie in Kapitel 2 dargelegt, ist die Volumenänderung von C-S-H aufgrund der unterschiedlichen Stöchiometrie abhängig von der genauen Zusammensetzung der Ausgangsphasen und dem Wassergehalt des gebildeten Silikagels. Die Volumenänderungen wirken sich gemäß Lagerblad nicht auf die mechanischen Kennwerte der carbonatisierten Schicht, sondern massiv auf die Diffusionsgeschwindigkeit und das Porensystem aus [95]. Ohne Carbonatisierung kann infolge Trocknung (Lagerung bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und $63 \pm 3 \%$ RH) erwartungsgemäß keine signifikante Änderung im Phasenbestand festgestellt werden, während sich das Mikrogefüge signifikant ändert.

Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse der Porositätsuntersuchungen für nicht carbonatisierte und natürlich carbonatisierte Mörtelzylinder der Rezepturen RM1 und M3. Die Gesamtporositäten werden hier aufgrund der Streuungen mit einer Kommastelle angegeben. So lagen die Einzelwerte der 0-Werte von RM1 beispielsweise zwischen 16,6 und 19,8 Vol.-%. Die Gesamtporosität vom RM1 nimmt ohne Carbonatisierung deutlich ab und vergrößert sich, Abb. 39a. Diese Veränderung der Porenstruktur allein durch Trocknung wird in der Literatur bestätigt [139; 158; 227].

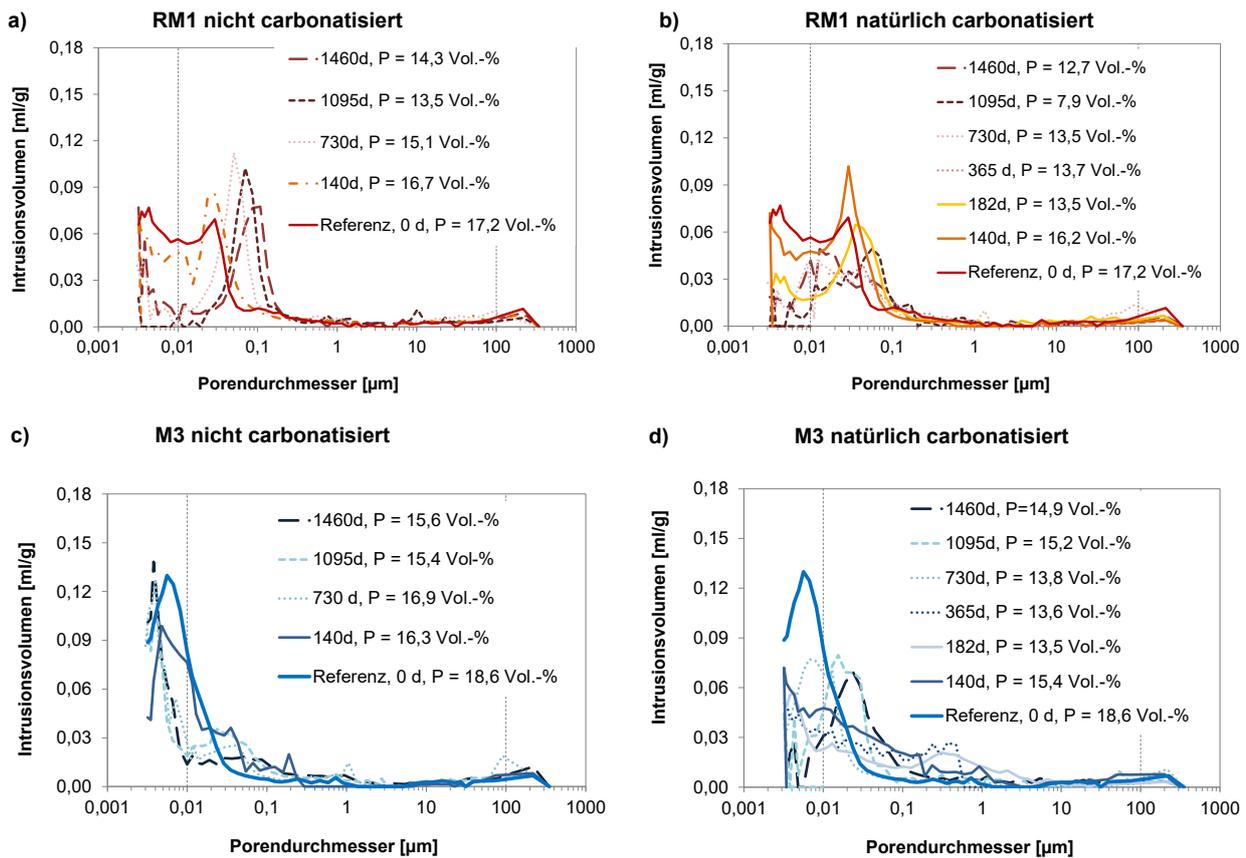


Abbildung 39: Mittels Quecksilberdruckporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung über einen Zeitraum von vier Jahren: a) Porengrößenverteilung des uncarbonatisierten mittleren Bereiches der Mörtelzylinder RM1; b) Porengrößenverteilung des carbonatisierten Randbereiches der Mörtelzylinder RM1; c) Porengrößenverteilung des uncarbonatisierten mittleren Bereiches der Mörtelzylinder M3; d) Porengrößenverteilung des carbonatisierten Randbereiches der Mörtelzylinder M3

Die natürliche Carbonatisierung der Mörtelzylinder RM1 zeigt bis zu einem Alter von 3 Jahren eine deutliche Abnahme von 17,2 auf 7,8 Vol.-%. Ab diesem Zeitpunkt (von 3 auf 4 Jahre) nimmt die Carbonatisierungsfrente nur um wenige mm zu, während die Gesamtporosität auf 13 Vol.-% ansteigt, wobei sie unter den Werten der uncarbonatisierten Referenzprobe mit 14,3 Vol.-% verbleibt. Das messbare Gelporengefüge verdichtet sich, während im Bereich der Mikrokapillaren eine Vergrößerung von einem Porenmaximum bei 0,03 µm hin zu 0,06 gemessen wird. Ohne Carbonatisierung konnte über die Zeit eine Abnahme der Gesamtporosität bei gleichzeitiger Verschiebung der Porenradien von 0,03 µm zu 0,1 µm bei RM1 gemessen werden. Dies wird von der Literatur für Zementsteine mit CEM I, CEM II und CEM III/A bestätigt [158].

Bei M3 wird ohne Carbonatisierung erwartungsgemäß eine Verfeinerung der Porosität als auch eine leichte Abnahme der Gesamtporosität von 18,6 auf 15,6 Vol.-% gemessen. Die Auswirkungen der Carbonatisierung auf das Porengefüge sind hier ebenfalls stark ausgeprägt. Die Gesamtporosität sinkt bereits nach 140 d von 18,6 auf 15,4 Vol.-%, sinkt zunächst weiter, bevor sie nach 2 Jahren wieder ansteigt und nach 4 Jahren einen Wert von 14,9 Vol.-% erreicht. Die Gelporosität sinkt, während auch hier eine deutliche Vergrößerung der Porosität festgestellt werden kann. So verschiebt sich der Maximalpeak von 0,0056 µm auf 0,024 µm, was durch Mikrorissbildung infolge Carbonatisierungsschwinden erklärt werden kann.

Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse der ¹H-NMR-Messungen der natürlich carbonatisierten Mörtelzylinder beispielhaft für RM1 über einen Zeitraum von vier Jahren. Die Proben weisen ab einem Jahr eine starke Austrocknung auf, was auf die Einstellung eines neuen Ausgleichfeuchtegehalts infolge eines veränderten Porensystems zurückzuführen ist.

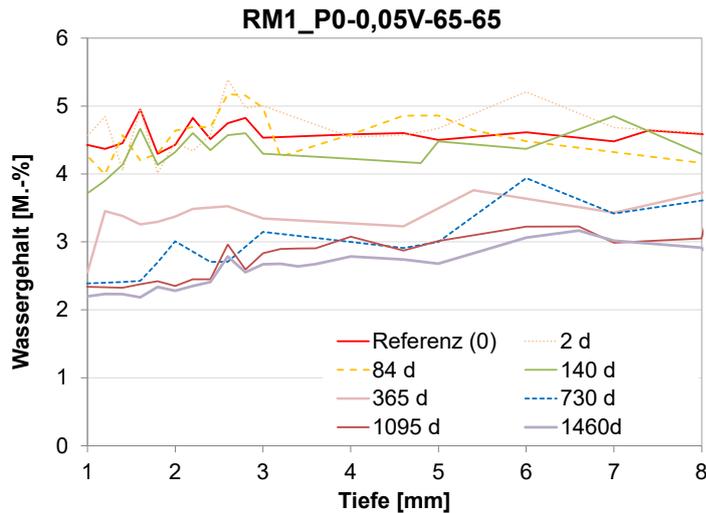


Abbildung 40: ¹H-NMR-Ergebnisse der natürlichen Carbonatisierung der Mörtelzylinder RM1

Die ersten 140 d schwanken die gemessenen Feuchtegehalte zwischen 4,2 und rund 5 M.-%, was – wie auch schon bei den Mörtelscheiben – unter dem direkt bei den Kalibriermessungen liegenden Wert von 6 M.-% liegt (Anhang D) und damit erklärt werden kann, dass die Proben für die Kalibriermessungen direkt aus der jeweils höheren relativen Feuchte in die nächst geringeren umgelagert wurden und dort jeweils für mehrere Wochen bis zur Massekonstanz verblieben. Die Proben hier wurden mehrere Monate bei $63 \pm 3 \%$ nahezu CO₂-frei vorkonditioniert, so dass sich das Porengefüge durch Trocknung insbesondere im Bereich der feinen Gelporen verändert hat, s. Abb. 39. Wie in Kapitel 2 dargelegt sind bei 65 % RH nur Poren bis zu einem Durchmesser von rund 2 nm mit Wasser gefüllt, die von der Quecksilberdruckporosimetrie nicht erfasst werden. In den größeren Poren befindet sich eine dünne Schicht adsorbiertes Wasser (Monolayer). Wie Tabelle 13 zeigt, nimmt der Gelporenbereich bis 10 nm von 6,7 Vol.-% auf 3,4 Vol.-% ab, was die Abnahme des Wassergehalts von rund 4,5 M.-% auf rund 2,5 M.-% erklärt. Zudem kommt es zur Ausbildung eines Gradienten im Randbereich, was mit der stärkeren Änderung der Gefügestruktur infolge Carbonatisierung erklärt werden kann.

Tabelle 13 gibt einen Überblick über weitere Ergebnisse vor und nach vierjähriger Carbonatisierung. Die Permeabilität nimmt im Randbereich zu, was einen Hinweis auf Carbonatisierungsschwinden darstellt. Das bestätigt sich insbesondere durch die XRD- und TGA-Messungen, die zeigen, dass der Anteil an C-S-H-Phasen abgenommen hat. Zudem zeigt der Mörtel mit Hüttensand (**M3**), der auch wesentlich tiefer carbonatisiert ist, einen wesentlich höheren Anstieg des Permeabilitätsmaßes.

Die Gesamtporosität, die über die Dichteverhältnisse bestimmt wurde, ist erwartungsgemäß höher als die mittels MIP bestimmte, wobei kein systematischer Zusammenhang erkennbar ist.

Calcit ist die stabile Modifikation von Calciumcarbonat und müsste sich daher bei ausreichend langer Carbonatisierung immer – entweder direkt aus den nicht carbonatisierten Zementsteinphasen oder über einen oder mehrere Zwischenschritte (amorphes Calciumcarbonat, Aragonit- und/oder Vaterit) bilden. In den Proben hier konnte selbst nach vierjähriger Carbonatisierung noch Vaterit gemessen werden. Aragonit konnte in keiner der Proben gefunden werden. Im carbonatisierten Randbereich kam es trotz des mittels Farbindikator abgeschlossenen Carbonatisierung mit zunehmender Zeit zu weiterer Gefügeveränderung. Dies zeigt sich sowohl am leichten Anstieg der Gesamtporosität als auch an der Abnahme des amorphen Anteils und Zunahme des Gehalts an Calciumcarbonat. Die spät einsetzende Vateritbildung (bei RM1 und M3 war der Vateritpeak nach 365 d sichtbar) gibt einen Hinweis darauf, dass – wie thermodynamische Berechnungen bestätigen [58; 132; 158] – erst Portlandit und schließlich C-S-H-Phasen reagieren. Nachfolgend wird unter Einbeziehung der Ergebnisse der Mörtelmischungen M2 und M4, die natürliche Carbonatisierung als Möglichkeit der Bestimmung des Carbonatisierungswiderstand diskutiert werden.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Mörtel RM1 (CEM I, W/Z = 0,50) und M3 (CEM II; w/z=0,50) nach vierjähriger natürlicher Carbonatisierung bei 20±2°C, 0,05±0,01 Vol.-% CO₂ und 63±3 % RH.

	RM1 v. C.	RM1 n. C. 0,05V, 4 Jahre	M3 v. C.	M3 n. C. 0,05V, 4 Jahre
Permeabilitätskoeffizient <i>k</i> [10 ⁻¹⁶ m ²]	0,0029	0,22	0,0011	1,68
Permeabilitätsmaß <i>M</i> [10 ⁻¹⁰ m ³ /s]	3,32	3,79	2,96	6,61
Gesamtporosität über Dichte [Vol.-%]	18,3	13,5	18,6	16,3
Gesamtporosität MIP [Vol.-%]	17,2	12,7	18,6	14,9
Poren < 0,01 µm [Vol.-%]	6,7	3,4	10,1	3,1
Kapillarporen: 0,01 – 10 µm [Vol.-%]	9,6	8,5	7,5	10,7
Poren > 10 µm [Vol.-%]	0,9	0,8	1,0	1,1
C-S-H* [Massenverlust]	6,6	3,9	6,4	3,2
CaCO ₃ (TGA) [M.-%]	3,1	17,8	3,7	18,0
Ca(OH) ₂ (TGA) [M.-%]	4,3	1,1	1,9	0
Amorphe Anteile (XRD)* [M.-%]	27,4	17,1	26,9	13,9
Ca(OH) ₂ (XRD) [M.-%]	6,2	0,9	0,7	0
Calcit (XRD) [M.-%]	2,1	7,5	2,5	5,5
Vaterit (XRD) [M.-%]	0	5,5	0	9,1

*Die Ergebnisse der XRD-Messungen wurden auf einen einheitlichen Anteil von 67 % Quarz und Feldspat (Albit und Mikroklin) bezogen.

Langzeitversuche an verschiedenen Zusammensetzungen

Abbildung 41 zeigt den Carbonatisierungsfortschritt über vier Jahre für die hier verwendeten Mörtelzusammensetzungen mit einem w/b-Wert von 0,50. Bei gleichem w/b-Wert carbonatisieren die Mörtel in der Reihenfolge:

RM1 (CEM I) < M2 (CEM II/B V-LL) < M4 (CEM I mit Flugasche) < M3 (CEM III/B)

Dies deckt sich weitestgehend mit der erwarteten Reihenfolge aus der Literatur (CEM I < CEM II/A < CEM II/B und CEM I mit Flugasche < CEM III/B) [12]. Die Mörtel M2 und M4_FA liegen sehr nah beieinander. Nach vierjähriger Exposition wurde für M2 mit 3,2 cm eine deutlich höhere Carbonatisierungstiefe gemessen als bei M4 mit 3,2 cm.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass die Ergebnisse stark streuen, was der insgesamt geringen Carbonatisierungstiefe und der im Vergleich zu standardisierten Betonprüfverfahren geringe Anzahl an Messpunkten geschuldet ist. So sinkt die Streuung mit steigender Carbonatisierungstiefe. Die Änderungen der Phasenzusammensetzung und Porenstruktur werden im Kontext verschiedener CO₂-Beaufschlagungen in Kapitel 5 diskutiert. Ergänzende Ergebnisse befinden sich im Anhang D. Die Abnahme der Gesamtporosität bei gleichzeitiger Vergrößerung des Porensystems konnte für alle untersuchten Mörtel bestätigt werden.

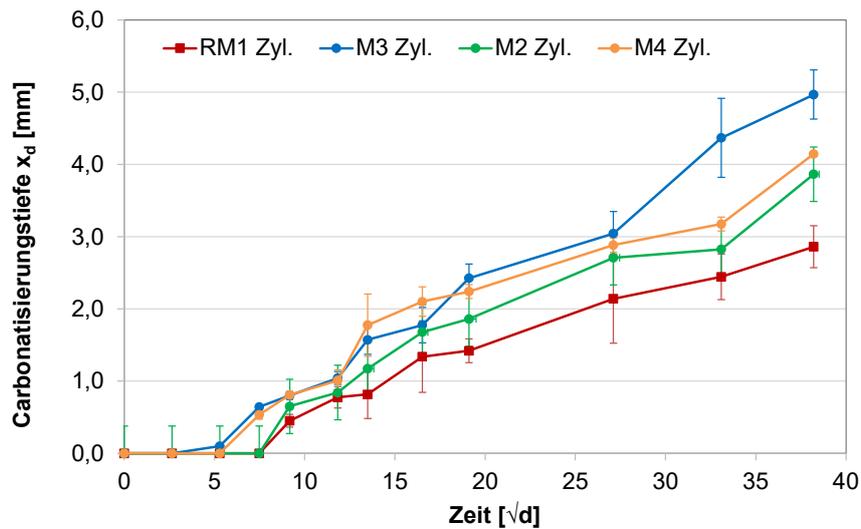


Abbildung 41: Carbonatisierungsfortschritt der Mörtelzylinder RM1, M2, M3, M4, bei $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, $63 \pm 3\%$ und $0,05 \pm 0,01$ Vol.-% CO_2 für eine Dauer von vier Jahren

In Tabelle 14 sind die berechneten Carbonatisierungskoeffizienten für verschiedene Zeitpunkte für RM1, M2, M3, M4, M1_0,4, M1_0,6; M3_0,4 und M3_0,6 Daten aus der Literatur gegenübergestellt. Die ermittelten Carbonatisierungskoeffizienten liegen deutlich unterhalb der Literaturdaten, was mit der verwendeten Probengeometrie, mit dem höheren Bindemittelgehalt sowie der außerordentlich langen Nachbehandlung der hier verwendeten Mörtel im Vergleich zu den in der Literatur verwendeten Betonprobekörpern erklärt werden kann. Hierbei ist anzumerken, dass die Literaturlauswertung von Hunkeler et al. [130] als auch Greve-Dierfeld [12] zeigte, dass der Bindemittelgehalt – unter der Voraussetzung einer guten Verarbeitbarkeit – keinen Einfluss auf die Carbonatisierungsrate besitzt. Auch der Einfluss der Nachbehandlung ist ab 28 d gering [48]. Die hier verwendete Probengeometrie bietet den Vorteil, dass ein eindimensionaler CO_2 -Transport bei kleinen und damit handlichen Proben gewährleistet wird. Eine mögliche Ursache könnte auch die Probengeometrie sein. Um dies zu verifizieren wurden Mörtelprismen von RM1, M3, M1_0,60 und M3_0,6 hergestellt, mindestens 56 d unter übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung nachbehandelt, für mindestens sechs Wochen mit intermittierender Zwischentrocknung bei 40°C vorkonditioniert (analog den Mörtelzylindern) und schließlich 140 d natürlich carbonatisiert. Der so ermittelte Carbonatisierungskoeffizient war bei durchweg höher als bei den Mörtelzylindern, Tabelle 14. Die hier gewählten zylinderförmigen Probekörper, sind seitlich abgedichtet, so dass ein praxisgerechter, eindimensionaler Transport von CO_2 und Wasser gewährleistet wird. Dadurch trocknen die Proben weniger langsam aus als vergleichbare Prismen, was die geringeren Carbonatisierungskoeffizienten erklären könnte.

Tabelle 14: Carbonatisierungskoeffizienten ermittelt unter natürlicher Carbonatisierung bei 0,05 Vol.-% CO₂ und 63 ± 3 % RH zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Vergleich zu Betonen ähnlicher Zusammensetzung aus eigenen Untersuchungen und der Literatur, s. [12; 44; 130; 131; 158; 188]

	RM1	M2	M3	M4	M1_0,6	M3_0,6
k _{NAC} , 84d	0,93	1,35	1,67	1,68	2,30	3,67
k _{NAC} , 140d	1,25	1,36	1,68	1,63	2,21	3,45
k _{NAC} , 365d	1,42	1,86	2,42	2,24	2,36	3,92
k _{NAC} , 730d	1,51	1,91	2,14	2,03	n.b.	n.b.
k _{NAC} , 1095d	1,41	1,63	2,52	1,83	n.b.	n.b.
k _{NAC} , 1460d	1,43	1,93	2,48	2,07	n.b.	n.b.
k_{NAC}, gewählt	1,44	1,83	2,39	2,04	2,36	3,92
k _{NAC} , Lit [12; 44; 45; 130]	2,0 – 3,2	3,0 – 5,1	3,7 - 4,6	2,2 – 3,9	2,0 – 5,8	5,4 – 6,4
k _{NAC} 140d, Prismen	2,0	n.b.	3,4	n.b.	3,3	5,8

n.b. nicht bestimmt

Der im Rahmen des RILEM TC CCC durchgeführte Ringversuch [73] zeigte, dass Betonproben im Mittel einen um den Faktor 1,18 höheren Carbonatisierungskoeffizient aufwiesen als prismenförmige Mörtelproben. Dies muss beim Vergleich der Literaturdaten ebenfalls berücksichtigt werden.

Greve-Dierfeld schlägt vor, den Carbonatisierungskoeffizienten nach 140d bzw. wenn mindestens eine Carbonatisierungstiefe von 2 mm festgestellt werden kann zu bestimmen [12]. Während nach 84 d der Carbonatisierungswiderstand unterschätzt wird, bestätigt sich hier, dass ein Untersuchungszeitraum von 140 d bei entsprechend hohen Carbonatisierungstiefen > 2 mm belastbare Ergebnisse liefert. So waren die Messergebnisse bei M1_0,6 und M3_06 mit rund 2,7 statt 2,9 und 4,6 statt 4,3 mm/Jahr^{0,5} vergleichbar, während die k_{NAC}-Werte nach 140 d bei den Mörteln mit w/b-Werten von 0,5 noch deutlich stiegen. Für die nachfolgenden Diskussionen wurde daher der Mittelwert aus den k_{NAC}-Werten ab 365 d gebildet. Dieser ist als „gewählt“ in Tabelle 14 dargestellt.

In der Literatur wird immer wieder vorgeschlagen, die Druckfestigkeit als Indikator für den Carbonatisierungswiderstand zu verwenden [62; 228]. Aufgrund der starken Abhängigkeit von der Carbonatisierung und der Phasenzusammensetzung besteht keine Korrelation zu rein physikalischen Parametern, wie Abbildung 42 links exemplarisch für die 28 d-Druckfestigkeit zeigt.

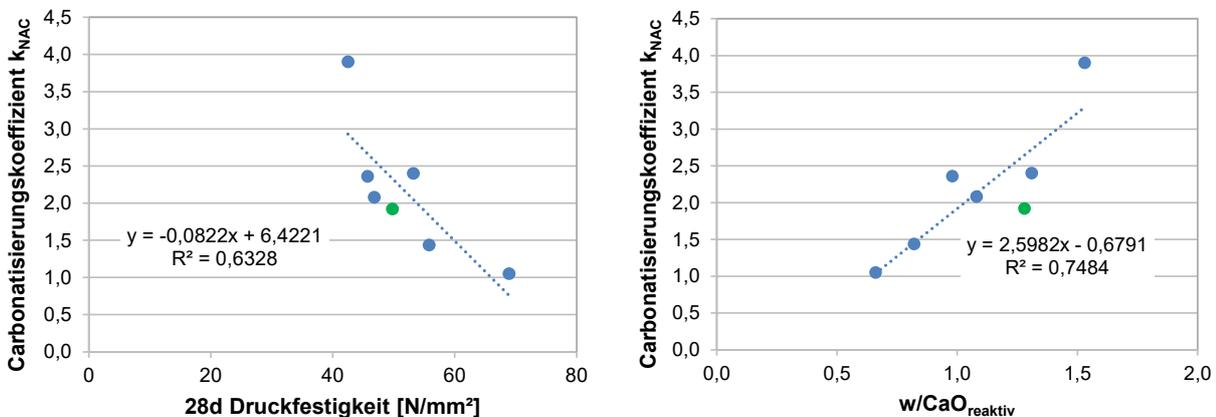


Abbildung 42: Links: Korrelation der 28d-Druckfestigkeit und des Carbonatisierungskoeffizientens, ausgedrückt als $k_{NAC,MW, >365d}$, rechts: Korrelation von $w/CaO_{reaktiv}$ und des Carbonatisierungskoeffizienten $k_{NAC,MW, >365d}$

Hierbei ist anzumerken, dass die Datenbasis für eine Korrelation sehr gering ist. Allerdings zeigten auch Leemann et al., dass eine Korrelation zwischen Druckfestigkeit und Carbonatisierungskoeffizienten nur für Materialien mit gleichem Bindemittel besteht und nicht für Mörtel und Betone mit verschiedenen Bindemitteln [140]. Abbildung 42 rechts zeigt die Korrelation zwischen dem natürlichen Carbonatisierungskoeffizienten und $w/\text{CaO}_{\text{reaktiv}}$. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,75 besteht keine zufriedenstellende Korrelation. Hier kommt es bedingt durch das Rausrechnen des Kalksteinmehlgehalts bei der grün markierten Mischung M2 zu einer deutlichen Abweichung. So wäre das Bestimmtheitsmaß ohne M2 bei 0,94 und damit durchaus zufriedenstellend. Der Einfluss von Kalksteinmehl wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Lollini et al. [206] konnten bei einem Kalksteinmehlanteil von 15 % keinen makroskopischen Einfluss auf das Carbonatisierungsverhalten feststellen. Steiner [31] zeigte in ihren Untersuchungen, dass eine Erhöhung des Kalksteinmehlgehalts bei Zementsteinen die Rissbildung infolge Carbonatisierungsschwinden verringert und zu einer gleichmäßigeren Carbonatisierungsfront führen kann. Phung et al. [43] stellten an Zementsteinen mit 10 % Kalksteinmehlaustausch eine höhere CO_2 -Aufnahme als bei der Vergleichsmischung aus reinem OPC fest und nannten die bevorzugte Carbonatisierung auf Kalksteinmehlparkeln und weniger auf Portlandit und den C-S-H-Phasen als Ursache. Hier kann ein geringerer Carbonatisierungsfortschritt festgestellt werden, als vom $w/\text{CaO}_{\text{reaktiv}}$ -Wert zu erwarten gewesen wäre. Folglich kann der Wert zwar einen Hinweis auf das erwartete Carbonatisierungsverhalten geben, eine Performance-Prüfung, die die tatsächliche Leistungsfähigkeit einer Mörtel- oder Betonrezeptur bestimmt, kann der Wert aber nicht ersetzen.

4.5 Fazit

Ziel dieses Kapitel war es die eingangs gestellte Frage

„Wie verändert sich das Porengefüge, der Feuchtegehalt in der Randzone und die Phasen bei einer natürlichen Carbonatisierung?“

zu beantworten. Aus den Untersuchungen in diesem Kapitel unter Berücksichtigung der bestehenden Literatur können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Die natürliche Carbonatisierung ist diffusionsgesteuert. Sowohl bei Systemen mit reinem Portlandzement als auch mit SCMs konnte eine Abnahme der Gesamtporosität beobachtet werden. Hierbei nimmt die Porosität zunächst deutlich ab, bevor sie wieder leicht ansteigt. Bei Systemen mit latent-hydraulischen und puzzolalanischen SCMs trat zudem eine Vergrößerung des Porengefüges auf, die auch bei reinem Portlandzement, wenn auch hier weniger ausgeprägt, beobachtet wurde.
- Die lange Lagerung bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und $63 \pm 3\%$ relativer Feuchte führte dazu, dass die Proben aus dem mittleren, nicht carbonatisierten Bereich infolge Selbstaustrocknung an Gesamtporosität abnehmen. Zudem kommt es bei allen Proben infolge Trocknung zu einer Vergrößerung des Porengefüges, auf die bereits Soja et al. hinwiesen [158; 229]. Die Veränderungen im Randbereich durch Carbonatisierung sind jedoch wesentlich stärker.
- Messungen an Zementsteinpulvern zeigten eine deutlich stärkere Decalcifizierung der C-S-H-Phasen als bisher in der Literatur festgestellt. Dies kann durch die längere CO_2 -Beaufschlagung bei gleichzeitig reduzierter Probengeometrie erklärt werden.
- Portlandit und C-S-H carbonatisieren simultan, wobei die Portlanditcarbonatisierung anfangs dominiert. Die TGA-Messungen an Mörtelproben zeigen die kontinuierliche Abnahme an C-S-H-Phasen, die bedingt durch ihre röntgenamorphe Struktur in der qualitativen XRD nicht messbar sind. Als Hauptphase bildet sich Calcit, wobei auch Vaterit mit fortschreitender Carbonatisierung in der XRD sichtbar wird.
- Bei der hier verwendeten moderaten relativen Feuchte von $63 \pm 3\%$ erfolgte die Stabilisierung von CaCO_3 aus C-S-H über die Zwischenstufe Vaterit.
- Die Untersuchungen an Mörtelscheiben bestätigen die Ergebnisse an Zementsteinpulvern. Der Vergleich von Proben aus Zylindern und Scheiben (3 mm Höhe) zeigte, dass bei längeren Probenkörpern, wie sie in

der Praxis vorliegen, auch Phasen aus dem Probeninneren nachgelöst werden, was die Carbonatisierungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Scheiben verlangsamt.

- Alle Proben trocknen mit der Zeit weiter aus, was durch die Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte infolge geänderter Porosität bedingt wird.
- Trotz der Abnahme der Gesamtporosität nahmen sowohl das kapillare Saugen als auch der Permeabilitätskoeffizienten zu, was auf das Carbonatisierungsschwinden im Randbereich zurückgeführt wurde.
- Die mittels XRD und TGA gewonnenen Ergebnisse unterscheiden sich voneinander. Beide Messmethoden bestätigen, dass in Systemen mit CEM I auch nach vollständiger Carbonatisierung noch Reste an Portlandit verbleiben, was Galan et al. durch ein Zuwachsen der Portlanditkristalle mit Carbonatisierungsprodukten erklären [102].
- Die Zylinderproben zeigten auch im carbonatisierten Randbereich nach mehreren Jahren noch eine Abnahme des C-S-H*-Gehalts und eine leichte Zunahme der Porosität, was die langsame Carbonatisierung der C-S-H-Phasen bestätigt.

Unter der hier vorhandenen langen Nachbehandlung und unter Ausnahme von M2 mit CEM II/V-LL, korrelierte der $w/\text{CaO}_{\text{reaktiv}}$ -Wert gut mit dem Carbonatisierungskoeffizienten. Effekte, die sich durch eine kurze Nachbehandlung, ungenügende Ausführungsqualität oder hohe Luftgehalte ergeben, können nur in einem direkten Prüfverfahren bestimmt werden. Zuverlässige Korrelationen sind weder zwischen Carbonatisierungskoeffizient und Druckfestigkeitsentwicklung, Permeabilität noch anderen physikalischer Parameter vorhanden oder können vorhanden sein, da die Carbonatisierung stark von den tatsächlichen Feuchtebedingungen als auch dem chemischen Phasenbestand abhängig ist. Nur durch Berücksichtigung dieser drei Parameter kann eine belastbare Prognose der Carbonatisierungsgeschwindigkeit erfolgen. Ziel des nachfolgenden Kapitels ist daher die Analyse von verschiedenen Möglichkeiten, die Carbonatisierung direkt und effizient zu beschleunigen, ohne dabei einen unrealistischen Angriff auf zementgebundene Werkstoffe auszuüben.

5 Ergebnisse zur beschleunigten Carbonatisierung

5.1 Übersicht

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wird die Verwendung erhöhter CO₂-Konzentrationen im Rahmen von Schnellprüfverfahren kritisch diskutiert. So bleibt die tatsächlich gemessene Beschleunigung hinter der theoretischen zurück, was zur Einführung von Übertragungsparametern für unterschiedliche CO₂-Konzentrationen geführt hat. Dieses Kapitel soll folgende Fragen klären:

- Führt eine Erhöhung der CO₂-Konzentration zu einer stärkeren Polymerisation der C-S-H-Phasen als unter natürlichen Bedingungen?
- Können die natürlich ablaufenden Prozesse zeittraffend mit beschleunigten CO₂-Konzentrationen abgebildet werden und wenn ja, bis zu welcher Konzentration im Bereich zwischen 1 und 10 Vol.-%? (Bisherige Untersuchungen geben 3 Vol.-% als Grenze an [114], während andere bereits ab 1 Vol.-% signifikante Änderungen festgestellt haben [67].)
- Die Diffusion wird durch Konzentrationsunterschiede gesteuert und bewirkt damit nicht nur eine schnellere Diffusion von CO₂ in die Probe, sondern auch eine schnellere einsetzende Reaktion und damit auch schnellere Veränderung des Porensystems in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung des Bindemittels. Kann bedingt durch die schnellere Veränderung des Porensystems eine faire Beurteilung von zementgebundenen Materialien mit SCMs bei höheren CO₂-Konzentrationen erfolgen?
- Welche Rolle spielt die Freisetzung von chemisch gebundenem Wasser bei der Übertragbarkeit von Versuchen unter natürlichen und unter beschleunigten Bedingungen?
- Wie wirkt sich die Erhöhung von CO₂-Drücken auf Phasenbildung und Porengefüge aus?

Um diese Fragen zu beantworten, werden nachfolgend ausgewählte Ergebnisse unter Einbeziehung studentischer Arbeiten [224; 230–232] vorgestellt. Hierzu wird zunächst die Erhöhung der CO₂-Konzentration und die Wirkung erhöhter Gasdrücke dargelegt und im Kontext der bestehenden Erkenntnisse (Kapitel 2 und 4) diskutiert, bevor schließlich besonders auf die Rolle von Ausgangsfeuchtgehalt und Feuchtigkeit während der beschleunigten Carbonatisierung eingegangen wird.

Vor den jeweiligen Messungen wurde der Nullwert der Carbonatisierungstiefe bestimmt. Eine initiale Carbonatisierung vor der beschleunigten CO₂-Beaufschlagung wird im Folgenden als negativer Wert angegeben und trat bei der Vorlagerung bei 35 % RH auf.

Bei den Mörtelscheiben (Abschnitt 5.2.2) als auch den Mörtelzylindern (Abschnitt 5.2.3) der Zusammensetzung RM1 trat neben einer transparenten teilweise auch eine hellrosane Färbung des Phenolphthaleinindikators auf, Abbildung 43. Vergleiche mit dem früher umschlagenden 0,1% igen Thymolphthaleinindikator zeigten, dass es sich dabei um teilcarbonatisierte Bereiche mit einem pH-Wert zwischen 9,3 – 10,5 handelt, da der hellrosane Bereich mit dem Thymolphthaleinindikator vollständig umschlug, Abbildung 44. Die Dicke des teilcarbonatisierten Bereichs nahm mit fortschreitender Carbonatisierung ab.



Abbildung 43: Visuelle Darstellung unscharfer Carbonatisierungstiefen (hier: Proben RM1 P0_2V_35VK_50)



Abbildung 44: Visuelle Darstellung der Farbumschlagsgrenze von je zwei gleichen Mörtelzylindern besprüht mit 0,1-prozentigen Thymolphthaleinlösung (Umschlag violett-blau zu transparent zwischen pH-Wert 9,3 und 10,5) und 1-prozentige Phenolphthaleinlösung (Umschlag Magenta zu transparent zwischen pH-Wert 8,2-9,8)

5.2 Carbonatisierung bei erhöhten CO₂-Konzentrationen bis 10 Vol.-%

5.2.1 Zementsteinpulver

Um den Einfluss erhöhter CO₂-Konzentrationen auf den Phasenbestand zu bestimmen, wurden Zementsteinscheiben mit w/z-Wert 0,50 und CEM I (ZS1) sowie CEM III/B (ZS3) zu Pulver gemahlen (vgl. Kapitel 3). Nach nahezu CO₂-freier Vorkonditionierung bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und $63 \pm 3\%$ RH wurden die Pulverproben natürlicher sowie erhöhten CO₂-Konzentrationen von 1, 2, 4 und 10 Vol.-% CO₂ ausgesetzt und mittels Farbindikatortest, ²⁹Si-NMR Spektroskopie, Stickstoffadsorption, TGA sowie XRD untersucht. Die Konzentrationen wurden gewählt, da sich CO₂-Konzentrationen über 20 % nicht zur Vorhersage der natürlichen Carbonatisierung zementgebundener Materialien eignen [202]. Dies zeigten auch Untersuchungen Cui et al. [151] die bei Konzentrationen ≥ 20 Vol.-% CO₂ keine weitere Beschleunigung der Carbonatisierung feststellten und dies auf unterschiedliche Transportmechanismen zurückführten. Eine solch hohe Konzentration kann bei Menschen zudem tödlich sein, so dass unter Berücksichtigung des Arbeitsschutzes und um insbesondere an die Veröffentlichung von Castellote et al. [114] anzuknüpfen, eine maximale Konzentration von 10 Vol.-% gewählt wurde. Hier nennen die Autoren 3 Vol.-% als Grenzkonzentrationen, bei der noch zur natürlichen Carbonatisierung ähnliche Reaktionsprodukte entstehen, wobei 1, 2 und 4 Vol.-% nicht untersucht wurden, so dass eben diese Konzentrationen neben der natürlichen Carbonatisierung hier ausgewählt wurden. Wie in Kapitel 2 dargelegt, carbonatisierten Castellote et al. [114] Zementsteine unter beschleunigten Bedingungen (3, 10 und 100 Vol.-%) unabhängig von der CO₂-Beaufschlagung für gleiche Zeitdauern und erzeugten so unterschiedliche Angriffsstärken. Dabei kann auch nach vollständigem Farbumschlag sowie nach Erreichen einer Massekonstanz die Carbonatisierung weiter fortschreiten. Folglich besteht die Möglichkeit, dass in Castellote et al. [114] eine stärkere Polymerisation der C-S-H-Phasen durch die identisch lange Exposition bei hohen Konzentrationen begünstigt wurde. Um daher hier einen möglichst einheitlichen Carbonatisierungszustand mit verschiedenen CO₂-Konzentrationen zu erreichen, wurde als Abbruchkriterium ein Farbumschlag des Phenolphthalein-basierten Indikator von Magenta zu farblos, also ein pH-Wert $< 8,2$ gewählt. Dies wurde bei den natürlich carbonatisierten CEM I-Zementsteinpulvern nach 42 d und bei der Probe, die mit 1 Vol.-% CO₂ beaufschlagt wurde, nach 153 h Stunden (6,4 d) erreicht. Bei 2 Vol.-% CO₂ wurde das Abbruchkriterium nach 122 h Beaufschlagung erreicht. Die 4 und 10 %-Versuche wurden chronologisch nacheinander durchgeführt. Trotz der höheren CO₂-Konzentrationen reduzierte sich die Basizität des 4 und 10 %-Probenmaterials innerhalb von 122 h (5,1 d) aber nicht auf einen pH-Wert von 8,2, weshalb die Versuche hier aus Gründen der Vergleichbarkeit nach 122 h beendet wurden. Zu beachten ist, dass es bei den Versuchen bei 2 Vol.-% zu einem Ausfall der automatischen Steuerung der Luftfeuchterege lung kam und hier im Mittel eine relative Feuchte von 74,5 % vorherrschte, da trotz Lagerung über entsprechender Lösung die relative Feuchte nachts anstieg.

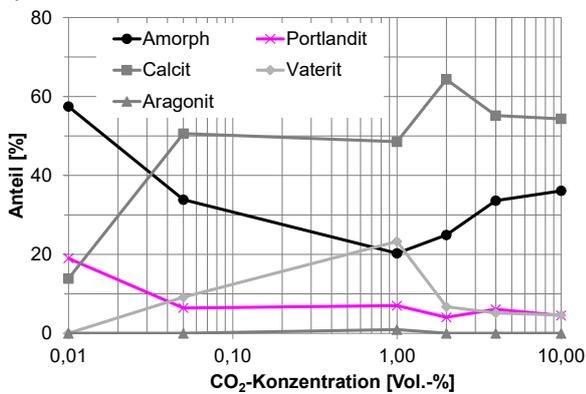
Die Proben mit CEM III/B (ZS3) erreichten das Abbruchkriterium erwartungsgemäß wesentlich schneller als die CEM I-Proben (ZS1), s. Tabelle 15. Auch erreichten die ZS3-Pulver nach unterschiedlich langer Dauer das Abbruchkriterium. Die Massenzunahme war bei beiden Zementsteinpulvern bei den Proben, die beschleunigten CO₂-Konzentrationen ausgesetzt waren, deutlich höher als die der natürlich carbonatisierten, was einerseits eine verstärkte Phasenumwandlung impliziert. (Galan et al. [233] zeigten eine lineare Abhängigkeit von der Gewichtszunahme und der CO₂-Aufnahme für 0,5 und 100 % CO₂-Atmosphären über 53 % RH.) Andererseits deutet es auch darauf hin, dass sich bedingt durch die kürzere Versuchszeit und die beschleunigte Reaktion mehr Wasser in den Proben befinden könnte, was bei natürlichen Bedingungen durch Diffusion evtl. schon sublimiert sein könnte. Die Massenzunahme war bei Proben mit CEM I wesentlich stärker ausgeprägt als bei Proben mit CEM III, Tabelle 15. Dies kann auf die stärkere Portlanditcarbonatisierung zurückgeführt werden, Abb. 45 a - d. ZS3 besitzt im Ausgangsgefüge kaum Portlandit (je nach Messmethode 0,5 bzw. 2,6 M.-% s. Tabelle 10, während der Anteil an Portlandit bei ZS1 von knapp 20 M.-% auf unter 7 M.-% sank.

Tabelle 15: Dauer der CO₂-Exposition und Massenänderung der Zementsteinpulverproben mit CEM I (ZS1) und CEM III (ZS3) bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen

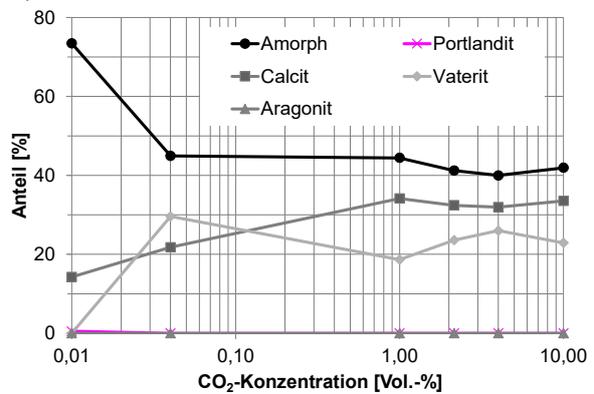
Vol.-% CO ₂	ZS1(p)		ZS3(p)	
	Dauer [h]	Δm [M.-%]	Dauer [h]	Δm [M.-%]
0,05	3676	+ 11,5	237	+ 3,5
1	1008	+ 19,9	67	+ 9,3
2	122	+ 18,2	51	+ 8,3
4	122*	+ 15,5	48	+ 10,1
10	122*	+ 14,7	25	+ 10,4

* Nach Besprühen mit Phenolphthalein waren die Proben noch leicht rosa

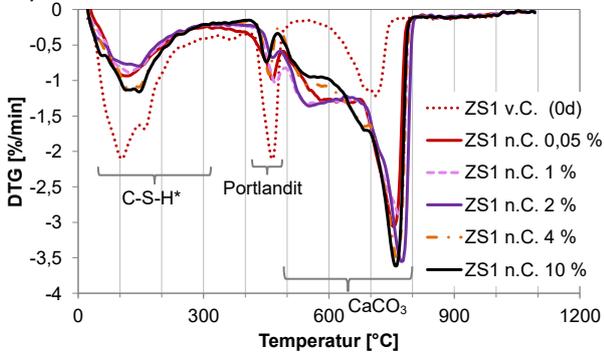
a) Phasenverlauf ZS1



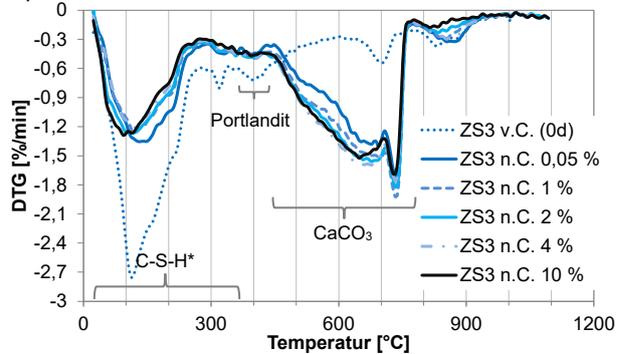
b) Phasenverlauf ZS3



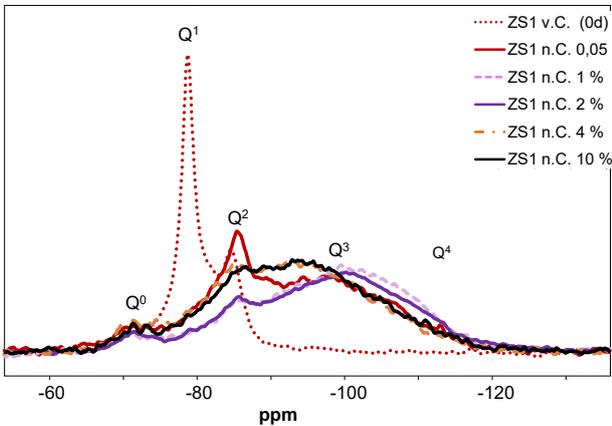
c) DTG-Kurven ZS1



d) DTG-Kurven ZS3



e) NMR-Spektrogramm ZS1



f) NMR-Spektrogramm ZS3

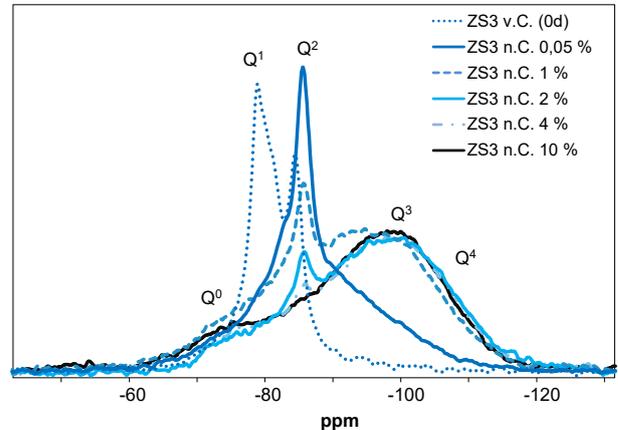


Abbildung 45: Ergebnisse der XRD (a und b), TGA (c und d) und ²⁹Si-NMR (e und f) nach Beaufschlagung bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen der Zementsteinpulver ZS1 (links) und ZS3 (rechts)

Abb. 45 a zeigt für ZS1 ein Maximum an Calcitbildung und Portlanditauflösung bei 2 Vol.-%, was mit dem erhöhten Feuchtegehalt bei der 2 Vol.-%-Lagerung erklärt werden kann. Bei ZS3 bildet sich bei der natürlichen Carbonatisierung mehr metastabiles Vaterit, während bei erhöhten CO₂-Konzentrationen keine wesentlichen Änderungen im Phasenbestand mittels TGA festgestellt werden können. Die Ableitungen der Thermogravimetriekurven in Abb. 45 Mitte zeigt, dass die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen beim ZS3 bei erhöhten CO₂-Gehalten stärker ausgeprägt war, während beim ZS1 keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Beim ZS1 zeigten die XRD-Messungen die stärkste Vateritbildung bei 1 Vol.-%, was in den TGA-Kurven der Schulterausbildung zwischen 460 und 680°C entspricht. Thiery et al. [152] ordnen diesen Temperaturbereich sowohl dem amorphen Calcit als auch den metastabilen Phasen Aragonit und Vaterit zu. Aragonit wurde nur in Mengen <1 M.-% bei ZS1 n.C. 1 Vol.-% gefunden, wobei das metastabile Aragonit auch bedingt durch die Probenvorbereitung evtl. nicht detektierbar war. Zudem bildet sich Aragonit gemäß den Ausführungen in Kapitel 2 bevorzugt bei höheren Temperaturen. Die Vateritbildung bei den hier gewählten Temperaturen von 20 ± 2°C war erwartungsgemäß. Bei 4 und 10 Vol.-% war der Schultereffekt weniger stark ausgeprägt was auf eine Umsetzung von Vaterit in Calcit hindeutet und durch die Zunahme im Temperaturbereich zwischen 680 und 810°C bestätigt wird. Die CaCO₃-Bildung ist mit Ausnahme von ZS1 n. C. 10 Vol.-% bei der natürlichen Carbonatisierung geringer, was auch auf den ZS3 zutrifft (Abb. 45 und Tabelle 16).

Die ²⁹Si-NMR-Messungen bestätigen bei höheren Konzentrationen die stärkere Decalcifizierung von C-S-H, die bereits in der Literatur beschrieben wird, s. Kap. 2. In beiden Proben ist zu Beginn ein schwaches Q⁰-Signal detektierbar, das bei ZS1 stärker ausgeprägt ist. Die C-S-H-Phasen können den Q¹ und Q²-Signalen zugeordnet werden, wobei Q² einem geringeren Ca/Si-Verhältnis der Ausgangsphase entspricht und hier die beiden Zementarten plausibel unterscheidet, da sich bei Hüttensand C-S-H-Phasen mit geringeren Ca/Si-Verhältnissen bilden, vgl. Kapitel 2. Die Resonanzen von Q³ und Q⁴ können den zunehmend polymerisierten C-S-H-Phasen und dessen Zersetzungsprodukten zugeordnet werden [114]. Wie in Kapitel 4 dargelegt kommt es infolge natürlicher Carbonatisierung zu einer deutlichen Verschiebung von Q¹ zu Q² und Q³, während vollständig amorphes Silikagel nicht gebildet wird. Mit zunehmendem CO₂-Gehalt wird nun auch der Q⁴-Peak detektierbar. Bei 4 und 10 Vol.-% CO₂ kann keine stärkere Bildung von Ca-modifiziertem Silikagel beobachtet werden. Lediglich bei ZS3 nimmt hier der Q²-Peak stärker ab als bei Konzentrationen ≤ 2 Vol.-%. Aus den chemischen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass bei Erhöhung der CO₂-Konzentration eine stärkere Polymerisation der C-S-H-Phasen stattfindet, wobei zwischen 1 und 10 Vol.-% nur minimale Unterschiede festgestellt werden können, die letztendlich auf unterschiedliche Feuchteverhältnisse der Proben zurückgeführt werden können. Im Gegensatz dazu verändert sich das Mikrogefüge deutlich in Abhängigkeit der CO₂-Konzentration.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Gesamtmenge an Ca(OH)₂ und CaCO₃ mittels XRD und TGA an den Zementsteinpulvern ZS1 (CEM I, w/z = 0,5) und ZS 3 (CEM III/B; w/z= 0,5) vor und nach natürlicher Carbonatisierung bei 0,05 Vol.-% CO₂ und 63 ± 3 % RH.

	ZS1 n. C. 0,05	ZS1 n. C. 1	ZS1 n. C. 2	ZS1 n. C. 4	ZS1 n. C. 10	ZS3 n. C. 0,05	ZS3 n. C. 1	ZS3 n. C. 2	ZS3 n. C. 4	ZS3 n. C. 10
Gesamtmenge Ca(OH) ₂ mittels XRD	6,4	7,0	4,1	6,1	4,5	0	0	0	0	0
Gesamtmenge Ca(OH) ₂ mittels TGA	13,3	13,5	10,0	9,0	8,9	0,7	1,1	1,5	1,5	1,5
Gesamtmenge CaCO ₃ mittels XRD	59,7	72,7	71,0	60,3	59,0	51,4	52,8	56,0	58,0	56,5
Gesamtmenge CaCO ₃ mittels TGA	45,8	47,5	51,4	49,4	48,4	39,0	43,1	43,5	45,6	42,0

Abbildung 46 zeigt die Ergebnisse der Stickstoffadsorption mit der durchschnittlichen Porengröße auf der Abszisse und dem kumulativen Porenvolumen auf der Ordinate der ZS3-Pulverprobe. Die Mikrokapillarporosität zwischen 0,03 und 0,05 µm nimmt ab, wobei die Abnahme von der CO₂-Konzentration abhängt und mit steigender Konzentration bis 2 Vol.-% ansteigt. Danach sind keine Unterschiede erkennbar. Gleichzeitig nimmt die Gelporosität mit Poren kleiner 0,01 µm mit zunehmender CO₂-Konzentration deutlich zu. Die Abnahme der Mesokapillarporosität zwischen 0,1 und 0,15 µm infolge Carbonatisierung ist dagegen unabhängig von der beaufschlagten CO₂-Konzentration. Die Zunahme der Gelporosität stimmt mit der Zunahme der BET-Oberfläche überein, die für 10 Vol.-% am größten war, Tabelle 17. Nach Phung et al. [43] führt die Carbonatisierung von C-S-H zu einer höheren Porosität, so dass C-S-H für Stickstoff besser zugänglich wird.

Tabelle 17: BET-Oberflächen der Zementsteinpulverproben mit CEM III (ZS3) nach Lagerung bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen bis zu einem pH-Wert < 8,2

	ZS3 n.C. 0,05V	ZS3 n.C. 1V	ZS3 n.C. 2V	ZS3 n.C. 4V	ZS3 n.C. 10V
BET-Oberfläche [m ² /g]	51,3	64,0	54,0	75,2	105,7

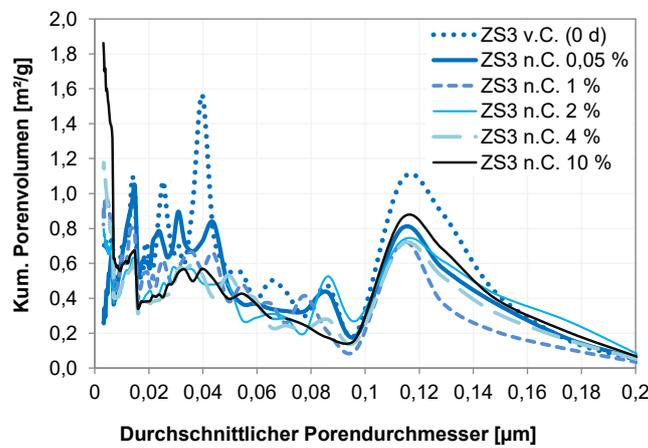
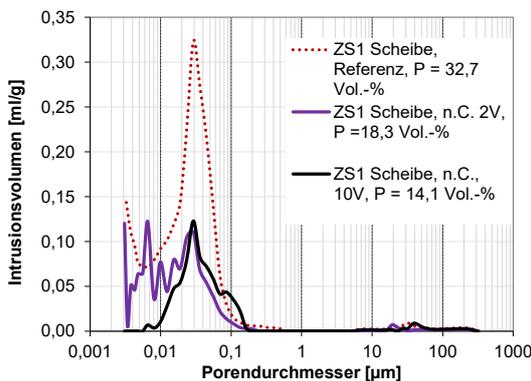


Abbildung 46: Ergebnisse der Stickstoffadsorption bestimmt an ZS 3 vor Carbonatisierung (v.C.) als auch nach erfolgtem Farbumschlag (n.C.) bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen

a) Porengrößenverteilung ZS1



b) Porengrößenverteilung ZS3

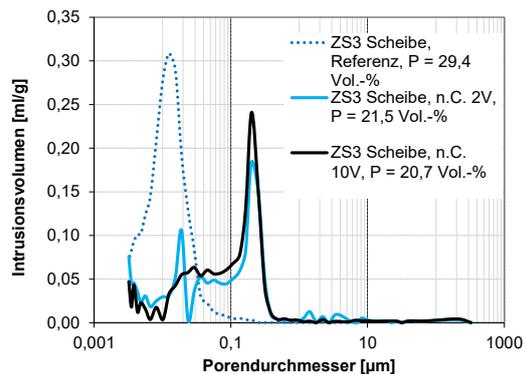


Abbildung 47: Porengrößenverteilung von Zementsteinscheiben vor (Referenz) als auch nach Carbonatisierung bei 2 und 10 Vol.-% CO₂: a) ZS1-Scheiben und b) ZS3-Scheiben [224]

Rumplmayr [224] carbonatisierte in seiner Masterarbeit 3 mm hohe Zementsteinscheiben der Zusammensetzung ZS1 und ZS3 bei 2 und 10 Vol.-% (20 ± 2°C, 63 ± 3 % RH) bis diese beim Besprühen mit Phenolphthaleinlösung keinen Farbumschlag mehr anzeigten. Dies erreichten die ZS1-Scheiben nach 126 h bei 10 Vol.-%

und 193 h bei 2 Vol.-%. Mit 265 h bei 2 Vol.-% und 103 h bei 10 Vol.-% carbonatisierten die ZS3-Scheiben nur bei 10 Vol.-% schneller. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der MIP-Messungen nach Carbonatisierung.

Die in Kapitel 2 beschriebenen bindemittelabhängigen Auswirkungen der Carbonatisierung auf das Porengefüge spiegeln sich hier genau wider. Bei den ZS1-Scheiben kam es zu einer signifikanten Abnahme der Gesamtporosität, während sich der Peak der maximalen Porengröße mit $0,029\ \mu\text{m}$ nicht ändert, aber die Verteilung sich verbreitert. Eine Vergrößerung des Porensystems ist damit nicht aufgetreten. Allerdings war bei der 10 Vol.-%-Probe deutlich, dass Poren $< 0,01\ \mu\text{m}$ nicht mehr intrudiert werden, was einen deutlichen Hinweis auf die Entkalkung des C-S-H-Gels liefert und auch hier für ZS1 stärker ausgeprägt war als bei ZS3. Dies zeigten bereits die Messungen an Zementsteinpulvern. Neben der signifikanten Abnahme der Gelporosität konnte bei den ZS3-Scheiben erwartungsgemäß auch eine deutliche Porenvergrößerung festgestellt werden. Das Maximum der Porengrößenverteilung verschob sich hier unabhängig der CO_2 -Konzentration von $0,0124\ \mu\text{m}$ zu $0,2\ \mu\text{m}$.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse an Zementsteinpulvern eine Bildung von Ca-modifiziertem Silikagel bei erhöhten CO_2 -Konzentrationen, was durch die stärkeren Veränderungen der Porosität bestätigt wird. Dies steht entgegen thermodynamischen Berechnungen, die keine Unterschiede in Abhängigkeit der CO_2 -Konzentration erwarten lassen [58; 132]. Daher wurden weitere Untersuchungen an Mörtelscheiben und -zylindern durchgeführt und nachfolgend vorgestellt.

5.2.2 Mörtelscheiben

Die Untersuchungen an Mörtelscheiben hatten das Ziel, in möglichst kurzer Zeit Aussagen über die Änderungen der Porenstruktur und der Phasen2wzusammensetzung infolge Carbonatisierung zu erhalten. Aufgrund des hohen Carbonatisierungswiderstands des Referenzmörtels RM1, werden die Ergebnisse der Mörtelscheiben zum Einfluss der CO_2 -Konzentration hier anhand des Mörtels M1_0,70 mit einem w/b-Wert von 0,70 und damit einem geringen Carbonatisierungswiderstand erläutert. Die wichtigsten Ergebnisse bei 0,05, 2, 3, 4 und 10 Vol.-% CO_2 sind in Abbildung 48 zusammengefasst. Weitere Ergebnisse können Anhang D entnommen werden. Ab 48 Stunden nach Versuchsbeginn konnten bei den unter erhöhten CO_2 -Konzentrationen gelagerten Proben nur noch geringfügige Veränderungen der Massenänderung und des Portlanditgehalts festgestellt werden. Der Anteil an C-S-H* nahm nach 48 h erwartungsgemäß noch weiter ab und führte zu einer höheren Calciumcarbonatbildung (Abb. 48 f und g).

Die Ergebnisse der MIP zeigen, dass die Vergrößerung des Porengefüges bei erhöhten CO_2 -Konzentrationen stärker ausgeprägt war, was auf eine Rissbildung infolge Carbonatisierungsschwinden hindeutet, vgl. auch [45; 125; 226]. Die Gesamtporositäten nehmen bei allen Proben zuerst ab und im weiteren Verlauf der Carbonatisierung wieder zu, Abbildung 48 b, was auch bei der natürlichen Carbonatisierung beobachtet werden konnte (Kapitel 4). Die Veränderung des Porengefüges ist dabei bei 4 und 10 Vol.-% am stärksten ausgeprägt.

a) M1_0,7

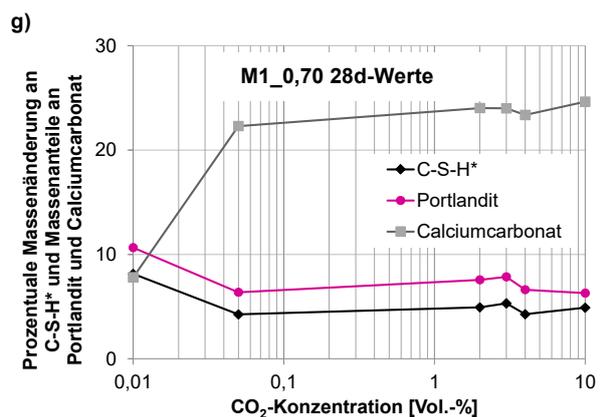
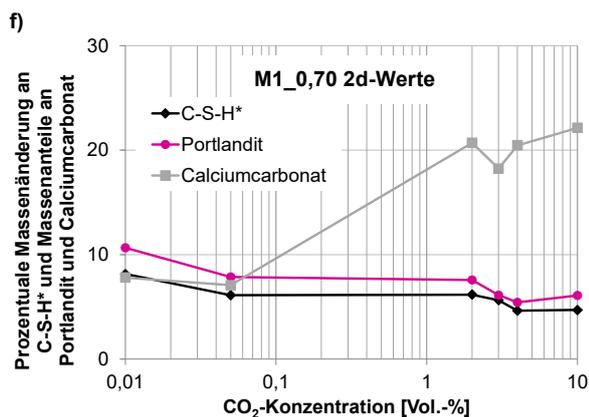
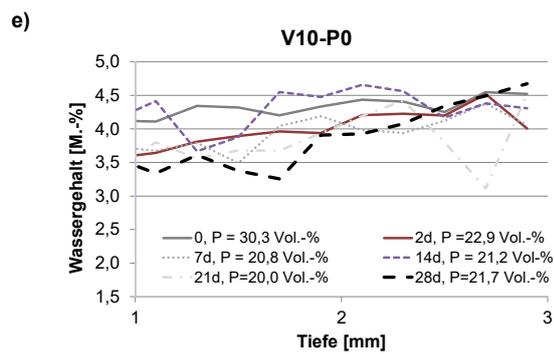
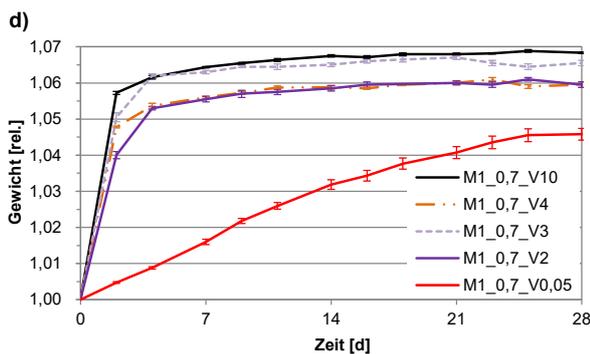
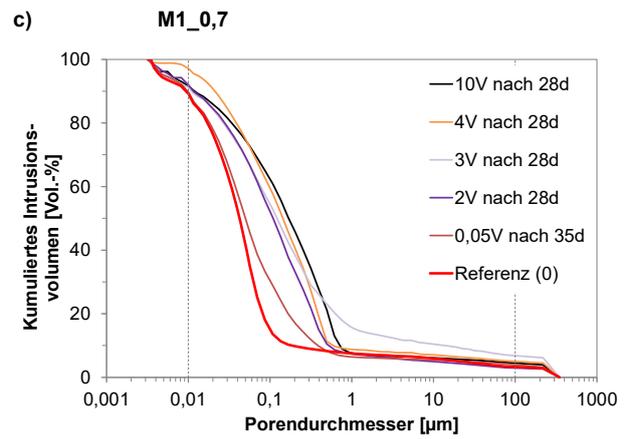
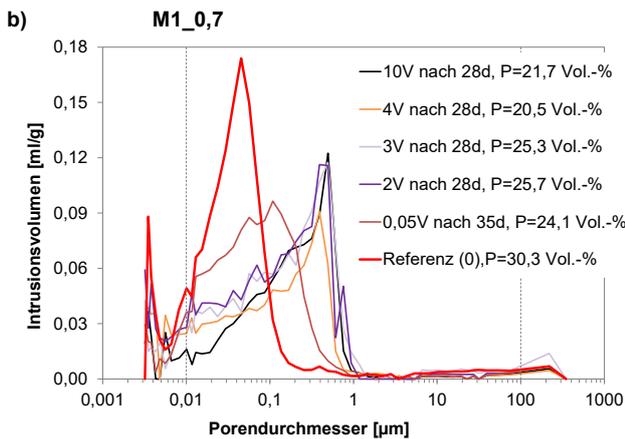
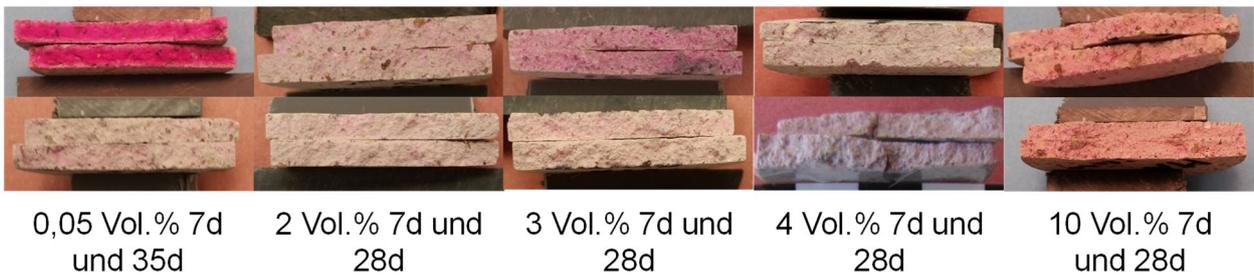


Abbildung 48: Mörtelscheiben M1_0,7; a) Carbonatisierungsverlauf nach jeweils 7 d und zum Ende (35 bzw. 28d) der CO₂-Beaufschlagung, b) Porengrößenverteilung, c) Summenhäufigkeit der Porenverteilung, d) Relative Gewichtsaufnahme, e) Wassergehalt im Randbereich, f) Phasenbestand nach 2-tägiger Exposition sowie g) nach 28tägiger Exposition bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen

Abbildung 48 oben zeigt, dass die Mörtelscheiben ab einer CO₂-Konzentration von 4 Vol.-% selbst nach einer Lagerungsdauer von 28 Tagen keinen Farbumschlag zu transparent aufweisen, sondern hellrosa verbleiben.

Während die Ergebnisse der ¹H-NMR, bei der natürlichen CO₂-Konzentration auf eine Austrocknung bzw. die Einstellung eines geringeren Feuchtegehalts infolge einer geringeren Porosität hinweisen (s. Abschnitt 4.3), überlagern sich bei höheren Konzentrationen die Effekte aus Wasserbildung durch Carbonatisierung und Einstellung eines Ausgleichsfeuchtegehalts infolge der kontinuierlichen Veränderung des Porengefüges. So ist bei 2 Vol.-% die Austrocknung weit weniger stark ausgeprägt, obwohl die Gesamtporosität nach 7 d bereits auf 21,8 % absinkt und nach 28 d wieder auf 24,7 Vol.-% steigt (Anhang D). Bei 10 Vol.-% sinkt die Gesamtporosität auf 20,0 Vol.-% nach 21 d und steigt nach 28 d auf 21,7 Vol.-%. Während das Porengefüge hier also am deutlichsten verändert wird, sind die Unterschiede im Wassergehalt gering (Abbildung 48 e), was darauf zurückzuführen ist, dass die Wasserbildung durch die Carbonatisierung hier am höchsten ist. Die TGA-Ergebnisse (Abb. 48 f und g) deuten darauf hin, dass Portlanditkristalle zugewachsen sind und somit für eine vollständige Carbonatisierungsreaktion nicht zur Verfügung standen, s. Galan et al. [102]. So zeigen die TGA-Messungen, dass bei allen Konzentrationen nach 28 d noch Portlandit vorlag. Die qualitativen XRD-Messungen (Anhang D) zeigen, dass neben Calcit auch Vaterit gebildet wurde, wobei die Vateritbildung bei höheren CO₂-Konzentrationen tendenziell stärker ausgeprägt war. Abbildung 48 f und g zeigt weiterhin, dass der Phasenumsatz mit steigender CO₂-Konzentration zunahm, wobei die Unterschiede nach 28d nicht mehr so stark ausgeprägt waren wie nach 2d. Während bei Messungen an Zementsteinpulvern (Abschnitt 5.2.1) noch deutliche Unterschiede zwischen natürlicher und beschleunigter Carbonatisierung im Phasenbestand festgestellt werden konnten, ist das hier nicht der Fall.

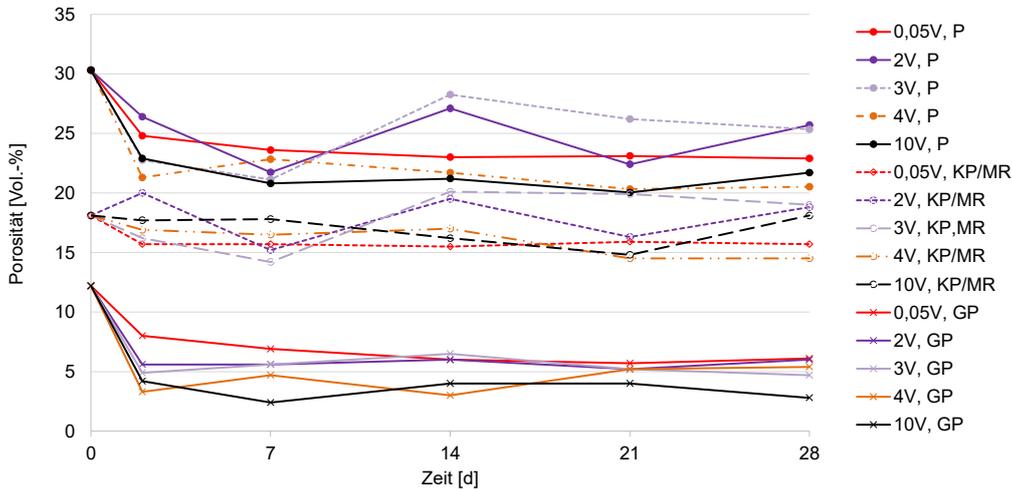


Abbildung 49: Mittels MIP bestimmte Veränderung von Gesamtporosität (P), Kapillarporosität (KP) bzw. Mikrorosbildung (MR) und Gelporosität (GP) der Mörtelscheiben M1_0,70 gelagert bei 20 ± 2°C und 63 ± 3 % RH sowie unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen (0,05 V, 2V, 3V, 4V und 10 V)

Abbildung 49 stellt die Veränderung der Gesamt- Kapillar- und Gelporosität gegenüber. Tendenziell führten höhere CO₂-Konzentrationen zu einer stärkeren Abnahme der Gelporosität, wobei die Ergebnisse stark streuen. Ein Vergleich von Abbildung 49 mit Abbildung 48 b und c zeigt, dass beschleunigte CO₂-Konzentrationen weniger die absolute Anzahl an Gel- und Kapillarporen ändern, sondern vielmehr zu einer Vergrößerung und einer Verschiebung der Porendurchmesser hin zu größeren Porenradien führen. So verschiebt sich der Peak in der Porengrößenverteilung von 0,03 µm (Referenz) zu 0,15 (natürliche Carbonatisierung) und schließlich 0,5 µm bei erhöhten Schadgaskonzentrationen. Eine abschließende Beurteilung der Auswirkungen erhöhter CO₂-Konzentrationen ist durch die gewählte Probengeometrie und den scharfen, allseitigen Angriff schwierig, so dass nachfolgend Untersuchungen an Mörtelzylindern hinzugezogen werden.

5.2.3 Mörtelzylinder

Eine allseitige Beaufschlagung von Mörtelscheiben zeigte bereits bei der natürlichen Carbonatisierung (Kapitel 4), dass die initiale Carbonatisierung bei Scheiben und Zylindern unterschiedlich ist und somit ein signifikanter Einfluss der Probengeometrie besteht, so dass Mörtelzylinder nachfolgend für die Untersuchung des Einflusses

verschiedener CO₂-Konzentrationen verwendet wurden. Hierbei wurden die Konzentrationen 2, 4, und 10 Vol.-% gewählt, um an Daten aus der Literatur (s. Kapitel 2) anschließen zu können. Abbildung 50 zeigt die Carbonatisierungstiefen für RM1 und M3. Hierbei wurden Messungen bei 2 und 10 Vol.-% für RM1 wiederholt durchgeführt und in [191] vorveröffentlicht. Nach 7d kam es bei RM1 bei 2 Vol.-% zu keiner messbaren Carbonatisierungstiefe. Anders als vor Versuchsbeginn, konnte eine entfärbte Oberfläche der Zylinder festgestellt werden. Bei M3 konnten nach 7d keine signifikanten Unterschiede zwischen 4 und 10 Vol.-% CO₂-Konzentrationen festgestellt werden. Eine Verkürzung der Versuchsdauer < 28 d wird daher bei Versuchen unter Atmosphärendruck nicht empfohlen.

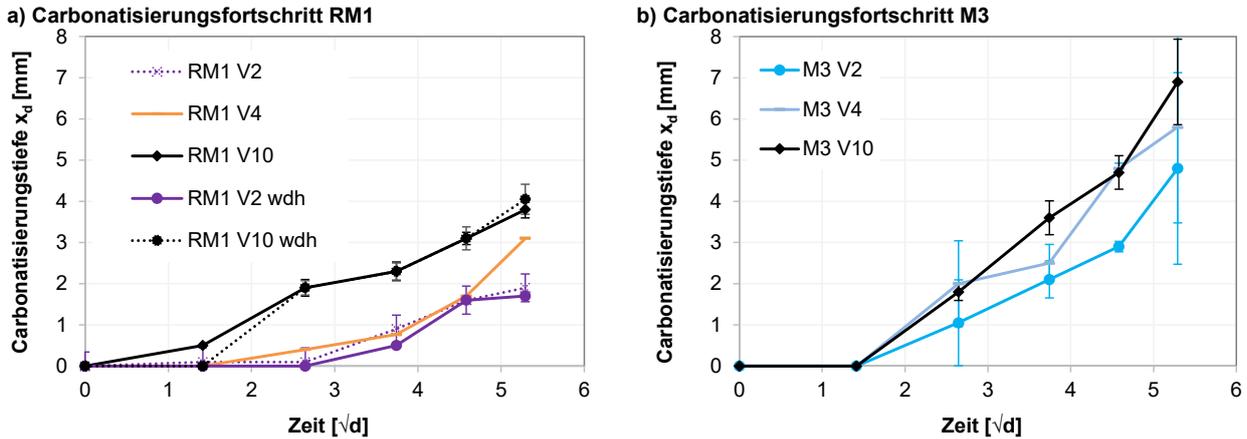


Abbildung 50: Carbonatisierungsfortschritt von Mörtelzylindern bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen: a) RM1 mit CEM I, b) M3 mit CEM III/B

Die Carbonatisierungstiefen, die in regelmäßigen Abständen an gespaltenen Zylindern mithilfe des Farb-indikatortests abgelesen wurden, spiegeln nach 28d das natürliche Verhältnis der Bindemittelarten M3:RM1 ≈ 1,7 gut wider. Gemäß dem $w/CaO_{reaktiv}$ -Verhältnis wäre allerdings ein Verhältnis von 1,3 zu erwarten.

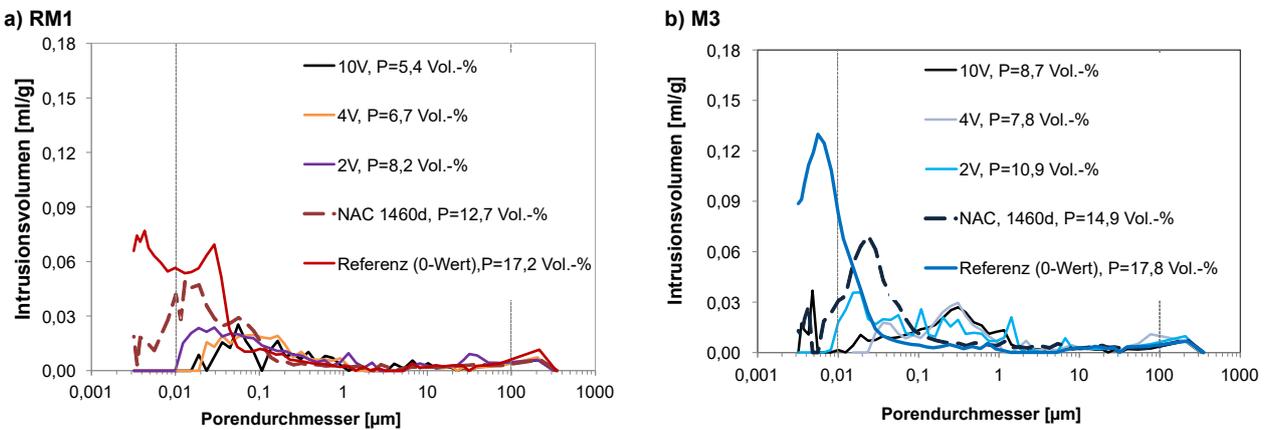


Abbildung 51: Porengrößenverteilungen vor und nach Beaufschlagung bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen: a) Mörtelzylinder RM1 und b) Mörtelzylinder M3

Abbildung 51 a und b zeigen die mittels MIP bestimmten Porengrößenverteilungen im Vergleich zur natürlichen Carbonatisierung (NAC) nach vier Jahren. Die messbare Gelporosität vom RM1 hat von 6,7 Vol.-% (0-Wert) auf < 1 Vol.-% abgenommen, die Kapillarporosität von 9,6 auf 8,5 (natürlich carbonatisiert) und 4,5 Vol.-% (10 Vol.-% CO₂). Analog zu den Zementsteinscheiben werden bei RM1 bei Konzentrationen ≥ 2 Vol.-% Poren mit Durchmesser < 10 nm (= 0,01 µm) kaum mehr mit Quecksilber gefüllt. Die signifikante Abnahme der messbaren Gelporen könnte einerseits an einer zu langen Lagerung in Isopropanol gelegen haben, andererseits ist es ein deutlicher Hinweis auf die starke Polymerisation der C-S-H-Phasen, was bereits die Untersuchungen der Zementsteinpulver und Mörtelscheiben zeigten. Bei den Mörtelzylindern M3 mit CEM III hat sich die

Kapillarporosität von 7,5 Vol.-% (0-Wert) auf 10,7 (NAC) zunächst deutlich erhöht, während Sie bei Proben, die beschleunigt carbonatisiert wurden, bei rund 7 Vol.-% lag. Die messbare Gelporosität hat hier signifikant abgenommen, Tabelle 19. Gleichzeitig konnte erwartungsgemäß eine Vergrößerung der Porengrößenverteilung festgestellt werden.

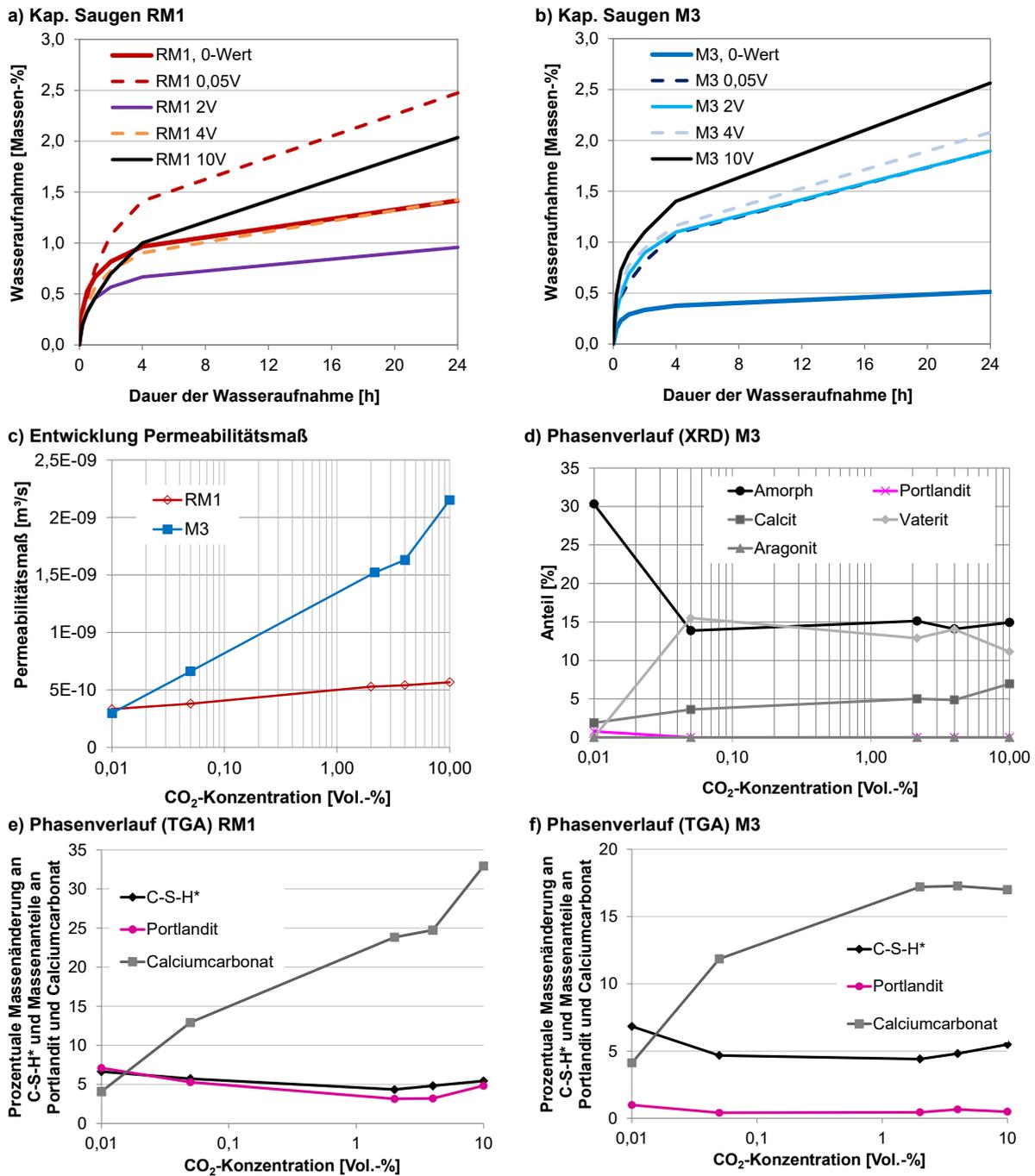


Abbildung 52: Ergebnisse der kapillaren Wasseraufnahme nach Exposition ohne („0,01“) sowie bei erhöhten CO₂-Konzentrationen der Zylinder RM1 (a) und M3 (b); Permeabilitätsmaß von RM1 und M3 nach Beaufschlagung bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen (c); Mittels XRD bestimmter Phasenverlauf von M3 sowie mittel TGA bestimmte Phasenverläufe der Mörtelzylinder RM1 € und M3 (f)

Dies wird durch die Zunahme von Permeabilitätsmaß und kapillarem Saugen (s. Abbildung 52 b und c) bestätigt. Nach Monkman und Shao [234] reduziert die Zugabe von Hüttensandmehl das Carbonatisierungsschwinden. Dies kann hier nicht bestätigt werden, da sowohl die Porengrößenvergrößerung als auch der Permeabilitätskoeffizient bei M3 höher als bei RM1 sind.

Im Vergleich zu den Ausgangsproben, die bei M3 weniger Wasser saugten als bei RM1, nahm das kapillare Saugverhalten mit beschleunigter Carbonatisierung mit Ausnahme von RM1 2 V zu, was die Vergrößerung der Porengrößenverteilung erwarten ließ.

Wiederholmessungen wiesen ähnliche Carbonatisierungstiefen auf, allerdings war der Abfall der Gesamtporosität weniger stark ausgeprägt. Es bestätigte sich jedoch die signifikante Abnahme im Gelporenbereich. So lag die Gelporosität nach 28 d-tägiger Exposition bei 2 Vol.-% CO₂ bei 6,5 Vol.-% und nahm bei 10 Vol.-% CO₂ von initial 10,8 auf 5,4 Vol.-% ab, während gemäß Tabelle 18 mit 0,6 Vol.-% nahezu keine Intrusion in den Porenbereich < 10 nm erfolgte. Die Wiederholmessungen bestätigen damit die starke Veränderung der Mikrostruktur infolge Carbonatisierung.

Tabelle 18: Chemische und physikalische Eigenschaften der Mörtelzylinder RM1 vor (v.C.) und nach Carbonatisierung (n.C. bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen)

	RM1 v.C. <0,01V	RM1 v.C. 0,05V	RM1 n.C. 2V	RM1 n.C. 4V	RM1 n.C. 10V
Permeabilitätskoeffizient <i>k</i> [10 ⁻¹⁶ m ²]	0,0029	0,22	1)	1)	3,46
Permeabilitätsmaß <i>M</i> [10 ⁻¹⁰ m ³ /s]	3,32	3,79	5,278	5,40	5,67
Gesamtporosität über Dichte [Vol.-%]	18,3	13,5	12,9	6,7	9,4
Gesamtporosität MIP [Vol.-%]	17,2	12,7	8,2	6,7	5,4
Poren < 0,01 µm	6,7	3,4	0,6	0,4	0,3
Kapillarporen: 0,01 – 10 µm	9,6	8,5	6,8	5,9	4,5
Poren > 10 µm	0,9	0,8	0,8	0,4	0,6
CaCO ₃ (TGA) [M.-%]	4,1	12,9	23,8	24,7	32,9
Ca(OH) ₂ (TGA) [M.-%]	7,1	5,3	3,2	3,2	4,8

¹⁾Messungen mit dem modifizierten CEMBUREAU-Verfahren erwiesen sich als fehleranfällig und werden daher in der Diskussion nicht weiter berücksichtigt.

Abbildung 52 c zeigt, dass mit zunehmender CO₂-Konzentration die Permeabilität der Zylinder zunahm. Der Effekt war bei den M3-Proben deutlich stärker ausgeprägt als bei den RM1-Proben. So carbonatisierte M3 wesentlich weiter ins Innere, d.h. ein größerer Bereich reagierte mit CO₂. Daher wurden hier Mörtelzylinder mit unterschiedlichen Carbonatisierungstiefen auf ihr Permeabilitätsverhalten untersucht. De Ceukelaire et al. [144] fanden, dass die Permeabilität der Proben bei einer CO₂-Konzentration von 10 Vol.-% im Vergleich zu 0,03 Vol.-% höher ist. Sie begründeten dies mit der Carbonatisierung der C-S-H-Phasen, die zur Bildung eines porösen Kieselgels führt, wobei sie sich auf Aussagen von anderen Autoren stützten. Eine qualitative XRD-Messung wurde nur an den Mörteln der Zusammensetzung M3 durchgeführt, Abbildung 52 d. Der ohnehin geringe Portlanditgehalt der Ausgangsprobe war unabhängig von der CO₂-Konzentration in den carbonatisierten Proben nicht mehr vorhanden. Aragonit wurde in keiner der Proben gefunden. Zudem können keine Unterschiede im Vateritgehalt festgestellt werden. Während die natürlich carbonatisierte Proben den geringsten Gehalt an amorphen Bestandteilen (im Wesentlichen C-S-H) aufwiesen, stieg die Calciumcarbonat-bildung mit zunehmender CO₂-Konzentration deutlich. Ein Vergleich der Massenanteile der TGA mit der Summe aus Vaterit und Calcit der XRD (s. Tabelle 21) zeigt, dass es hier zu einer Differenz zwischen 2 und 7 M.-% gekommen ist, die durch das Vorhandensein von amorphem Calciumcarbonat erklärt werden kann.

Tabelle 19: Chemische und physikalische Eigenschaften der Mörtelzylinder M3 vor (v.C.) und nach Carbonatisierung (n.C. bei unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen

	M3 v.C. < 0,01	M3 n.C. 0,05	M3 n.C. 2	M3 n.C. 4	M3 n.C. 10
Permeabilitätskoeffizient k [10^{-16} m ²]	0,0011	1,68	1) ¹⁾	1) ¹⁾	0,006*
Permeabilitätsmaß M [10^{-10} m ³ /s]	2,96	6,61	15,20	16,31	21,52
Gesamtporosität über Dichte [Vol.-%]	18,6	16,3	15,2	14,1	13,7
Gesamtporosität MIP [Vol.-%]	18,6	14,9	10,9	7,8	8,7
Poren < 0,01 µm	10,1	3,1	1,8	0,4	0,8
Kapillarporen: 0,01 – 10 µm	7,5	10,7	6,9	7,2	7,1
Poren > 10 µm	1,0	1,1	1,3	0,2	0,8
CaCO ₃ (TGA) [M.-%]	4,5	13,3	19,2	17,9	19,3
Ca(OH) ₂ (TGA) [M.-%]	1,0	0,4	0,5	0,7	0,5
Amorphe Anteile (XRD)*	30,3	13,9	15,10	14,10	14,9
Ca(OH) ₂ (XRD) [M.-%]	0,8	0	0	0	0
Calcit (XRD) [M.-%]	1,9	3,5	5,0	4,9	7,0
Vaterit (XRD) [M.-%]	0	15,5	12,9	14,0	11,1

¹⁾Messungen mit dem modifizierten CEMBUREAU-Verfahren erwiesen sich als fehleranfällig und werden daher in der Diskussion nicht weiter berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse erklären, dass die starke Abnahme des Gelporenbereichs (Abb. 51) auf die Bildung von Ca-modifiziertem Silikagel und der Polymerisation der C-S-H-Phasen zurückzuführen ist, die bei beschleunigten CO₂-Konzentrationen verstärkt aufgetreten ist. Tabellen 18 und 19 fassen die wesentlichen Änderungen von Phasenzusammensetzung und Gefügestruktur zusammen. Zudem wurde der Wassergehalt der Randzone (1 bis 7 mm) mittels ¹H-NMR bestimmt, Abbildung 53. Hier sind auch die Carbonatisierungstiefen nach 7, 21 und 28 d eingezeichnet. Die y-Achsen von RM1 und M3 sind bewusst unterschiedlich gewählt, damit die Veränderungen bei RM1 besser sichtbar werden. Während die natürlich gelagerten Proben mit der Zeit deutlich austrockneten (s. Abschnitt 4.3), wurde bei den erhöhten CO₂-Konzentrationen erst nach 7 d eine Austrocknung verzeichnet. Lediglich bei 4 Vol.-% wurde kein Anstieg im Wassergehalt gemessen. Die initiale Zunahme des Wassergehalts war bei 10 Vol.-% mit bis zu 1 M.-% unabhängig von der Zementart erwartungsgemäß stärker ausgeprägt als bei 2 Vol.-% mit bis zu 0,7 M.-% bei M3. Allerdings liegt die Wasseraufnahme weit unterhalb der möglichen Wasseraufnahme vom 9,2 (RM1) bzw. 10,3 M.-% (M3). Erwartungsgemäß sank der Feuchtegehalt von der Oberfläche aus, was bedingt durch die Abnahme der Porosität auf die Einstellung eines neuen Ausgangsfeuchtegehalts zurückgeführt werden kann. Es bildeten sich bei allen Proben starke Feuchtegradienten im Bereich des Farbumschlags. Bei RM1-Zylindern fällt auf, dass bei 2, 4 und 10 Vol.-% CO₂, die Feuchtegehalte in den oberflächennahen und bereits carbonatisierten Bereichen nach ca. 21 d wieder leicht anstiegen. Dies könnte daran liegen, dass Wasser durch die Carbonatisierung von C-S-H-Phasen und Portlandit frei wird. Der Feuchtegradient der M3-Proben ist stärker ausgeprägt, was erwartungsgemäß war, da durch die wesentlich geringere Portlanditcarbonatisierung hier weniger Wasser freigesetzt wird und das Porengefüge sich weniger stark verfeinert.

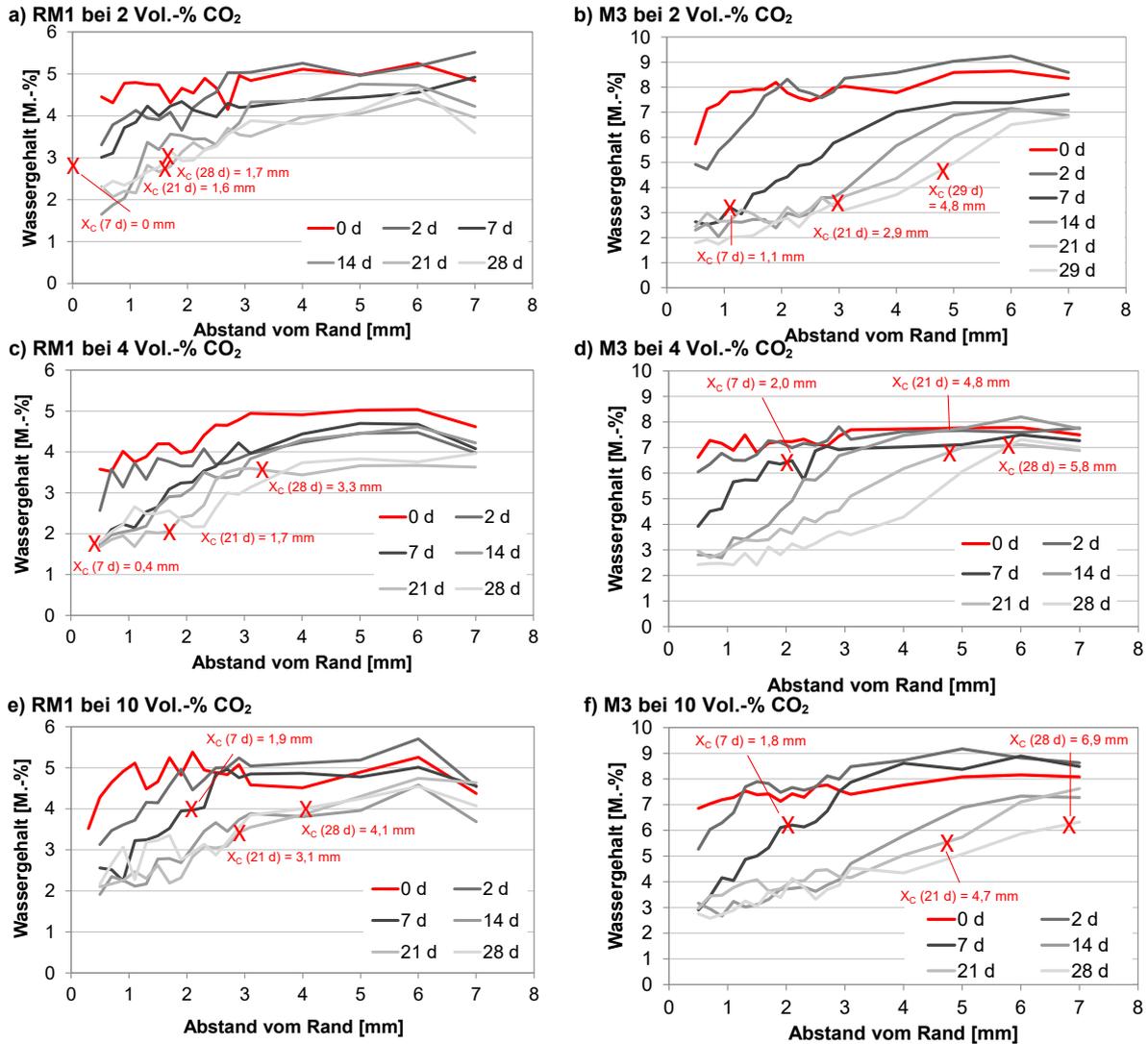


Abbildung 53: Tiefengestaffelter Wassergehalt der RM1-Proben (links) und M3-Proben (rechts) bei $65 \pm 2\%$ RH: a) RM1 bei 2 Vol.-% CO₂, b) M3 bei 2 Vol.-% CO₂, c) RM1 bei 4 Vol.-% CO₂, d) M3 bei 4 Vol.-% CO₂, e) RM1 bei 10 Vol.-% CO₂, f) M3 bei 10 Vol.-% CO₂

Bei den Wiederholmessungen in Thiel et al. [191] zeigten die NMR-Messungen ähnliche Ergebnisse. Der Ausgangsfeuchtegehalt war mit rund 7 M.-% höher als bei den hier ausgewerteten Ergebnissen, was auf unterschiedliche Kalibriermethoden zurückzuführen ist. So wurde die Signalintensität in [191] auf eine Kupfersulfatlösung mit einer T_1 -Zeit von 100 ms normiert und nicht wie hier über aufwendige gravimetrische Kalibriermessungen. Beide Messungen zeigen die Austrocknung und die Bildung eines Gradienten im Randbereich. Die Auswertungen mittels inverser Laplace-Transformation zeigten eine Bildung von freiem Wasser < 2 M.-%. Mit einer Rohdichte von $2,2\text{ g/cm}^3$ von RM1 und 1 g/cm^3 Wasser resultiert daraus ein Kapillarwassergehalt von 4,4 Vol.-%. In [191] wurde der Kapillarporengehalt nach 28-tägiger Beaufschlagung zu 9 Vol.-% bestimmt, so dass geschlossen werden kann, dass eine bremsende Wirkung durch Freiwerden von Wasser als Hauptursache für eine Reduzierung der beschleunigenden Wirkung möglich ist, eine Verstopfung des Porensystems jedoch ausgeschlossen werden kann. Auch die stärkere C-S-H-Carbonatisierung wird als Ursache ausgeschlossen, da sie zu einer Porenvergrößerung und Bildung von Mikrorissen führt. In der Konsequenz kommt es zu Abweichungen vom Wurzel-Zeit-Gesetz und besonders bei niedrigen Luftfeuchten zu einer Unterschätzung des Carbonatisierungswiderstands von Mischungen mit geringen Portlanditgehalten und C-S-H-Phasen mit geringen Ca/Si-Verhältnis, wie beispielsweise des hier verwendeten Mörtels M3.

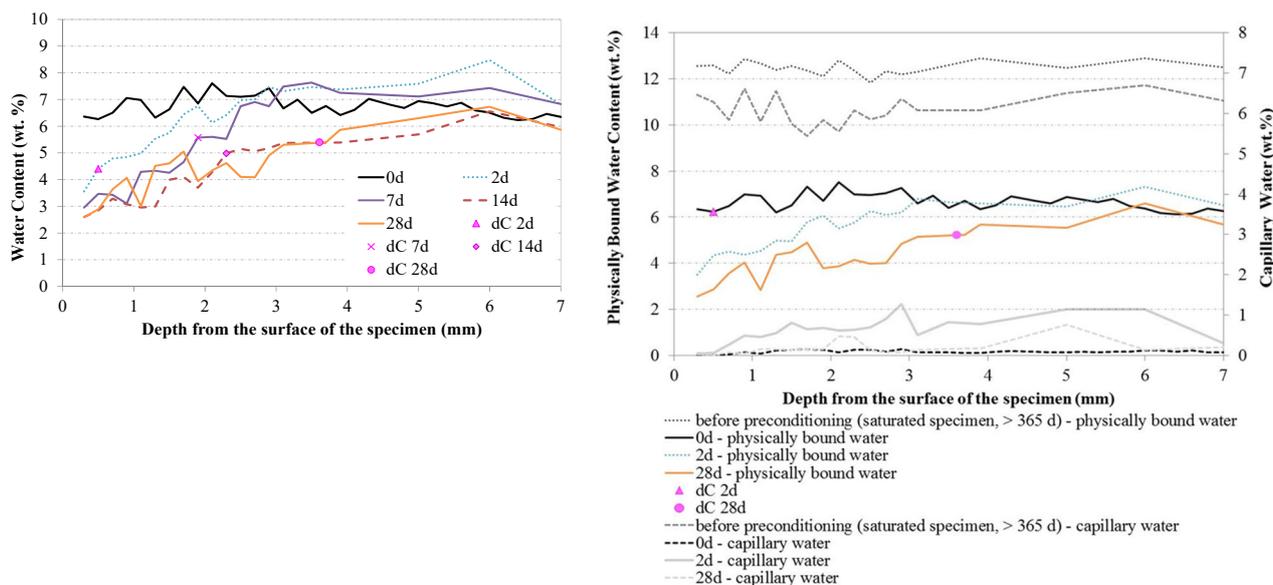


Abbildung 54: Links: Wassergehalt der Mörtelprobe RM1, bei 10 Vol.-% CO₂ ausgesetzt waren. Die mittels Farbindikator ermittelten Carbonatisierungstiefen sind durch die rosa Symbole angegeben, rechts: Physikalisch gebundener Wassergehalt und Kapillarwassergehalt [Gew.-%] von Mörtelproben, die 10 Vol.-% CO₂ ausgesetzt waren [191]

Neben RM1 und M3 wurden auch Mörtel der Zusammensetzung M2 und M4 bei 2 Vol.-% und 10 Vol.-% carbonatisiert. Die Ergebnisse sind in Anhang D zusammengefasst. Nach jeweils 28 d wurde der Carbonatisierungskoeffizient berechnet und mit der Wurzel der Konzentrationsverhältnisse auf natürliche Bedingungen umgerechnet, $k_{ACC,v,yd}$. Hierbei ergeben sich deutliche Unterschiede, ob die aktuelle, globale mittlere CO₂-Konzentration von 0,04 Vol.-% als Bezugsgröße oder die tatsächliche, in der Lagerung am Lehrstuhl Werkstoffe und Werkstoffprüfung in Pasing gemessene CO₂-Konzentration von 0,05 Vol.-% als Bezugsgröße verwendet wird. In Tabelle 20 werden die beschleunigten Carbonatisierungskoeffizienten auf 0,05 Vol.-% CO₂ bezogen. Alle mittleren Werte für alle Mörtelsorten der Schnellcarbonatisierung liegen mit Ausnahme von RM1 über 2 mm und entsprechen damit der Empfehlung für eine eindeutige Ablesung von Greve-Dierfeld et al. [13, 217]. Die Streuung der einzelnen Messungen ist dabei relativ gering und liegt für M1, M2 und M4 unter dem Wert von 0,6 der in [8] als Wiederholpräzision angegeben ist. Lediglich M3 zeigt mit zunehmender Dauer größere Schwankungen der Einzelwerte der Ablesung, was auf vereinzelte, sichtbare Rissbildung zurückgeführt werden kann.

Tabelle 20: Carbonatisierungskoeffizienten unter natürlichen und beschleunigten Bedingungen

	RM1	M2	M3	M4	M1_0,6	M3_0,6
$k_{NAC, gewählt}$	1,44	1,83	2,39	2,04	2,36	3,92
$k_{ACC, 2V, 28d}$	0,97	1,13	2,74	2,34	n.b.	n.b.
$k_{ACC, 4V, 28d}$	1,33	n.b.	2,34	n.b.	n.b.	n.b.
$k_{ACC, 10V, 28d}$	1,03	1,12	1,76	1,68	n.b.	n.b.
$k_{ACC, 3V, 28d}$ [235]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,96	4,19
$k_{ACC, 2V, 12d}$ [231]	1,6	1,7	2,5	2,0	n.b.	n.b.

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 20 zeigt, dass das in Abschnitt 4.4 beschriebene Ranking der Mörtelzusammensetzungen bei erhöhten CO₂-Konzentrationen korrekt wiedergegeben wird. Wie bereits in der Literatur berichtet, werden die k_{ACC} -Werte mit steigender CO₂-Konzentration tendenziell kleiner. Da die Carbonatisierungsreaktion an der Kontaktzone zwischen Wasser und carbonatisierbarem Bestandteil beginnen, ist der Reaktionsumsatz bei höheren CO₂-

Konzentrationen zunächst deutlich höher. Dies führt zur oberflächlichen Bildung von Calciumcarbonatkristallen, die die Zugänglichkeit weiterer carbonatisierbarer Bestandteile erschweren. In Kombination mit der höheren Abnahme der Gesamtporosität mit steigender CO₂-Konzentration und der damit verbundenen Verlangsamung der Diffusion kann die Reduzierung der beschleunigenden Wirkung der Carbonatisierung mit steigender CO₂-Konzentration erklärt werden.

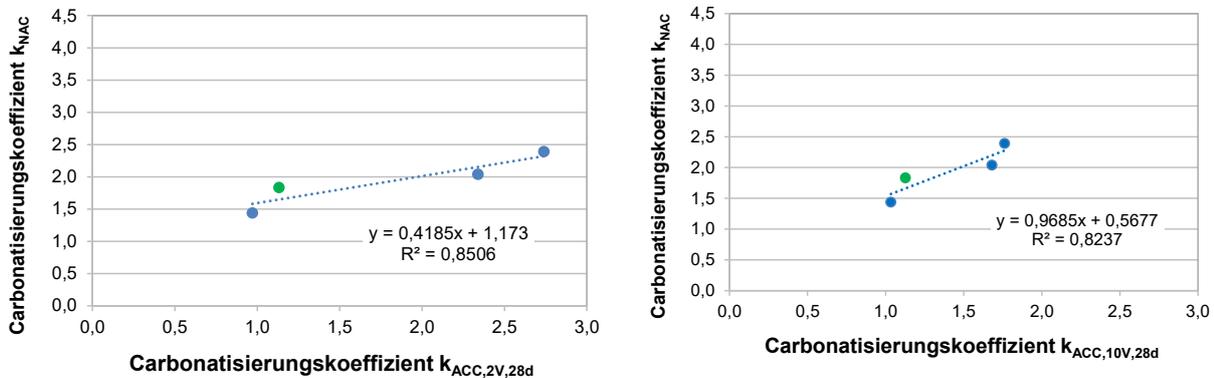


Abbildung 55: Korrelation k_{NAC} und $k_{ACC,N}$ bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen der Mörtel RM1, M2, M3 und M4_FA: Links: Vergleich des natürlichen Carbonatisierungskoeffizienten mit $k_{ACC,2V,28d} = x_{d,28d}$, rechts: Vergleich des natürlichen Carbonatisierungskoeffizienten mit $k_{ACC,10V,28d} = x_{d,28d}$

Abbildung 55 zeigt die grundsätzlich vorhandene Korrelation zwischen dem natürlichen und beschleunigten Carbonatisierungskoeffizienten bei 2 Vol.-% und 10 Vol.-%. Danach ist eine Beschleunigung der Carbonatisierung mit hohen CO₂-Konzentrationen zur Ermittlung des Carbonatisierungswiderstands – trotz der stärkeren Änderungen im Gefüge und ausgeprägteren Polymerisation der C-S-H-Phasen – möglich. Zukünftig sollte kritisch geprüft werden, ob ein einzelner Korrekturfaktor nicht Mischungen mit SCMs im Vergleich zu reinen Portlandzement-Mischungen benachteiligt.

Nachfolgend wird untersucht, ob durch Anlegen eines äußeren Gasdrucks eine effizientere Carbonatisierung möglich ist und wie sich erhöhte Gasdrücke auf Porengefüge und Phasenzusammensetzung auswirken.

5.3 Carbonatisierung bei erhöhten Gasdrücken bis 10 barg

5.3.1 Übersicht

Um zu untersuchen, wie sich die Carbonatisierung unter Einfluss eines äußeren Gasdrucks verändert und beschleunigt, wurden zunächst Mörtelscheiben einseitig mit erhöhten Gaskonzentrationen für eine Dauer von 48 h beaufschlagt. Neben der CO₂-Konzentration wurden die Druckstufen zwischen ein und 3 barg Überdruck variiert. Wie nachfolgend dargestellt, zeigen die Versuche, dass ein erhöhter Gasdruck die Carbonatisierungsgeschwindigkeit erhöht. Insbesondere die Mikrorissbildung ist bei erhöhten Gasdrücken weniger stark ausgeprägt als bei Atmosphärendruck, so dass weitere Versuche an Mörtelzylindern durchgeführt wurden. Aufgrund der Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts lag der Schwerpunkt hier bei einer erhöhten CO₂-Konzentration von 2 Vol.-%. Zusätzlich wurden Versuche bei 10 Vol.-% durchgeführt. Die an der Mantelfläche diffusionsdicht eingeharzten Probekörper wurden in einen Druckbehälter eingebaut und über mehrere Tage unter Druck (1 barg, 2 barg, 3 barg, 4 barg, 5 barg und 10 barg) bei 20 ± 2° C einem bestimmten relativen Feuchtebereich sowie CO₂-Konzentration (i.d.R. 2 Vol.-%) ausgesetzt. Die wesentlichen Ergebnisse werden nachfolgend diskutiert.

5.3.2 Mörtelscheiben

Die Versuche an Mörtelscheiben wurden mit dem modifizierten Cembureau-Verfahren durchgeführt. Hierzu wurde statt Sauerstoff eine CO₂/N₂-Gas Mischung aus 2, 3, 4 und 10 Vol.-% CO₂ angeschlossen und ein Mikroverdampfer zwischengeschaltet, s. Abschnitt 3.4.2. Der Versuchsaufbau ermöglichte damit die Carbonatisierung bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen und Gasdrücken bis zu 3 barg (= 0,3 MPa). Ziel der Versuche war es, schnell einen Einblick in die Wirkung erhöhter Gasdrücke zu bekommen und so für weiterführende Untersuchungen, geeignete Einstellungen festzulegen. Anders als bei den Versuchen ohne Überdruck (Abschnitt 5.2.2), konnte mit dem entwickelten Versuchsaufbau ein eindimensionaler Transport von Feuchte und CO₂ sichergestellt werden. Abbildung 56 zeigt die Carbonatisierungstiefen bei verschiedenen Drücken und CO₂-/N₂-Gasmischungen. Bis auf einige Ausnahmen führte ein höherer Druck auch zu höheren Carbonatisierungstiefen, wobei bei Gasüberdruck stets höhere Carbonatisierungstiefen erreicht wurden als dies bei Versuchen unter atmosphärischen Druck der Fall war. Bei 10 Vol.-% wurde nach 48 d bei allen Druckstufen eine vollständige Entfärbung des Farbindikators erreicht.

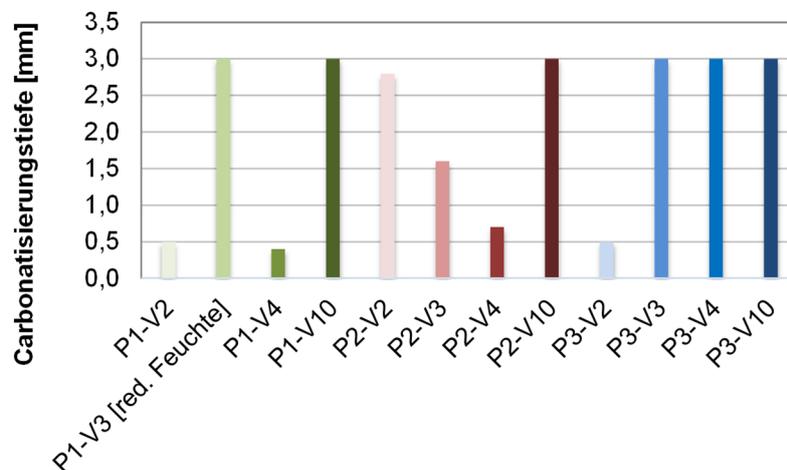


Abbildung 56: Carbonatisierungstiefen nach 48h von Mörtelscheiben mit CEM I und einem w/z-Wert von 0,70 bei verschiedenen CO₂-Konzentrationen und Gasdrücken (P in barg), 3 mm entspricht dabei der maximal möglichen Carbonatisierungstiefe

Die Versuche wurden i.d.R. mit 10 % Durchflussraten des Mikroverdampfers durchgeführt. Lediglich der Versuch „P1-V3 [red. Feuchte]“ wurde mit 5 % Durchflussrate durchgeführt und zeigt die deutliche Abhängigkeit der Ergebnisse von der Feuchte. Umso höher der Überdruck, desto vorteilhafter ist ein höherer Sättigungsgrad im Porenraum, damit sich das CO₂ schnell löst und reagieren kann. Gleichzeitig bewirkt eine zu hohe Feuchtigkeit, dass sich die Poren mit Wasser füllen und CO₂ nicht mehr durch die Kapillarporen diffundieren kann und die Carbonatisierung zum Erliegen kommt. Somit ist die richtige Konstellation maßgebend, um eine möglichst effiziente Beschleunigung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit zu erreichen, was an Mörtelzylindern in Abschnitt 5.4 untersucht wird.

Um die Wirkung erhöhter Gasdrücke auf Porengefüge und Phasenbestand zu verstehen, werden in Abbildung 57 die Ergebnisse der Quecksilberdruckmessungen als auch die mittels TGA-ermittelte Phasenzusammensetzung der vollständig carbonatisierten Proben der beiden Serien V10-Px (links) sowie P3-V3, V4 und V10 vorgestellt.

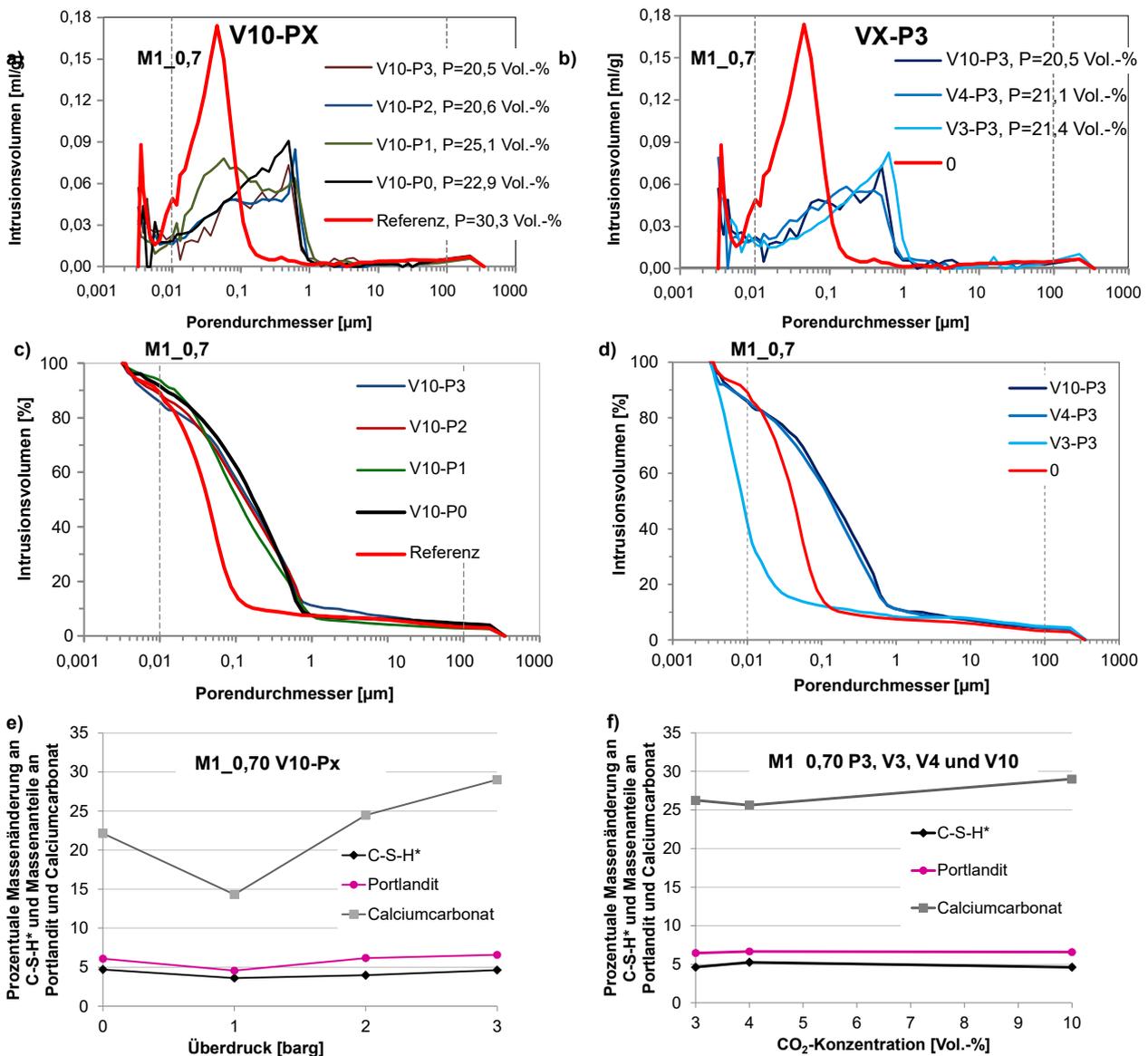


Abbildung 57: Mörtelscheiben M1_0,7; a) Porengrößenverteilung nach 48-stündiger Lagerung bei 10 Vol.-% CO_2 und unterschiedlichen Druckgradienten, b) Porengrößenverteilung nach 48-stündiger Lagerung bei unterschiedlichen CO_2 -Konzentrationen und 3 barg Gasdruck und, c) Summenhäufigkeit der Porenverteilung V10-Px, d) Summenhäufigkeit der Porenverteilung Vx-P3, e) Mittels TGA bestimmte Massenänderung bei V10-Px, f) Mittels TGA bestimmte Massenänderung bei Vx-P3,

Mit steigendem Druck nahm Porosität tendenziell ab, was ein geringeres Carbonatisierungsschwinden oder eine Selbstheilung von Rissen bedeuten könnte. Zudem konnte keine weitere Vergrößerung der Porengrößenverteilung festgestellt werden (Abbildung 57 c und d). Die mit drei bar Überdruck beaufschlagten Proben wiesen eine geringere Porosität als die natürlich carbonatisierten Proben (vgl. Abschnitt 4.4) auf. Auf Basis der vorhergehenden Resultate wurde allerdings eine verstärkte Carbonatisierung und somit auch eine verstärkte Rissbildung erwartet. Denkbar ist sowohl eine langsamere Decalcifizierung von C-S-H und damit die Verringerung des Entstehens von Mikrorissen als auch ein schnelles Hineinwachsen von Portlandit in die entstandenen Risse und damit eine Selbstheilung dieser.

Die Röntgendiffraktometrie (Anhang D) als auch die TGA-Messungen (Abbildung 57 e und f) zeigten einen Abfall im Portlanditgehalt bei der Erhöhung von Atmosphärendruck auf ein barg Überdruck. Zudem konnte sowohl mittels XRD als auch TGA ein Anstieg der Calciumcarbonatanteile mit zunehmendem Druck nachgewiesen werden, da offenbar die C-S-H-Phasen stärker carbonatisierten. Die Probe „V10-P3“ zeigte sowohl in der thermischen als auch der röntgendiffraktometrischen Untersuchung erwartungsgemäß den

höchsten Carbonatgehalt. Eine verstärkte Bildung von Vaterit mit Erhöhung des Beaufschlagungsdrucks konnte nicht festgestellt werden. Die höchsten Werte wurden unter atmosphärischen Druckbedingungen nachgewiesen.

Der verwendete Versuchsaufbau ist damit gut geeignet, zementgebundene Probekörper unter Überdruck beschleunigt zu carbonatisieren. Dennoch erwies sich die Befeuchtung der Probekörper während der Beaufschlagung als schwierig und ungenau. Um den Einfluss von Sättigungsgrad auf die Carbonatisierung zu bestimmen, ist eine Möglichkeit zur Überwachung der relativen Luftfeuchte im Inneren der Kammer nötig. So könnte die teilweise nicht plausiblen, niedrigen Carbonatisierungstiefen in Abbildung 56 auf den Feuchtehaushalt in der Druckzelle zurückzuführen ist.

Auch wäre eine Erhöhung der Probekörperabmessungen sinnvoll, da sich die kleinen Probekörper als fehleranfällig erwiesen. Einige Mörtelscheiben zerbrachen beim Ein- oder Ausbau. Nachteilig an dem entwickelten Verfahren bleibt weiterhin, dass stets nur eine Probe gemessen werden kann, weshalb der Fokus zum Einfluss des Gasdrucks auf die Mörtelzylinder im modifizierten Autoklav gelegt wird.

5.3.3 Mörtelzylinder

Untersuchungen zur Wirkung der Permeation

In Kapitel 2 wurde erläutert, dass ein äußerer Gasdruck das Eindringen von CO₂ beschleunigt, wobei nach Phung et al. [163] und Zou et al. [164] durch Permeation zusätzlich höhere Eindringtiefen erzielt werden müssten als bei alleiniger Erhöhung der CO₂-Konzentration. Um dies zu verifizieren, wurden die Mörtelzylinder RM1 und M3 für sieben Tage in den modifizierten Autoklav (s. Abschnitt 3.4.2) eingebaut und Versuche bei 2 Vol.-% CO₂ für eine Dauer von sieben Tagen an Mörtelzylindern der Zusammensetzung RM1 und M3 bei 20 ± 2°C durchgeführt. Neben der Beaufschlagung bei Atmosphärendruck (0 barg Überdruck), wurden Zylinder bei 1, 2, 2,5, 3, 4, 5 sowie 10 barg Überdruck carbonatisiert. Bei 10 barg war eine Steuerung der relativen Feuchte nicht möglich. Die Versuche bei ≤ 5 bar wurden bei 60 ± 10 % RH durchgeführt. Abbildung 58 zeigt die Ergebnisse.

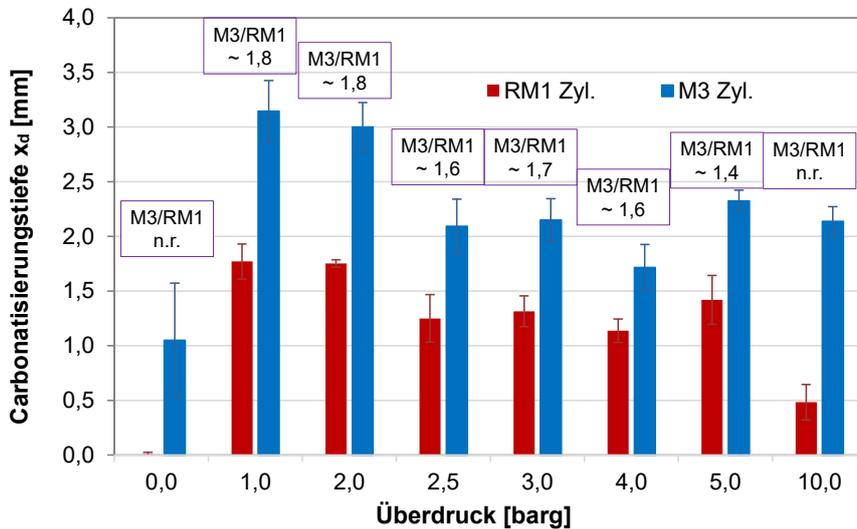


Abbildung 58: Einfluss des Gasüberdrucks auf die Carbonatisierung der Mörtelzylinder RM1 und M3 bei 2 Vol.-% CO₂ (n.r. = nicht repräsentativ)

Bei niedrigen Überdrücken von 1 bis 2 barg konnten hier die höchsten Carbonatisierungstiefen festgestellt werden. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, die Feuchtigkeit zu regulieren, zeigte der Versuch bei 10 barg zwar höhere Carbonatisierungstiefen als ohne Druck, das Verhältnis zwischen M3 und RM1 änderte sich jedoch massiv und betrug 4,4, so dass Versuche bei Drücken > 5 barg nicht weiterverfolgt wurden. Versuche bei 1 – 5 barg spiegelten mit Verhältniswerten zwischen 1,51 und 1,77 die unterschiedlichen Bindemittelarten wider. Auf eine Auswertung der Verhältniswerte bei natürlichen Bedingungen wurde aufgrund der kurzen Versuchszeit

und der damit verbundenen nicht messbaren Carbonatisierungstiefe von RM1 verzichtet. Auch eine Interpretation der Carbonatisierungstiefen bei 10 barg ist aufgrund der fehlenden Feuchteregulierung nicht sinnvoll. Die Ergebnisse der Porositätsmessungen zeigt Abbildung 59 für P0, P1, P5 und zum Vergleich die Porengrößenverteilung der vierjährigen natürlichen Carbonatisierung (vgl. Abschnitt 4.3). Die stärkste Abnahme der Gesamtporosität auf 12,4 Vol.-% wurde bei RM1 bei 5 bar und bei M3 bei 1 bar mit 12,5 Vol.-% festgestellt. Eine systematische Änderung des Porengefüges durch den erhöhten Gasdruck wurde nicht festgestellt. So zeigt Abbildung 59 die signifikante Abnahme im Gelporenbereich durch C-S-H-Carbonatisierung sowie die damit verbundene Mikrorissbildung, die bei RM1 deutlich stärker ausgebildet war als bei M3. Aufgrund der kurzen Versuchszeit konnte bei M3 keine Mikrorissbildung durch Carbonatisierungsschwinden festgestellt werden, was die Unterschiede zur natürlichen Carbonatisierung erklärt. Im Vergleich zu Versuchen ohne Gasdruck für 28 d wurde das Gefüge wesentlich weniger stark verändert.

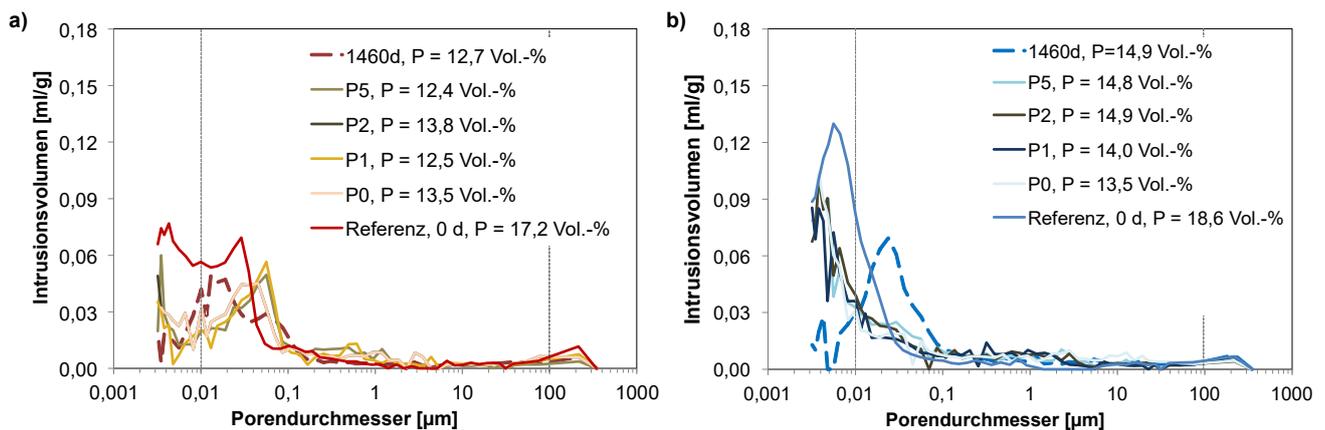


Abbildung 59: Porengrößenverteilung von RM1 (links) und M3 (rechts) vor als auch nach vierjähriger Carbonatisierung sowie bei 2 Vol.-% und unterschiedlichen Drücken (Px) für sieben Tage

Dies bestätigten auch Versuche von Schratt [231], der in seiner Masterarbeit die in Kapitel drei vorgestellten Mörtelproben RM1, M2, M3 und M4 bei 2 Vol.-% CO_2 sowie 0, 1, 2 und 3 barg Überdruck im Autoklav für eine Beaufschlagungsdauer von 12 d carbonatisierte, Abbildung 60. Um den Zyklus in den Laboralltag zu integrieren und nicht an Wochenenden die Feuchte manuell regulieren zu müssen, wurden die Proben jeweils von Montag-Donnerstag im Druckbehälter gelagert und schließlich von Donnerstag bis Montag CO_2 -frei bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und $60 \pm 3\%$ RH zwischengelagert.

Die mittleren Carbonatisierungstiefen nach drei Beaufschlagungszyklen sind für den Versuch bei 2 barg Überdruck (P2) sowie bei Atmosphärendruck in Abbildung 61 a und b zusammengefasst. Der Versuch bei 2 barg war der Einzige bei Gasüberdruck, der die natürlichen Bindemittelverhältnisse korrekt abbildete, was nach Schratt daran liegen könnte, dass bei den anderen Überdruckversuchen die relative Feuchte immer wieder außerhalb des Zielbereichs von 50 – 70 % RH lag. Hier kam es bei einer Erhöhung von 2 auf 3 barg noch zu einer weiteren Steigerung der Eindringtiefe, allerdings ist das Verhältnis von M3/RM1 nur noch bei 1,4, während es bei 2 barg mit 1,6 dem unter natürlichen Bedingungen beobachteten Verhältnis am nächsten kommt. Schratt konnte die Abnahme der Feuchte im Randbereich bestätigen, was die Verringerung der Ausgleichsfeuchte durch die Änderung der Mikrostruktur widerspiegelt und bei M2 sowie M3 stärker ausgeprägt war. Abbildung 61 c zeigt die Veränderung der Porenverteilung. Die festgestellte Abnahme der Gelporosität und gleichzeitige Bildung von Mikrorissen deutet wie bereits erläutert auf die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen zu größerem, decalciniertem Silikagel hin [138; 179]. Hierbei ist zu beachten, dass die dargestellten Messungen zu einem ähnlichen Zeitpunkt durchgeführt wurden. Bei den Referenzmessungen waren die Proben 4,3 Jahre CO_2 -frei bei $20 \pm 3^\circ\text{C}$ und $63 \pm 3\%$ RH gelagert und die NAC-Proben ebenso lange unter natürlicher Carbonatisierung.

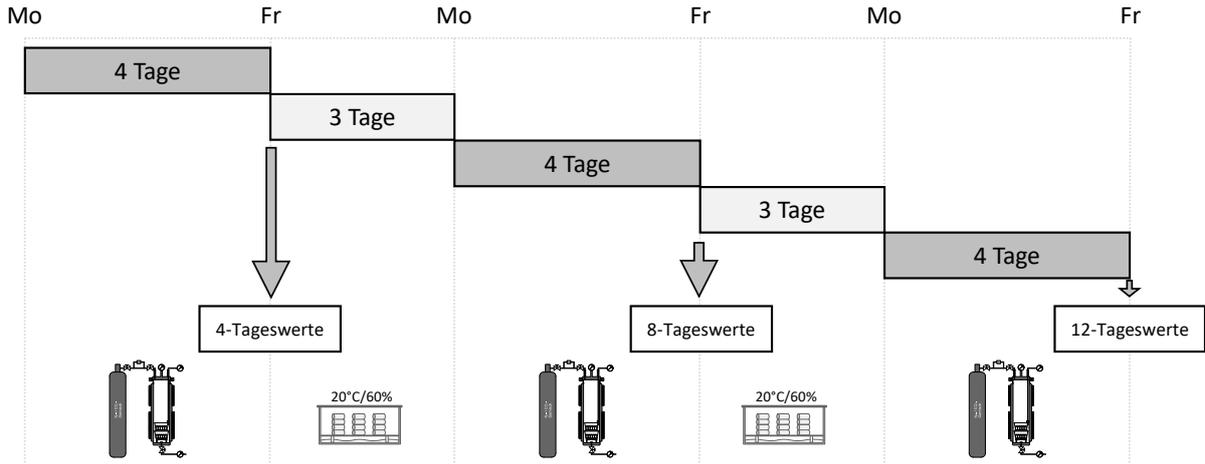
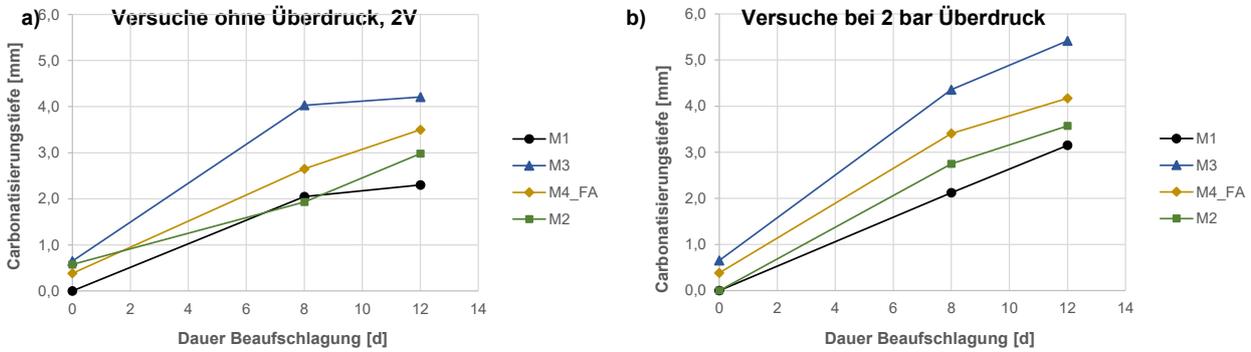


Abbildung 60: Labortauglicher Zyklus der erhöhten CO₂-Beaufschlagung [231]



c) Übersicht Veränderung des Porenraums (MIP)

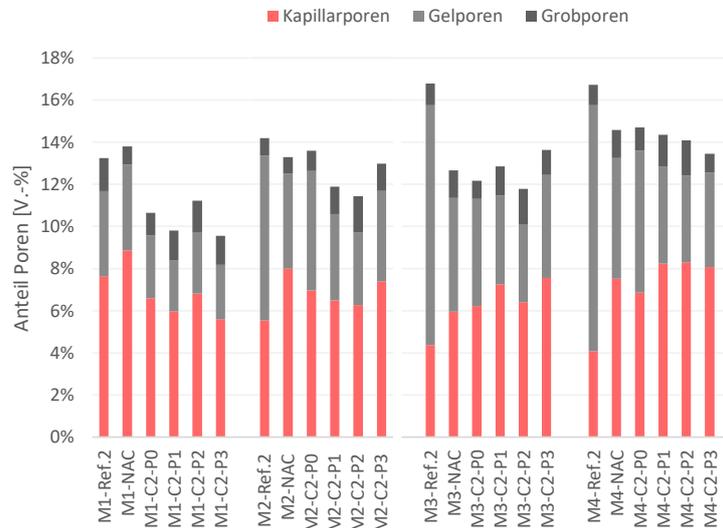


Abbildung 61: Carbonatisierungstiefe der Mörtel RM1 (M1), M2, M3 und M4_FA bei a) 2 Vol.-% CO₂ und Atmosphärendruck und b) 2 Vol.-% CO₂ und 2 bar Überdruck, c) Ergebnisse der Quecksilberdruckmessungen (MIP) [231]

Schmitt ermittelte damit unter Atmosphärendruck $k_{ACC,12d}$ -Werte, die bei Bezug auf 0,05 Vol.-% im Mittel um den Faktor 1,46 höhere Carbonatisierungskoeffizienten erreichten als unter natürlichen Bedingungen. Bei 2 barg konnte die Beschleunigung im Mittel um den Faktor 1,84 erhöht werden, was das Potential der Druckcarbonatisierung bestätigt, Tabelle 21. Auch lagen hier die Beschleunigungsfaktoren mit Werten zwischen 1,8 und 2,0 nah beieinander, was ebenso auf die Beschleunigung bei Atmosphärendruck und 12-tägiger

Lagerung von Schrott zutrifft, während in eigenen Untersuchungen M3 und M4 wesentlich stärker beschleunigt wurden als M1 und M2. Dies wird auf die allgemein niedrige Carbonatisierungstiefe der Proben RM1 und M2 zurückgeführt, deren Carbonatisierungstiefe zum Bezugszeitpunkt von 28 d \leq 2 mm war und damit eine belastbare Aussage aufgrund der hohen Streuungen nicht möglich macht.

Die Gefügeveränderungen waren infolge Druckcarbonatisierung ähnlich zu der Änderung bei Atmosphärendruck, was bereits die Mörtelscheiben (Abschnitt 5.3.2) zeigten. Portlandit verblieb in den RM1-Proben, während – unabhängig von der Art der Carbonatisierung bei M2, M3 und M4_FA kein Portlandit mehr detektiert wurde. Der amorphe Anteil bzw. C-S-H* nahm bei M4_FA, M5 und M3 infolge Carbonatisierung stärker ab als bei RM1, was auch an dem geringeren initialen Portlanditgehalt liegen könnte. Neben Calcit wurde mittels XRD auch Vaterit gemessen (Anhang D). Der Anteil an Vaterit war bei M3 und M4_FA am höchsten. Den geringsten Gehalt wies M2 auf, was am Kalksteinmehlgehalt liegt, der als Keimbildner für Calcitkristalle fungiert [31; 43].

Tabelle 21: Carbonatisierungskoeffizienten $k_{ACC, xV, yd} = x_{d, yd} / \sqrt{(y/365)} \cdot \sqrt{(CO_{2, ACC} / CO_{2, NAC})}$ und Beschleunigungsfaktoren $b = k_{ACC, xV, yd} / k_{NAC, gew\ddot{a}hlt}$ von RM1, M2, M3, M4_FA, berechnet mit eigenen Daten und Daten aus Schrott [231]

	RM1	M2	M3	M4
$k_{NAC, gew\ddot{a}hlt}$	1,44	1,83	2,39	2,04
$k_{ACC, 2V, 28d}$	1,5	1,8	4,1	3,6
$k_{ACC, 2V, 12d}$	2,0	2,6	3,7	3,0
$k_{ACC, 2V, 12d, P1}$	3,4	3,1	3,2	4,1
$k_{ACC, 2V, 12d, P2}$	2,9	3,2	4,8	3,9
$k_{ACC, 2V, 12d, P3}$	3,1	4,1	5,7	3,7
$b_{NAC-ACC, 2V, 28d}$	1,0	1,0	1,8	1,8
$b_{NAC-ACC, 2V, 12d}$	1,4	1,4	1,5	1,5
$b_{NAC-ACC, 2V, 12d, P1}$	2,4	1,7	2,2	1,9
$b_{NAC-ACC, 2V, 12d, P2}$	2,0	1,8	2,0	1,9
$b_{NAC-ACC, 2V, 12d, P3}$	2,1	2,3	2,4	1,8

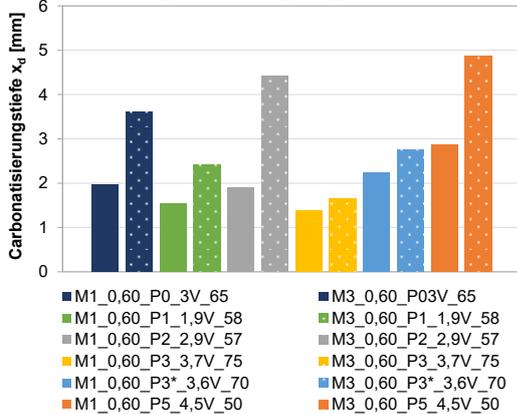
Die Mörtelzylinder M1_0,60 und M3_0,6 mit hohen w/z-Werten wurden bei 3 Vol.-% CO₂ von Haas [235] untersucht, Abbildung 62. Hier zeigte sich erst ab einem Druck von 5 barg eine merkliche Erhöhung der Carbonatisierungstiefe, was den stark schwankenden Umgebungsbedingungen bei den Versuchsserien von Haas im Autoklav geschuldet ist. So zeigt Abbildung 62 b beispielhaft, dass insbesondere während der ersten Tage deutlich höhere Luftfeuchten > 80 % RH im Autoklav gemessen wurden. Auch die CO₂-Konzentrationen schwankten zwischen 2,1 und 4,5 Vol.-%. Die Automatisierung des Versuchsaufbaus ist daher für einen wirtschaftlichen Einsatz in der Praxis entscheidend.

Aufgrund der stark streuenden relativen Feuchtebedingungen im Autoklav (Tabelle D1 im Anhang) wird auf eine Diskussion der Carbonatisierungstiefen an dieser Stelle verzichtet. Allerdings zeigten die von Haas durchgeführten ¹H-NMR Messungen, dass Wasser, welches während der Carbonatisierung frei wird, nicht zu einer Erhöhung des Feuchtegehalts der Proben führt, Anhang D. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass während der beschleunigten Carbonatisierung mit und ohne Druck schnell eine Ausgleichsfeuchte hergestellt werden kann. Die Messungen zeigten, dass der Feuchtegehalt hinter der angezeigten Carbonatisierungsfront liegt. Hier wird Wasser durch die Reaktion frei und deutet damit den Übergangsbereich vom carbonatisierten zu dem nicht carbonatisierten Bereich an. Für natürlich carbonatisierte Proben lag die Feuchtefront in einem Abstand von ca. 3 mm zur Carbonatisierungsfront. An den beschleunigt carbonatisierten Proben wurde ein deutlich reduzierter Übergangsbereich von 1,5 mm gemessen. Die Gesamtporosität nahm mit zunehmender Carbonatisierung, unabhängig von der exakten Exposition, ab, Abb. 62 c, d, e und f. Bei Proben mit Portlandzement konnte eine Verfeinerung der Porenstruktur, bei Proben mit Hochofenzement eine

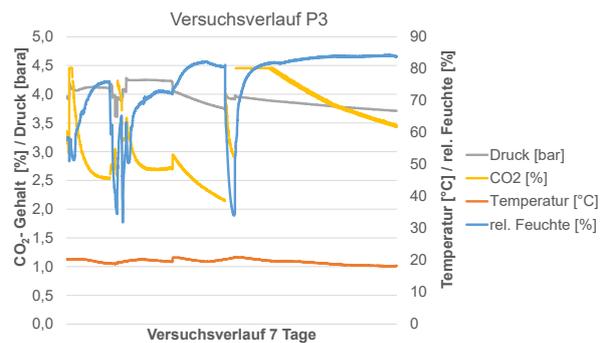
Vergrößerung festgestellt werden, was die Ausführungen in Kapitel 2 bestätigt. Abbildung 62 c und d zeigen die Veränderungen der Porengrößenverteilung ohne Atmosphärendruck sowie bei 3 bar Überdruck über eine Dauer von 28 Tagen. Mit zunehmender Beaufschlagungsdauer sinkt die Gesamtporosität weiter. Abgesehen von der Abnahme der Gesamtporosität treten zwischen 7 und 28 Tagen keine signifikanten Veränderungen in der Porengrößenverteilung selbst auf. Bei M1 dominiert die Verfeinerung, wobei sich auch Mikrorisse im Bereich $> 0,17 \mu\text{m}$ bilden. Bei M3 findet eine deutliche Vergrößerung des Porensystems statt. So ist nach siebtägiger Beaufschlagung ein weiterer Maximalpeak der Porengrößenverteilung bei ca. $0,4 \mu\text{m}$ feststellbar. Ein signifikanter Einfluss des Drucks auf die Gefügestruktur konnte nicht festgestellt werden. Wie Abbildung 62 e und f zeigen, kam es bei Atmosphärendruck zu einer stärkeren Verdichtung und gleichzeitig auch stärkeren Vergrößerung des Porensystems.

Alle M1-Proben wiesen unabhängig von der Versuchsdauer noch Portlandit auf, wobei der Anteil fortlaufend reduziert wurde und sowohl Calcit als auch Vaterit mit fortschreitender Carbonatisierung gebildet wurden, s. Anhang D. Die Proben mit Hochofenzement wiesen infolge beschleunigter Carbonatisierung einen größeren Calcitanteil auf, was auf eine stärkere C-S-H-Carbonatisierung hindeutet. In den beschleunigt carbonatisierten Proben konnte mehr Vaterit festgestellt werden als unter natürlichen Bedingungen, was jedoch an der kurzen Versuchsdauer liegen könnte und sich Vaterit damit noch nicht in Calcit umwandeln konnte.

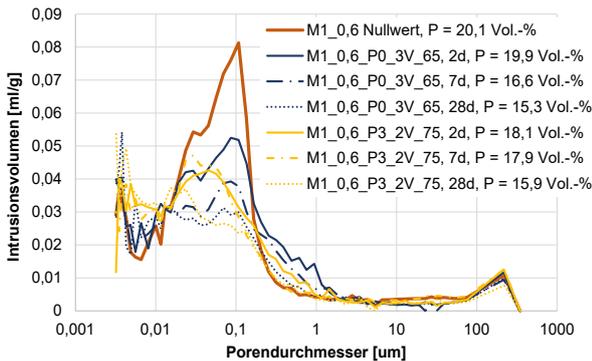
a) Carbonatisierungstiefen M1_0,60_7d



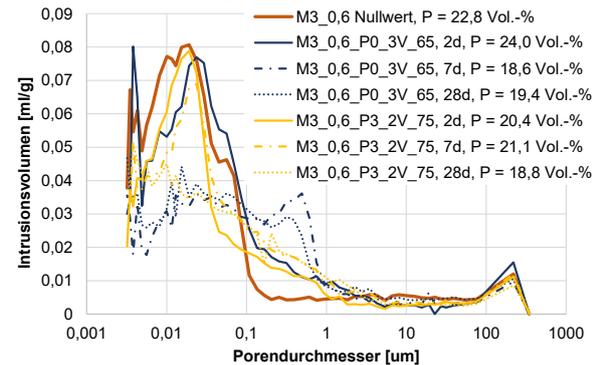
b) Sensorauswertung im Autoklav während der ersten 7d



c) Porengrößenverteilung über Zeit (M1_0,6_P0 und P3)



d) Porengrößenverteilung über Zeit (M3_0,6_P0 und P3)



e) Porengrößenverteilung 0 und 7d (M1_0,6)

f) Porengrößenverteilung 0 und 7d (M3_0,6)

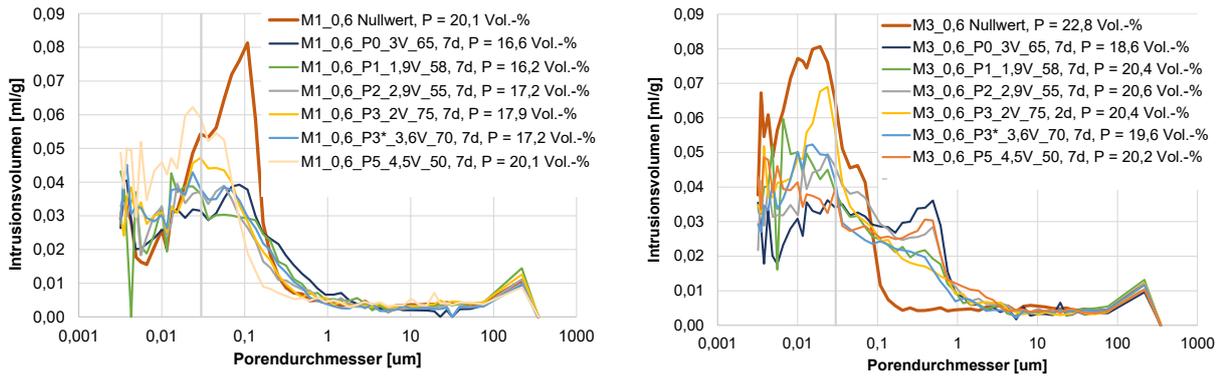


Abbildung 62: Messergebnisse an Mörtelzylindern mit $w/b=0,60$ [235]: a) Carbonatisierungstiefe, b) CO_2 -Gehalt, Druck, Temperatur und relative Luftfeuchte während dem Versuch bei 3 bar, c) Porengrößenverteilung vom M1_0;60 vor sowie nach 2, 7 und 28d bei Atmosphärendruck (P0) sowie bei 3 bar Überdruck, d) Porengrößenverteilung vom M3_0;60 vor sowie nach 2, 7 und 28d bei Atmosphärendruck (P0) sowie bei 3 bar Überdruck, e) Porengrößenverteilung vom M1_0;60 vor und nach jeweils 7d bei verschiedenen Gasdrücken, f) Porengrößenverteilung vom M3_0;60 vor und nach jeweils 7d bei verschiedenen Gasdrücken

Krumscheid [205] untersuchte in seiner Masterarbeit Betone mit den hier verwendeten CEM I und CEM III-Zementen, w/z -Werten von 0,50 und einem Zementgehalt von 300 kg/m^3 . Als Gesteinskörnung wurde eine A/B 8-Sieblinie verwendet. Die Stoffraumrechnung ergab für den Beton mit CEM I („B1“) einen Gehalt von 1939 kg/m^3 sowie für den Beton mit Hochofenzement („B3“) 1923 kg/m^3 . Er carbonatisierte die Proben u.a. für sieben Tage bei 2 Vol.-% und 2 barg. Ziel war es, die Auswirkungen zyklischer Beanspruchungen von CO_2 unter erhöhtem Gasdruck auf Betonproben zu untersuchen und die Möglichkeit einer beschleunigten Prüfung des Carbonatisierungswiderstands anhand einer derartigen Versuchsmethodik zu erörtern. Die Herstellung, Nachbehandlung und Vorkonditionierung erfolgte analog zu den Mörtelzylindern, nur dass Betonzylinder mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 100 mm hergestellt wurden und zum Ende der Nachbehandlung mittig gesägt wurden. Die gesägten Flächen wurden als Prüfflächen verwendet.

Krumscheid konnte zeigen, dass der Carbonatisierungsfortschritt der Zyklen mit Gasüberdruck nach sieben-tägiger Beaufschlagung wesentlich höher ausfiel als ohne Druckbeaufschlagung (Faktor B1: 3,7; Faktor B3: 1,6). Das Verhältnis zwischen B3/B1 lag bei den effektivsten Zyklen im Mittel bei 1,6 und spiegelt damit gut die natürlichen Verhältnisse wider. Abbildung 63 zeigt exemplarisch die Messergebnisse des effektivsten Zyklus „Z4“, in der die Dauer der Druckbeaufschlagung zur Berücksichtigung der immer tiefer liegenden Carbonatisierungsfront sowie einem dichteren Betongefüge mit der Zeit erhöht wurde:

Z4: Druckbeanspruchung von 2 bar Überdruck für 4 h an Tag 1, 8 h an Tag 2 und 3 sowie 24 h im weiteren Verlauf. Dazwischen erfolgte die Lagerung im Klimaschrank von bis zu maximal 24 h bei 2 Vol.-% CO_2 und $50 \pm 2 \% \text{ RH}$ ($x1 \triangleq 20 \text{ h} - 16 \text{ h} - 16 \text{ h} - 24 \text{ h} - 24 \text{ h}$)

Die Carbonatisierungstiefe nach sieben Tagen lag bei B1 im Mittel bei 2,6 mm, wobei Bereiche mit einer leicht hellrosanen Verfärbung mit als carbonatisierter Bereich berücksichtigt wurden. Der Mittelwert für B3 betrug nach sieben Tagen 3,75 mm. Der Verhältniswert beträgt damit 1,44 und ist damit leicht geringer als der von Stark et al. gefundene Wert von 1,6 für Betone mit einem w/z -Wert von 0,60 [45]. Bedingt durch die inhomogene Zusammensetzung des Betons wies die Carbonatisierungstiefe Streuungen auf. Insbesondere beim Beton mit CEM I war der Farbumschlag nicht scharf, sondern eine hellrosane Verfärbung zwischen transparent und pink war erkennbar und erschwerte das korrekte Ablesen. Die Messergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ sind in Abb. 63 c und d dargestellt. Durch den größeren Durchmesser der Betonzylinder musste bei den Messungen keine Glasscheibe untergelegt werden und es konnte eine tiefer in Probeninnere gemessen werden. Bedingt durch die stärkere Portlanditcarbonatisierung des B1 wurde deutlich mehr Wasser frei, während B3 zusehends austrocknete, was auf die Abnahme der Gelporosität und der Polymerisation der C-S-H-Phasen zurückgeführt werden kann. So überlagerten sich bei B1 wie bereits in Kapitel 4 diskutiert, Effekte aus Wasserfreisetzung durch chemische Reaktion und Entwässerung durch örtlich veränderte Ausgleichsfeuchte. Wasser wird dabei einerseits an die

Umgebung abgegeben und andererseits in das Probeninnere umverteilt. Das angereicherte Wasser hinter der Carbonatisierungsfront führte hier zu einem deutlichen Anstieg im Signalverlauf der NMR-Messung.

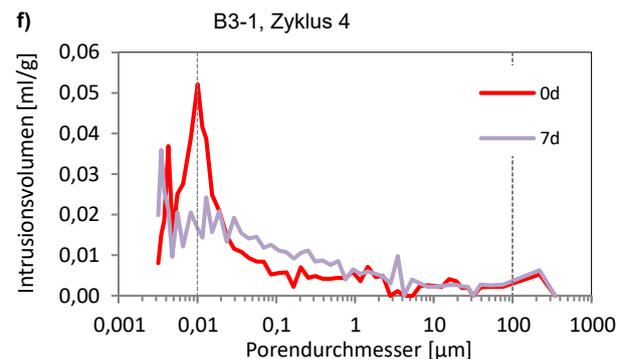
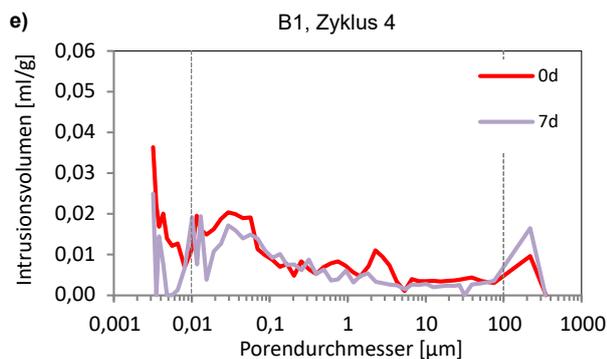
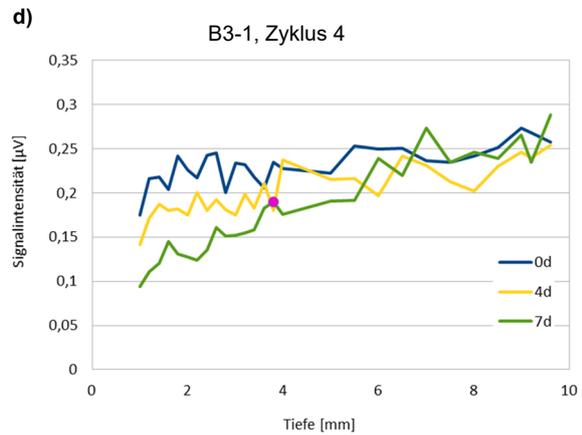
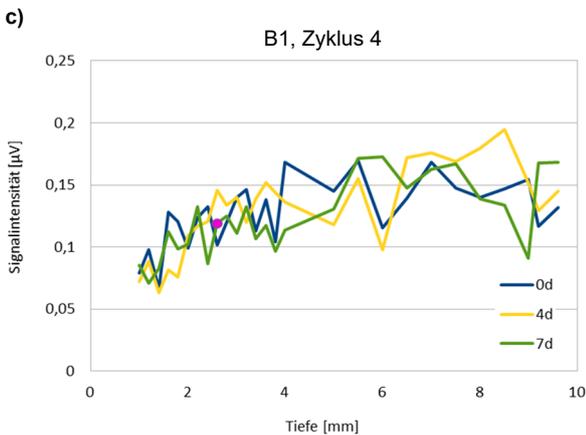
Infolge beschleunigter Carbonatisierung bei 2 Vol.-% CO₂ und variierenden Feuchte- und Druckbedingungen zeigte B1 stets eine Verdichtung des Porengefüges, was bereits an Mörtelzylindern als auch in der Literatur [47; 58] festgestellt wurde. Hier nahm der Portlanditgehalt ab, wobei XRD-Messungen zeigten, dass nach den verschiedenen Beaufschlagungszyklen stets restliches Portlandit in den Proben mit CEM I verblieb. Dies deckt sich mit den vorangegangenen Ergebnissen. Da der Calcitgehalt weiter zunahm, kann auf eine Carbonatisierung der C-S-H-Phasen geschlossen werden. Calcit war die einzige Phase, die infolge Carbonatisierung an Betonproben festgestellt wurde.

Die Untersuchungen an B3 mit CEM III ergaben eine deutliche Zunahme des Kapillarporenanteils im Porengefüge. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass hier im Ausgangszustand nahezu kein Portlandit vorhanden ist, wodurch die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen ausgeprägter ist. Die Folge ist die Bildung eines hoch porösen Ca-modifizierten Kieselgels. Die zunehmende Vergrößerung des Porensystems war an einer verbesserten Feuchteabgabe im Randbereich der Proben bis in einige Millimeter Tiefe zu erkennen, Abb. 63 c und d. Während mit zunehmendem Kapillarporenraum und wirksamer Entwässerung der CO₂-Transport bei B3 begünstigt wurde, konnte dieser bei zunehmend verdichtetem Porengefüge und angereichertem Wasser in den Poren der CEM I – Betone (B1) nur verlangsamt ablaufen, weshalb die Carbonatisierung hier gehemmt wurde. Zu beachten hierbei ist, dass keine Kalibrierung erfolgte und damit die gemessenen Signalintensitäten hier in µV dargestellt sind. Die Kalibrierung ist nur im Rahmen einer Mischungszusammensetzung konstant. Aufgrund der erhöhten magnetischen Suszeptibilität ist die Signalintensität bei Proben mit CEM III erhöht, da Hochofenschlacke mehr ferromagnetisches Fe und ferrimagnetisches Fe₃O₄ enthält als Portlandzement.

a) Carbonatisierungstiefe B1



b) Carbonatisierungstiefe B2



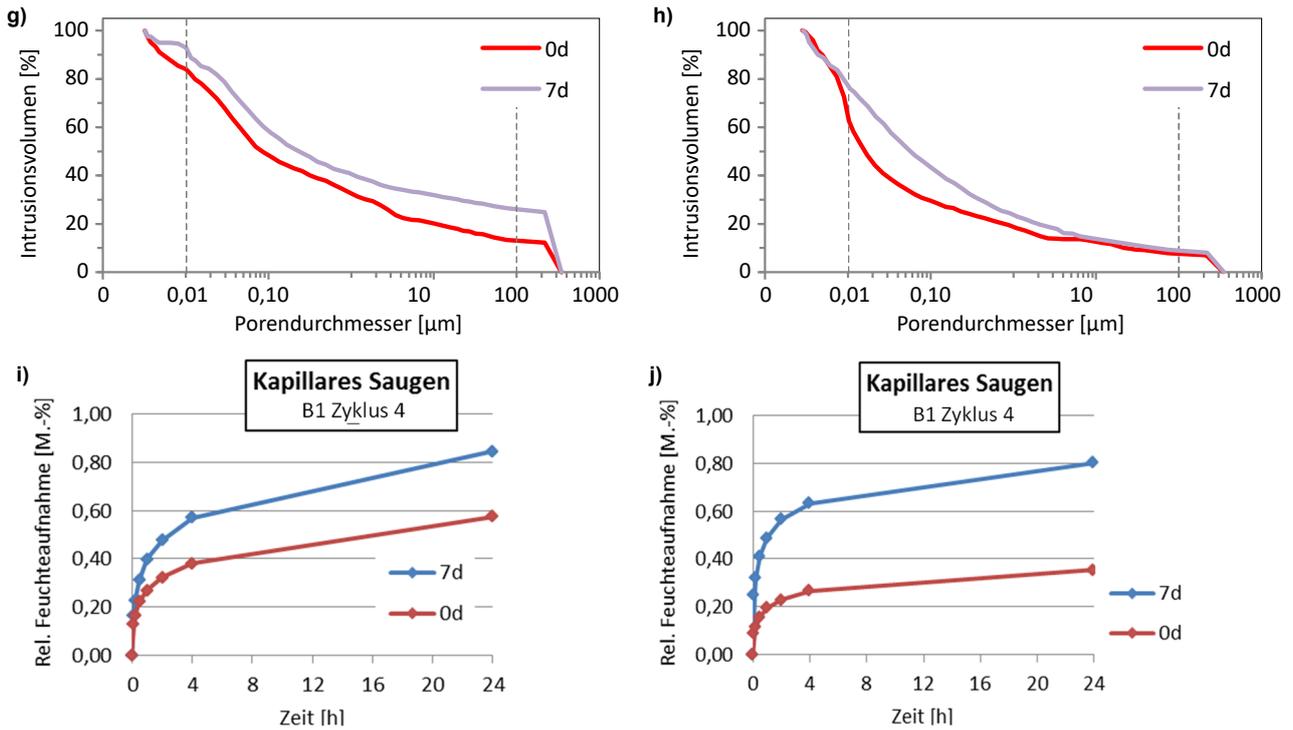


Abbildung 63: Ergebnisse an Betonproben aus [205]: a) Visualisierung der Carbonatisierungstiefe nach siebentägiger zyklischer Beaufschlagung von B1, b) Visualisierung der Carbonatisierungstiefe nach siebentägiger zyklischer Beaufschlagung von B3, c) Ergebnisse der NMR-Messungen in der Betonrandzone (Signalintensitäten ~ Wassergehalt) von B1, d) Ergebnisse der NMR-Messungen in der Betonrandzone (Signalintensitäten ~ Wassergehalt) von B3, e) Porengrößenverteilung B1, f) Porengrößenverteilung B3, g) Kumulatives Intrusionsvolumen B1, h) Kumulatives Intrusionsvolumen B3, i) Kapillare Wasseraufnahme B1, j) Kapillare Wasseraufnahme B3

Die gemessene Austrocknung von B3 lag am geringen Portlanditgehalt (Abb. 64), was eine ausgeprägte Carbonatisierung der C-S-H-Phasen zur Folge hatte und mit einer Mikrorissbildung einherging. Diese Mikrorissbildung, die als Vergrößerung in der Porengrößenverteilung (Abbildung 63 f und h) sowie als Anstieg im Kapillarporenbereich sichtbar ist, ermöglicht ein schnelles und wirksames Abführen von Feuchtigkeit aus dem Probeninneren. Durch die fehlende Portlanditcarbonatisierung blieb hier eine Gefügeverdichtung aus. Das entstehende Netzwerk aus Mikrorissen ermöglichte nicht nur eine effektive Feuchteabgabe, sondern auch eine schnellere Nachdiffusion von CO₂. Das damit stärker auftretende Carbonatisierungsschwinden kann indirekt auch durch den stärkeren Anstieg im kapillaren Saugen (Abbildung 63 i und j) bestätigt werden.

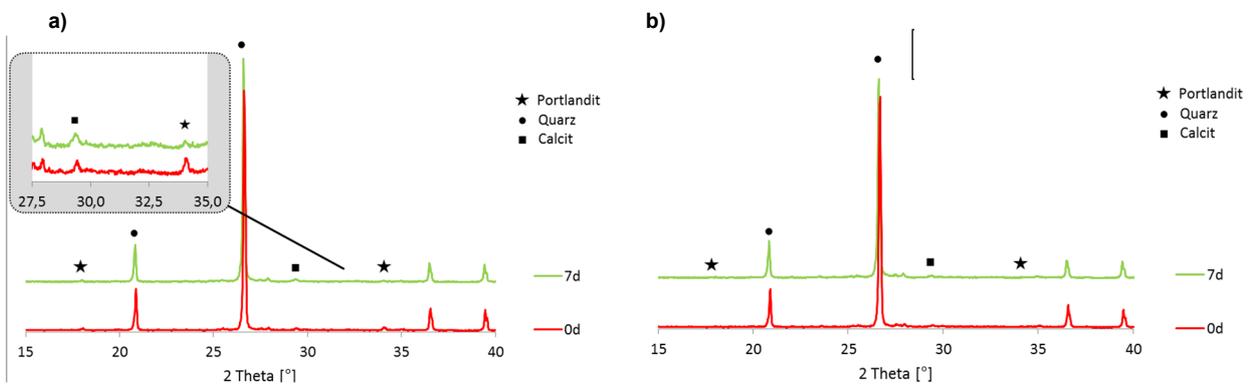


Abbildung 64: Qualitative XRD-Messergebnisse der Betonproben vor (rot) und nach CO₂-Beaufschlagung für sieben Tage mit einem Druck-Wechselzyklus „Z4“ (grün); links: B1 (Beton mit CEM I); rechts: B3 (Beton mit CEM III) [205]

Krumscheid beaufschlagte die Betonzylinder auch bei Atmosphärendruck, 2 Vol.-% und relativen Luftfeuchten von 50 ± 2 sowie 65 ± 2 % RH, die im automatisierten Klimaschrank mit hoher Genauigkeit gehalten werden konnten. Erwartungsgemäß carbonatisierten die Betonproben bereits nach sieben Tagen bei 50 % RH mit 2,21 (B1) und 2,44 cm (B3) deutlich stärker als bei 65 % RH mit 1,52 mm (B3-1) bzw. 1,82 mm (B3-2), Abbildung 65, so dass nachfolgend für die Überdruckversuche die Rolle des Sättigungsgrads des Porengefüges untersucht wird.

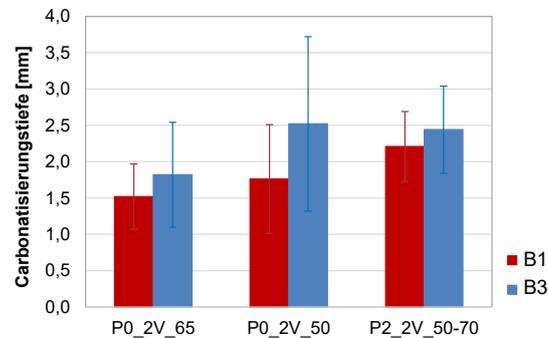


Abbildung 65: Vergleich der gemessenen Carbonisierungstiefen nach siebentägiger, konstanter Beaufschlagung, Daten aus [205]; P0: Atmosphärendruck, P2: 2 bar Gasdruck, 2V: 2 Vol.-% CO₂; 65 / 50 und 50-70 bezeichnen die relative Luftfeuchte in % während der CO₂-Beaufschlagung

5.4 Die Rolle des Ausgangsfeuchtegehalts auf die Carbonatisierung

5.4.1 Variation des Ausgangsfeuchtegehalts bei erhöhten CO₂-Konzentrationen

Versuche bei 2 Vol.-% CO₂

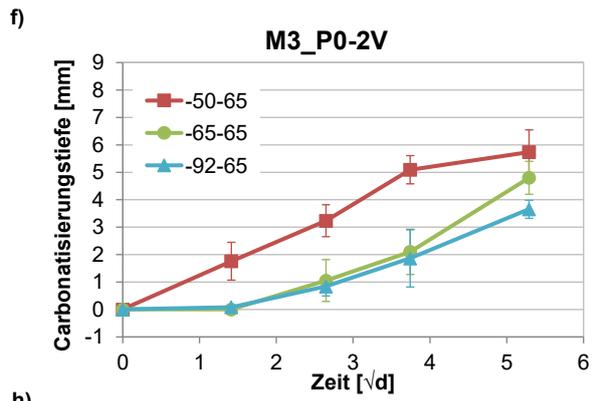
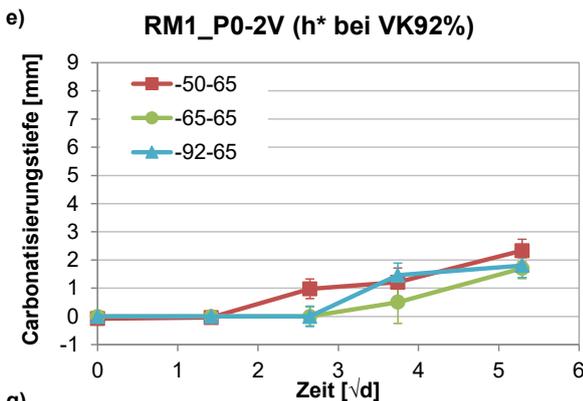
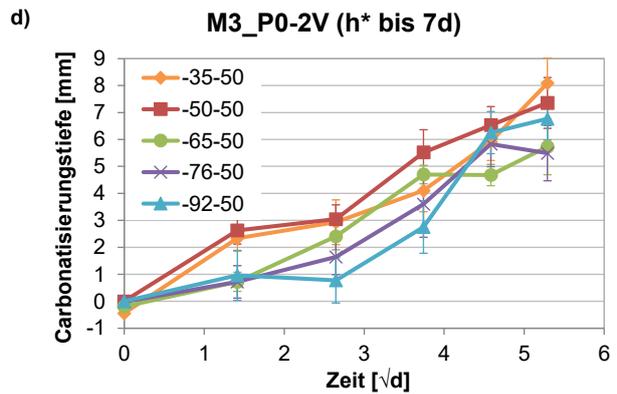
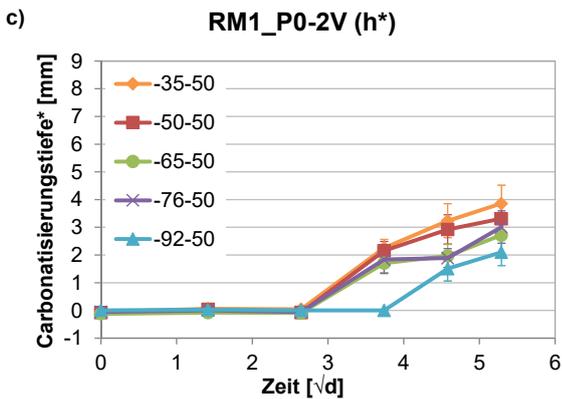
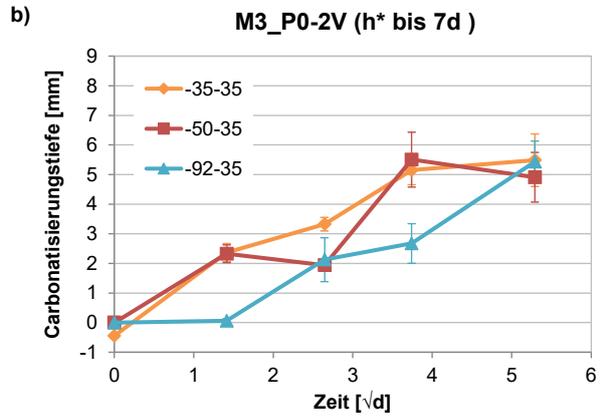
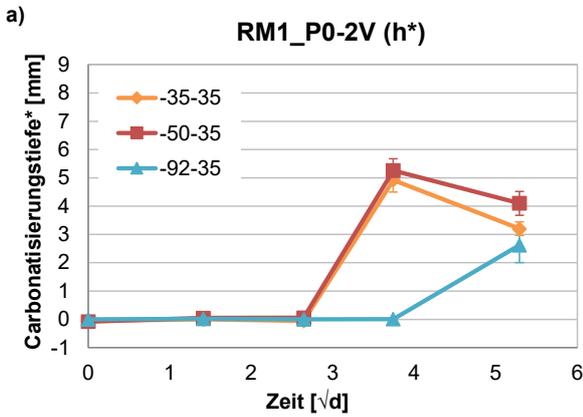
Bereits in Urbonas et al. [1] konnte bei Untersuchungen mit überkritischem CO₂ gezeigt werden, dass der Ausgangsfeuchtegehalt eine signifikante Rolle auf die Carbonisierungsgeschwindigkeit spielt. Dabei ist anzumerken, dass bei den Versuchen aus der Literatur [1; 43; 161; 162; 236] jeweils mit 100 % CO₂ gearbeitet wurde, was auch eine wesentlich intensivere Carbonatisierung bedeutet. Bei den hier dargestellten Versuchen wurde die Luftfeuchte im Druckbehälter manuell auf verschiedene Expositionsfeuchten von 35 ± 5 , 50 ± 5 , 65 ± 5 und 90 ± 5 % RH gehalten. Daneben wurden Mörtelzylinder der Zusammensetzung RM1 und M3 nahezu CO₂-frei bei relativen Luftfeuchten von 35, 50, 65 und 92 % RH bis zur Massekonstanz¹ vorgelagert und anschließend für sieben Tage beschleunigt carbonatisiert.

Abbildung 66 zeigt die Carbonisierungstiefe bei Atmosphärendruck und 50 ± 2 , 65 ± 2 sowie 92 ± 2 % RH während der CO₂-Beaufschlagung für RM1 (links) und M3 (rechts) unterschiedlich vorgelagerter Proben.

Unabhängig von der Expositionsfeuchte, CO₂-Konzentration und der Art des Bindemittels führte eine niedrigere Ausgleichsfeuchte erwartungsgemäß zu höheren Carbonisierungstiefen. Ein Vergleich der Abbildungen 66 c und e bzw. d und f zeigt, dass die Carbonatisierung bei 50 % RH wesentlich effizienter war, was durch die Literatur bestätigt wird, s. Kapitel 2 und im nachfolgenden Abschnitt gesondert diskutiert wird. Dies war der Grund, weshalb hier noch zusätzlich die Vorlagerungsfeuchte 35, 76 und 92 % aufgenommen wurden, da bei einer Expositionsfeuchtigkeit von 65 % die Unterschiede der Carbonisierungstiefen bei RM1 mit 1,8 – 2,3 mm zwischen 65 sowie 92 und 50 % Ausgleichsfeuchte ohnehin schon sehr eng zusammen lagen. Bei 50 % wurde bei einer Ausgleichsfeuchte von 35 % mit 3,9 mm die größte Carbonisierungstiefe nach 28 d bei 2 Vol.-% CO₂ gemessen. Die Probe nahm zu Beginn noch Feuchtigkeit auf, weshalb die Werte erst nach 21 d höher als bei der 50 % vorgelagerter Probe lagen. Bei RM1 führten die Ausgleichsfeuchten in der Reihenfolge $35 \geq 50 > 76$ und $65 > 92$ % RH zu den höchsten Carbonisierungstiefen nach 28 d. Bei M3 führte eine Ausgleichsfeuchte von 92 % RH bei einer Expositionsfeuchte von 50 % nach 28d mit 6,8 mm zu einer Carbonisierungstiefe, die

¹ Die Massekonstanz galt als erreicht, wenn bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen nach 24 ± 2 h die Gewichtsänderung $< 0,01$ M.-% lag.

über 65 % RH (5,7 mm) und unter 50 % RH (7,4 mm) lag. Die Ausgleichfeuchte von 35 % führte mit 8,1 mm zu der höchsten Carbonatisierungstiefe, wobei die Streuungen mit Standardabweichungen mit bis zu 0,9 mm hoch waren. Erwartungsgemäß führte die Vorlagerung bei 92 % RH zu einem zeitlich verzögerten Carbonatisierungsfortschritt, da sich hier in der Regel erst die Ausgleichfeuchte durch Austrocknung einstellen musste. Da die Probe bei 92 % Ausgangsfeuchtigkeit und 92 % Expositionsfeuchtigkeit nicht austrocknen konnte, wurde hier nach 28d auch keine Carbonatisierungstiefe gemessen (Abb. 66 g und h).



g)

h)

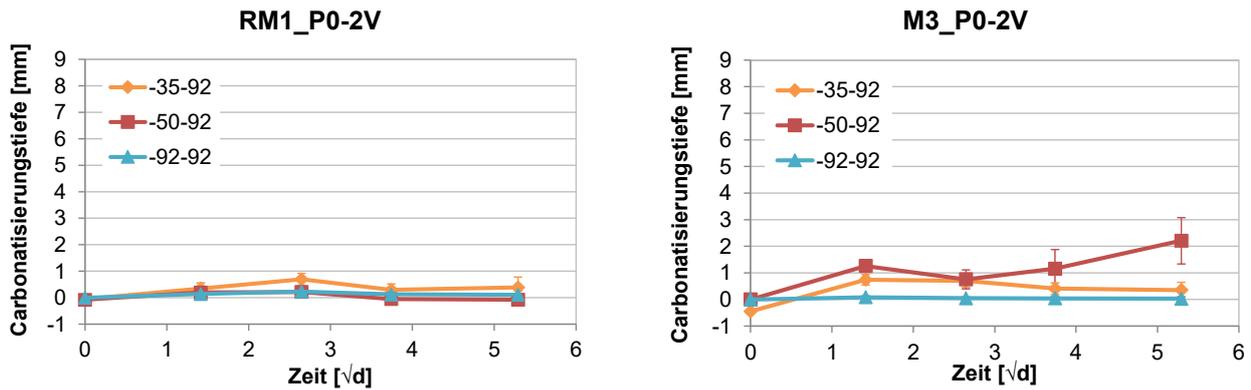


Abbildung 66: Carbonatisierungstiefe von RM1 (links) und M3 (rechts) bei jeweils konstanten Expositionsbedingungen und variierenden Ausgangsfeuchten bei 2 Vol.-% CO₂ für eine Beaufschlagungsdauer von 28d (h*: Farbumschlag zu hellrosa)

Der Einfluss der Ausgangsfeuchte war bei Proben aus CEM I bedingt durch die allgemein niedrige Carbonatisierungstiefe nicht signifikant. So waren nach 28 d die Carbonatisierungstiefen bei einer Vorkonditionierung von 35 % und 50 % bis zu 1,2 mm höher als bei Proben, die bei 92 % RH vorgelagert waren. Die Untersuchungen zeigten, dass niedrige Ausgangsfeuchtegehalte insbesondere bei M3 die Carbonatisierungsgeschwindigkeit unter beschleunigten Bedingungen erhöhen. So kann CO₂ durch die freieren Poreneingänge schneller und tiefer in das Porengefüge transportiert werden. Gleichzeitig reichen 35 % RH aus, damit ein Monolayer aus Wasser in den Kapillarporen vorhanden ist, in dem sich das CO₂ löst und mit den Alkalien der Porenlösung reagiert. Der positive Effekt geringerer relativer Luftfeuchten war erwartungsgemäß, s. Kapitel 2.

Wie in Kapitel 2 erläutert, diffundiert durch ein in hohem Maße mit Wasser gesättigtes Porensystem im Zementstein nahezu kein Kohlenstoffdioxid [43; 149; 162]. Ein höherer Sättigungsgrad des Porensystems verlangsamt demnach die Carbonatisierung zementgebundener Materialien. So ist der Verlauf bei einer Vorlagerung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 92 % anfangs erwartungsgemäß am geringsten. Sobald sich im Porengefüge ein Ausgleichsfeuchtezustand eingestellt hat, ist die Carbonatisierung hier zunächst steiler als bei Proben, die bei geringeren relativen Luftfeuchten vorgelagert wurden.

Bis auf die Expositionsbedingungen bei 35 % RH, in denen sich die hohe Ausgangsfeuchte als vorteilhaft für die Carbonatisierung erwies (Abb. 66 oben), führten geringe relative Luftfeuchte < 65 % RH zu höheren Carbonatisierungstiefen. Bedingt durch die stärkere initiale C-S-H-Carbonatisierung und die damit verbundenen Vergrößerung des Porensystems ist die Auswirkung geringerer Ausgangsfeuchtegehalte bei M3 erwartungsgemäß höher als bei RM1. Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, dass bei Atmosphärendruck die Ausgleichsfeuchte bei Werten < 92 % und ausreichend langer CO₂-Exposition bzgl. des Carbonatisierungsfortschritts von untergeordneter Rolle ist.

Die Auswirkungen der Ausgangsfeuchte auf die Phasenzusammensetzung waren überraschend hoch, was Abbildung 67 am Beispiel der Expositionsfeuchte von 50 % zeigt. So nahm der Gehalt an Portlandit mit zunehmender Ausgangsfeuchte erwartungsgemäß ab. Die Polymerisation der C-S-H-Phasen war bei einer höheren Ausgangsfeuchte stärker ausgeprägt. So nahm der amorphe Anteil von 25 % auf 20 % bei einer relativen Ausgangsfeuchte von 35 % und schließlich auf 15 % bei einer relativen Luftfeuchte von 65 % ab. Die Messergebnisse unterliegen bedingt durch die inhomogene Materialzusammensetzung Streuungen, weshalb Unterschiede in der Bildung von Vaterit nicht festgestellt werden konnten. Auffallend war die starke Carbonatisierung von Portlandit, die so bei 65 % bei den Zementsteinpulvern und Mörtelscheiben in Abschnitt 5.2.1 sowie 5.2.2 nicht festgestellt wurde.

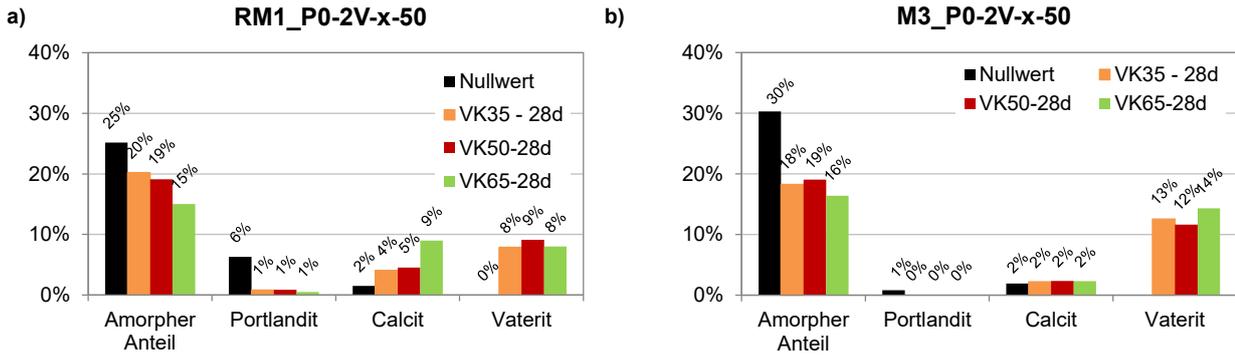


Abbildung 67: Phasenzusammensetzung von RM1 (links) und M3 (rechts) unterschiedlich vorkonditionierter Proben vor und nach siebentägiger bei Beaufschlagung bei 2 Vol.-% CO₂ und 50 % RH, normiert auf 67 % Gesteinskrönung und ZnO

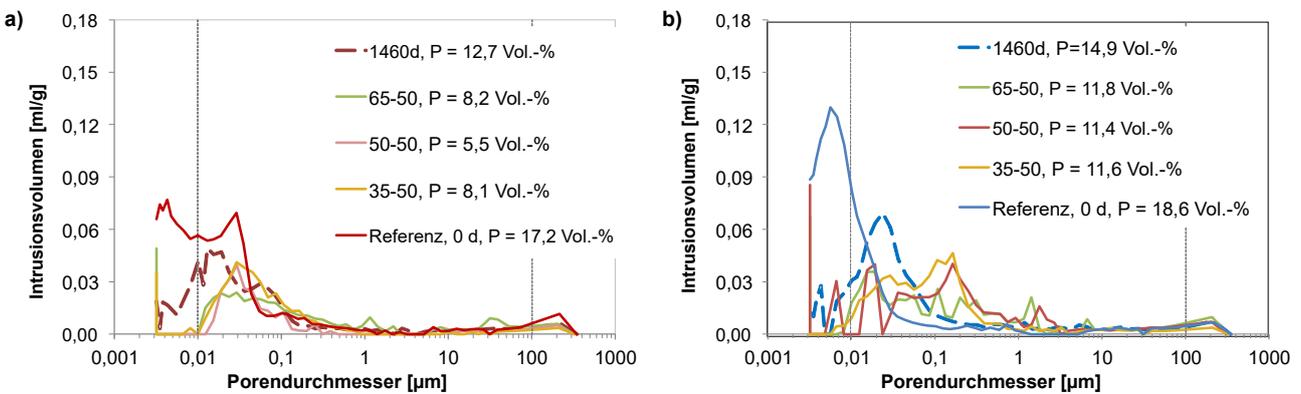
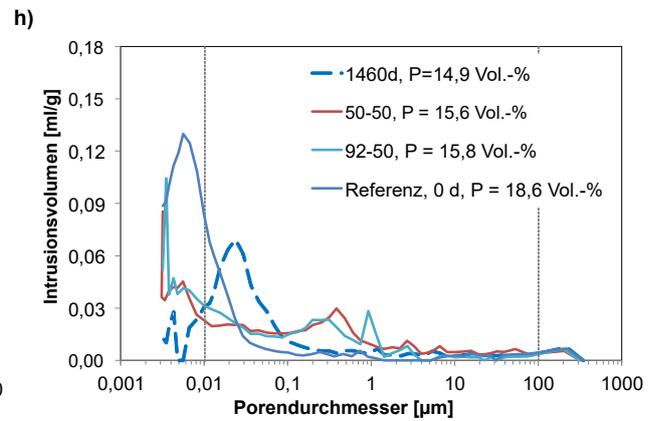
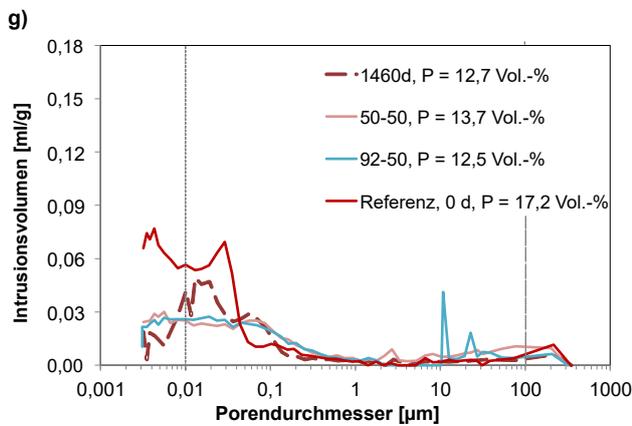
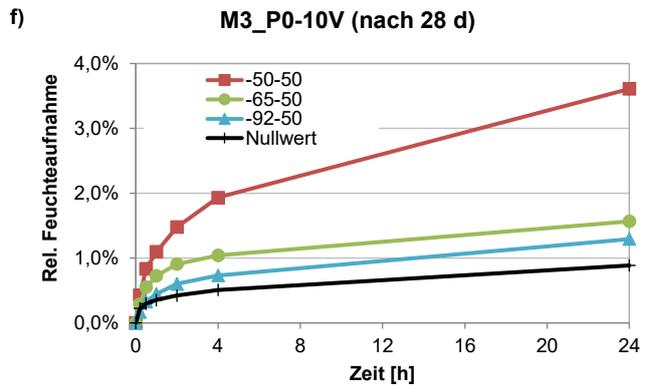
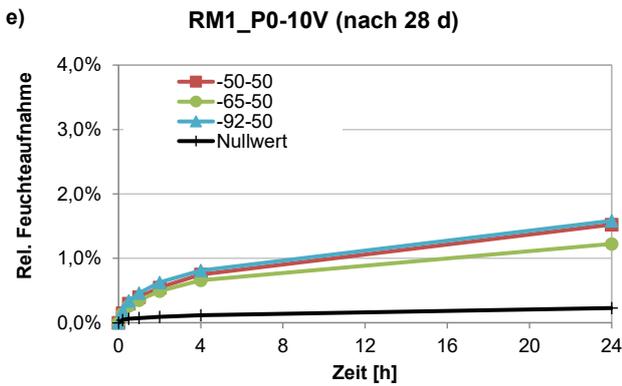
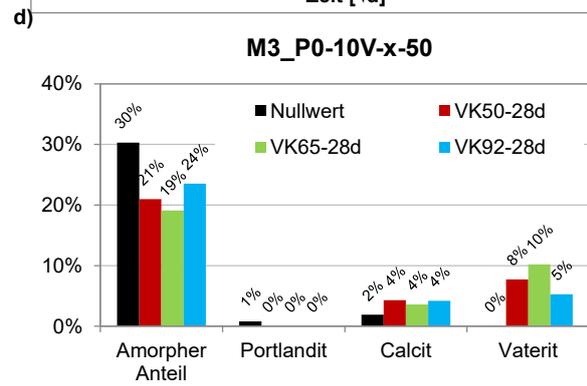
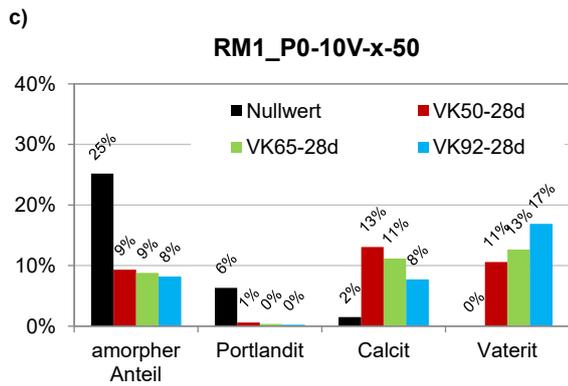
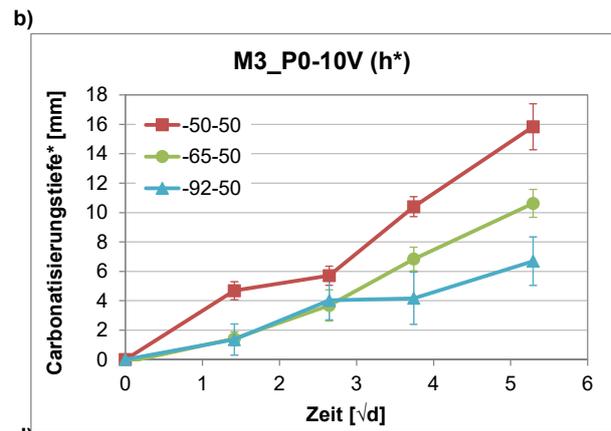
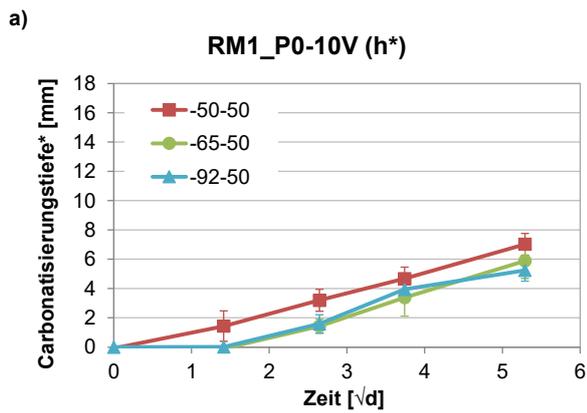


Abbildung 68: Porengrößenverteilung unterschiedliche vorkonditionierter Proben nach 28-tägiger Beaufschlagung bei 2 Vol.-% und 50 % RH: Links: RM1, rechts: M3

Abbildung 68 zeigt die Ergebnisse der MIP-Messungen vor und nach 28-tägiger Carbonatisierung bei 50 % Expositionsfuchte und unterschiedlichen Ausgangsfuchtegehalten im Vergleich zu den für vier Jahre natürlich carbonatisierten Proben. Die physikalischen Auswirkungen des Ausgangsfuchtegehalts waren wie bei den Carbonatisierungstiefen gering. So zeigt Abb. 68 links erwartungsgemäß eine signifikante Abnahme der Gesamtporosität (5,4 – 8,1 Vol.-% statt 17,2 im Ausgangszustand) und eine signifikante Abnahme der Gelporosität bei gleichzeitiger Vergrößerung bzw. Mikrorissbildung infolge Carbonatisierungsschwindens. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, sind diese Änderungen charakteristisch für die Carbonatisierung von Portlandit (Verringerung der Gesamtporosität) und C-S-H (Abnahme der Gelporosität bei gleichzeitiger Mikrorissbildung gemessen als Zunahme der Kapillarporosität).

Versuche bei 10 Vol.-% CO₂

Da die Untersuchungen in Abschnitt 5.3.3 zeigten, dass die Wasserbildung im Porengefüge bei 10 Vol.-% CO₂ ausgeprägter war als bei 2 Vol.-%, wird nachfolgend der Einfluss des Ausgangsfuchtegehalts bei 10 Vol.-% diskutiert. Hier wurden die Ausgangsfuchtegehalte von 50, 65 und 92 % RH bei einer Expositionsfuchte von 50 % RH untersucht, Abbildung 69. Die Unterschiede der Carbonatisierungstiefe sind bei RM1 wie bei 2 Vol.-% mit 1 mm gering. Anders bei 10 Vol.-% und M3: Hier konnte die hohe initiale Carbonatisierung von 4,7 mm nach 2 d bei 50 % RH Vorlagerung im Verlauf weiterer 21 d nicht wieder eingeholt werden bzw. erreichte sogar eine Carbonatisierungstiefe von 15,8 mm. Moderate Ausgangsfuchtegehalte von 50 % erwiesen sich bzgl. der Differenzierung unterschiedlicher Zusammensetzungen als vorteilhaft. Die Phasenzusammensetzung zeigte insgesamt einen hohen Umsatz an Portlandit und C-S-H (amorpher Anteil), obwohl sowohl bei RM1 als auch bei M3 bei 92 % RH in der Vorlagerung nur ein Farbumschlag zu hellrosa erzielt wurde. Das stimmt mit der Literatur überein, in der eine steigende Portlandit- und C-S-H-Carbonatisierung bei hohen relativen Luftfeuchten festgestellt wurde [31; 63; 110; 237].



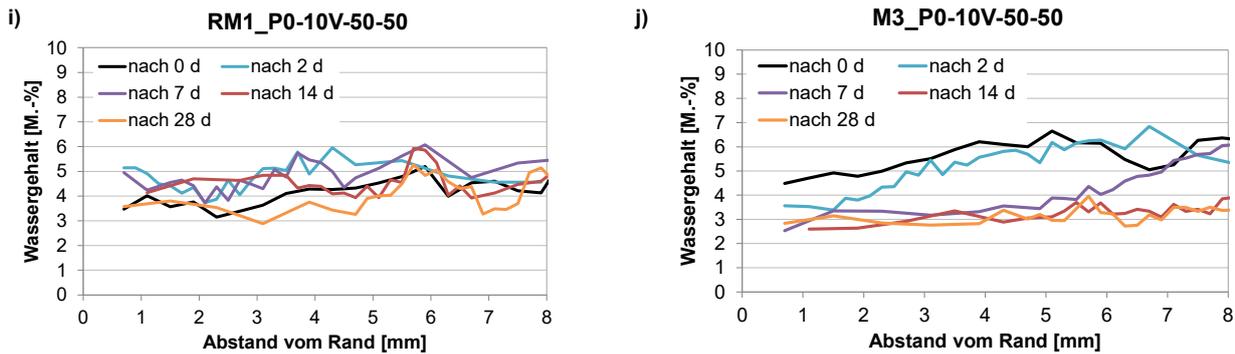


Abbildung 69: Ergebnisse der Exposition von RM1 (links) und M3 (rechts) bei 10 Vol.-% CO₂ und 50 ± 2 % RH über 28d: a) und b) Carbonatisierungstiefe; c) und d) mittels XRD bestimmte Phasenzusammensetzung normiert auf 33 % carbonatisierbare Phasen; e) und f) kapillares Saugen; g) und h) Porengrößenverteilung im Vergleich zu natürlicher Carbonatisierung; i) und j): Mittels NMR bestimmte Wassergehalte in der Randzone bei 50 % RH vorgelagerten Proben, (h*: Farbumschlag zu hellrosa)

Das kapillare Saugvermögen nahm wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt zu, wie Abbildung 69 e und f beispielhaft für P0_10V_VKx_50 zeigt. Als Nullwert wurde das kapillare Saugvermögen an einer Probe aus der Lagerung in übersättigter Ca(OH)₂-Lösung gewählt. Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurden alle Proben vor dem Versuch sieben Tage lang bei 40°C getrocknet. Weitere Ergebnisse befinden sich im Anhang D. Sie bestätigen die generelle Zunahme der Permeabilität und des kapillaren Saugens durch Carbonatisierung, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen der Zunahme des kapillaren Saugens und der Carbonatisierungstiefe besteht.

Die MIP-Messungen nach 28-tägiger Exposition bei 10 Vol.-% zeigten eine wesentlich geringere Veränderung des Porengefüges als bei 65 % Expositionsfeuchte und bei 2 Vol.-%. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die hohe Beanspruchung Calcit auch in die bereits gebildeten Mikrorisse hineinwächst und diese direkt wieder verschließt. Abbildung 69 g zeigt sowohl eine moderate Abnahme der Gesamtporosität als auch eine Verschiebung hin zu größeren Porendurchmessern (0,08 statt 0,06 µm). Anders bei M3: Hier kann neben der Abnahme der Gelporosität insbesondere eine deutliche Zunahme der Kapillarporosität verzeichnet werden, was eindeutig die C-S-H-Carbonatisierung widerspiegelt. Der initiale Peak der Porengrößenverteilung bei 0,006 µm verschiebt sich einerseits hin zu feineren Gelporen im Bereich von rund 0,004 µm als auch in den Bereich der Kapillarporen bei rund 0,4 µm. Die NMR-Messungen zeigen für RM1-P0-10V-50-50 zunächst einen Anstieg des Wassergehalts, bis sich nach 28 Tagen ein ähnlicher Verlauf zum Ausgangsfeuchtegehalt einstellt, wobei sich das Porengefüge deutlich verändert hat und somit die Freisetzung von Wasser mittels NMR sichtbar wird. Bei M3 ist die Auswirkung der Carbonatisierung auf den Feuchtehaushalt erwartungsgemäß stärker ausgeprägt. Durch die fehlende Portlanditcarbonatisierung wurde weniger Wasser freigesetzt, was sich in der Austrocknung des Porengefüges von rund 6 M.-% auf ca. 3 M.-% in Abbildung 69 j zeigte. Eine bremsende Wirkung durch Wasserbildung konnte nicht festgestellt werden.

5.4.2 Variation des Ausgangsfeuchtegehalts bei erhöhtem CO₂-Gasdruck

Abbildung 70 und Abbildung 71 zeigen die Carbonatisierungstiefen unterschiedlich vorgelagerter Mörtelzylinder bei 1 und 5 barg für eine Dauer von sieben Tagen. Hierbei bestätigt sich die Erkenntnis aus dem vorangegangenen Abschnitt, dass niedrige Ausgangsfeuchten die Carbonatisierungsgeschwindigkeit beschleunigen. Die Beschleunigung war bei M3 (max. 2,3 cm Unterschied) ausgeprägter als bei RM1 (max. 1,7 cm Unterschied). Bei einer Expositionsfeuchte von rund 35 % wurde bei RM1 generell kein Farbumschlag innerhalb von sieben Tagen festgestellt. Auch bei M3 konnte nur ein Farbumschlag zu hellrosa erzielt werden. Dieser war bei 50 % Vorlagerungsfeuchte mit 3,3 mm (im Vergleich zu 1,9 mm bei VK35 und 1,8 mm bei VK92) am höchsten, während sich bei höheren Expositionsfeuchten geringere Ausgangsfeuchtegehalte als vorteilhaft erwiesen. Bei einer Expositionsfeuchte von 92 % lag die gemessene Carbonatisierungstiefe nach sieben Tagen unterhalb des Grenzwerts von 2 mm.

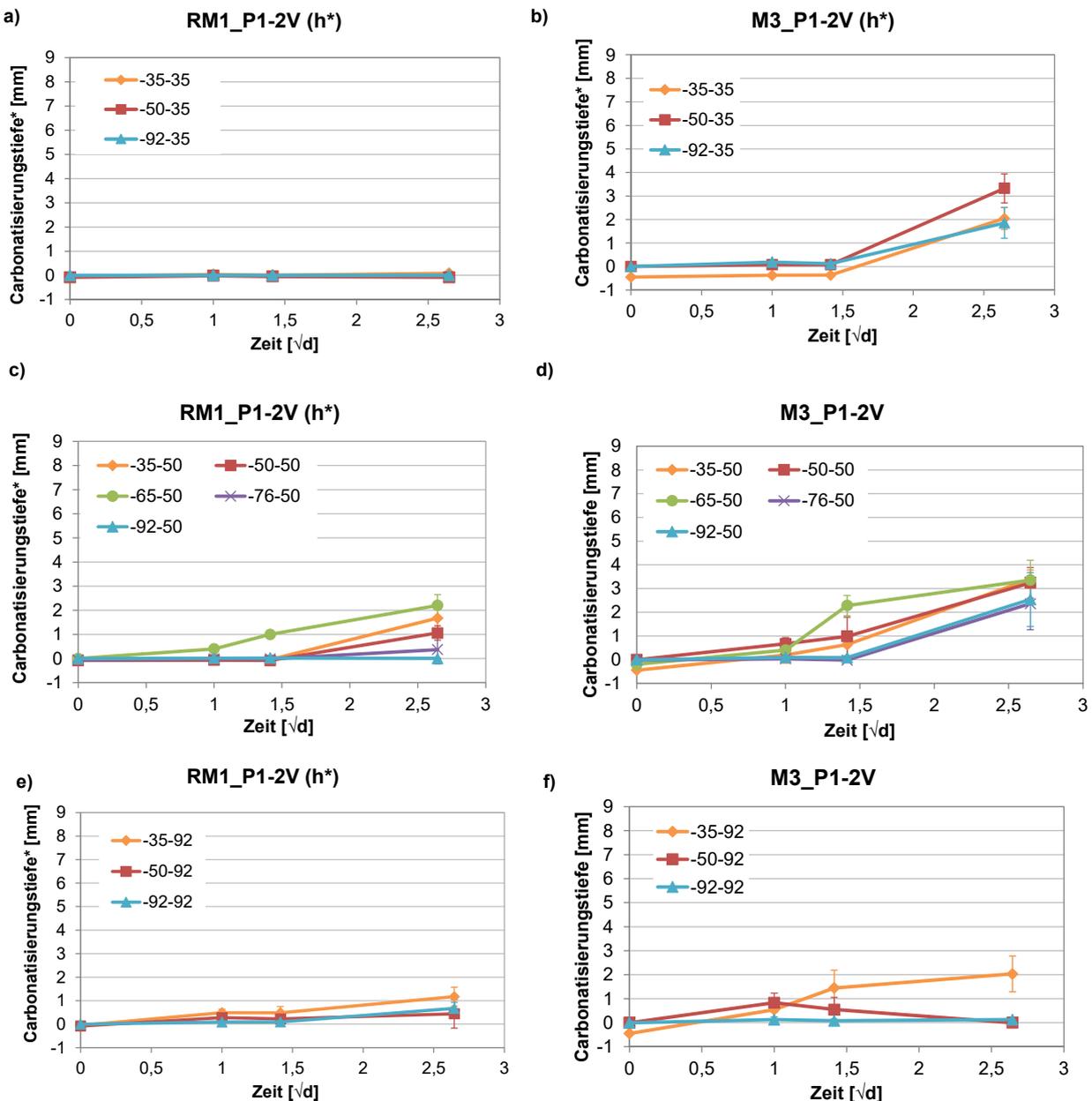


Abbildung 70: Carbonatisierungstiefen von RM1 (links) bei 1 barg Überdruck ($P_1 = 0,1$ MPa) unterschiedlich vorgelagerter Proben für sieben Tage: a) RM1 bei einer Expositionsfeuchte 35 %, b) M3 bei einer Expositionsfeuchte 35 %, c) RM1 bei einer Expositionsfeuchte 50 %, d) M3 bei einer Expositionsfeuchte 50 %, e) RM1 bei einer Expositionsfeuchte 92 %, f) M3 bei einer Expositionsfeuchte 92 % (h*: Farbumschlag zu hellrosa)

5 barg Gasdruck führte zu höheren Carbonatisierungstiefen als 1 und 0 barg. Hier wurde zusätzlich eine Probenserie bei 76 % RH vorkonditioniert. Die Carbonatisierungstiefe bei RM1 ist nach sieben Tagen < 2mm und damit zu gering, um belastbare Aussagen zu treffen. Bei M3 führt die Vorlagerung zu bei 76 % zu minimal höheren Carbonatisierungstiefen als 65 % und 92 %. Die höchsten Carbonatisierungstiefen wurden bei Ausgangsfeuchten von 35 und 50 % gemessen. Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts werden für die Carbonatisierung mit erhöhten Gasdrücken bestätigt. Bei M3 und einer Expositionsfeuchte von 50 % RH wurde im Vergleich zu 65 % Expositionsfeuchte (s. Abschnitt 5.3.3) die Carbonatisierungstiefe um 1 mm erhöht. Zwischen einem Ausgangsfeuchtegehalt von 35 und 92 % variierten die 7 d- Werte zwischen 0 und 1,8 mm bei RM1 sowie 1,2 und 5,0 mm bei M3.

a) b)

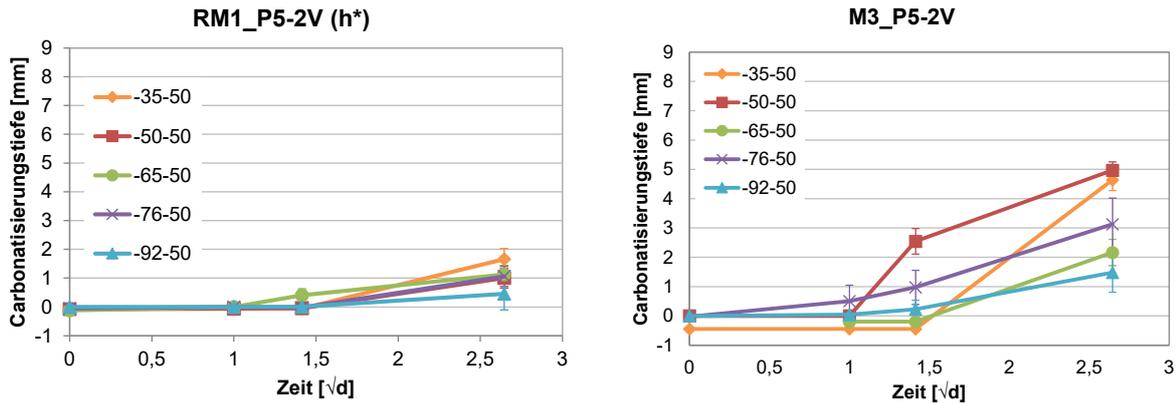


Abbildung 71: Carbonatisierungstiefen unterschiedlich vorgelagerter Proben bei 50 % Expositionsfeuchte, 5 barg Überdruck (P5) bei 2 Vol.-% für eine Beaufschlagungsdauer von 7d (h*: Farbumschlag zu hellrosa)

Dies bestätigt die wichtige Rolle des Feuchtegehalts während der Carbonatisierung, die nachfolgend diskutiert wird.

5.5 Die Rolle des Feuchtegehalts während der CO₂-Beaufschlagung

5.5.1 Variation des Feuchtegehalts bei erhöhten CO₂-Konzentrationen bis 10 Vol.-%

Der Einfluss der Feuchtegehalts während der CO₂-Beaufschlagung wird nachfolgend für Mörtelzylinder mit CEM I (RM1) und CEM III/B (M3) bei 2 Vol.-% CO₂ dargelegt. Geringere relativen Luftfeuchten bei beschleunigter Carbonatisierung führten zwischen 35 und 65 % RH zu bis zu 2,2 mm höheren Carbonatisierungstiefen bei RM1 und 1 M3, Abbildung 72.

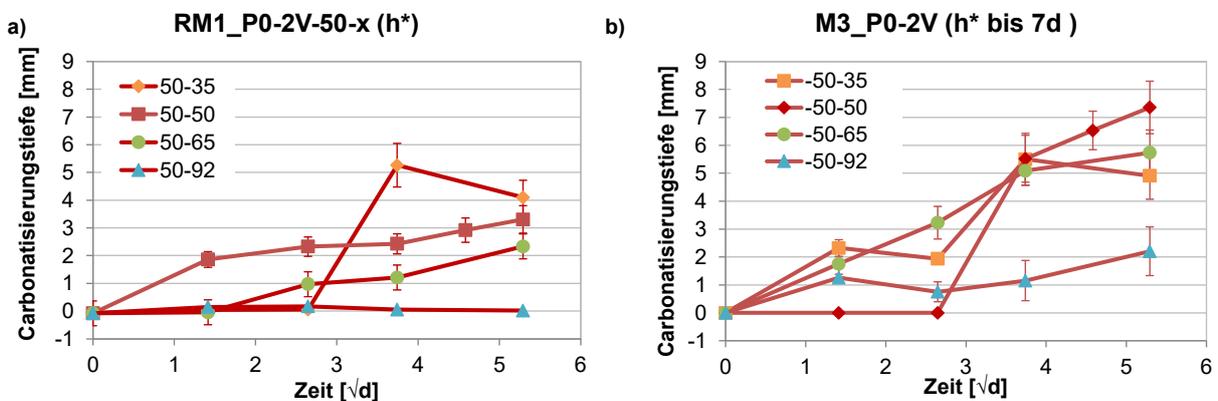


Abbildung 72: Carbonatisierungstiefen von RM1 (links) und M3 (rechts) bei 2 Vol.-%, einem Ausgangsfeuchtegehalt von 50 ± 2 % RH bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten während der CO₂-Beaufschlagung

Bei RM1 erwies sich die niedrigste relative Luftfeuchtekombination von 50-35 als effizienteste Lagerung. Zudem konnte hier konnte bei der Kombination 50 – 92 keine messbare Carbonatisierungstiefe nach 28 d festgestellt werden. Wie bereits erläutert, ist die hohe Carbonatisierungstiefe bei niedrigen relativen Luftfeuchten ≥ 35 % erwartungsgemäß. In der Literatur wird meist ein Bereich von 50 – 70 % als ideale Luftfeuchte angegeben [58; 157]. Dieser Feuchtebereich kann nach den Ergebnissen auf 50 % bis unterhalb von 65 % relativer Luftfeuchtigkeit eingegrenzt werden. Eigene Untersuchungen an Prismen zeigten zudem, dass die relative Luftfeuchte von 57 % noch effizienter ist [237].

Während bei M3 die geringste relative Luftfeuchte zu Beginn mit 2,4 und 3,3 mm nach 2 bzw. 7d deutlich höhere Carbonatisierungstiefen als die Messeihen bei höheren relativen Luftfeuchten aufwies, ist die Carbonatisierungstiefe mit 7,2 mm nach 28d bei 50 % RH während der Vorlagerung und 50 % RH während der CO₂-Exposition am höchsten.

Eine Berechnung der Verhältniswerte von M3/RM1 zeigt, dass mit Verhältniswerten von 2,3 (50-50) und 2,5 (50-65) das natürliche Verhältnis bei einer Expositionsfeuchte von 50 % nicht wiedergegeben werden kann und der Carbonatisierungswiderstand von M3 im Vergleich zu RM1 unterschätzt wird. Das Gegenteil kann bei der Feuchtekombination von 50-35 mit einem Verhältniswert von 1,3 festgestellt werden. Hier führt die geringe Feuchte bei RM1 zu höheren Carbonatisierungstiefen, da das Porensystem leerer ist und somit mehr Platz für die Calcit- und Wasserbildung im Porengefüge vorherrscht. Dieser Vorteil tritt bei M3 durch den geringen initialen Portlanditgehalt nicht auf.

Das bestätigen hier auch die Untersuchungen mittels XRD, Abbildung 73. So nahm der Gehalt an amorphen Anteilen (im Wesentlichen C-S-H) mit steigendem Feuchtegehalt deutlich ab, während simultan die Gehalte an Calcit und Vaterit abnahmen. Bei 50-65 lag der Anteil an Portlandit nach 28 d unter der Nachweisgrenze.

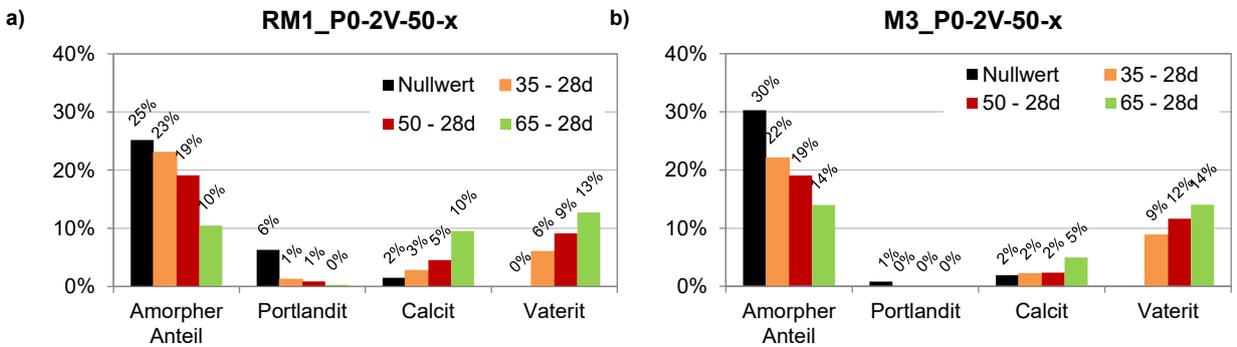


Abbildung 73: Phasenzusammensetzung unterschiedlich vorkonditionierter Proben nach 28-tägiger Beaufschlagung bei 2 Vol.-% und 50 % RH; Links: RM1, rechts: M3

Die stärkere Carbonatisierung der C-S-H-Phasen kann durch die MIP-Messungen (Abbildung 74) bestätigt werden, da sich hier der Gelporenbereich am deutlichsten verändert. Während bei RM1 geringe relative Luftfeuchten, die auch die höchsten Carbonatisierungstiefen aufwiesen, zu einer deutlichen Vergrößerung der Porenverteilung führt, wie M3 eine signifikante Verbreiterung der Porengrößenverteilung von auf. Die Mikrorissbildung ist bei M3 demnach wesentlich stärker ausgeprägt.

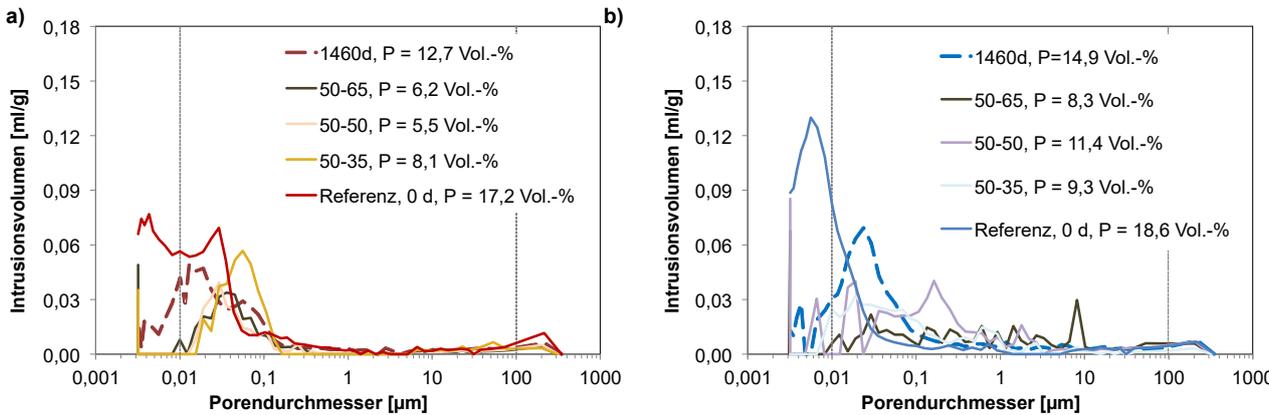


Abbildung 74: Porengrößenverteilung unterschiedliche vorkonditionierter Proben nach 28-tägiger Beaufschlagung bei 2 Vol.-% und 50 % RH; links: RM1, rechts: M3

Um die Rolle der Feuchtigkeit näher zu untersuchen, zeigt Abbildung 75 Ergebnisse der ¹H-NMR-Messungen an Mörtelzylindern, die auf einen einheitlichen Ausgangsfeuchtegehalt von 50 % RH vorkonditioniert wurden, sowie 28

d lang bei 2 Vol.-% CO₂ und unterschiedlichen Feuchtegehalten während der Exposition gelagert wurden.

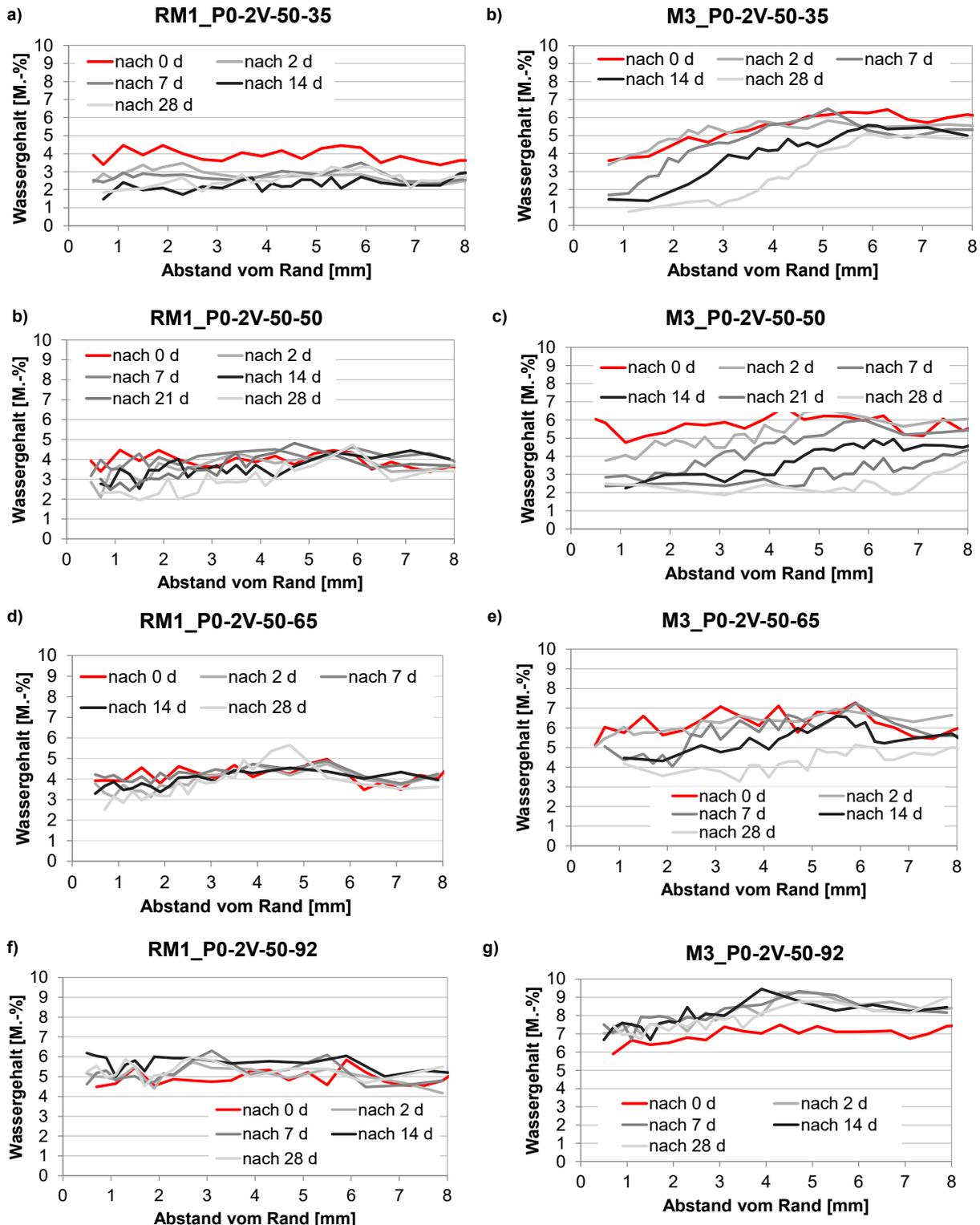


Abbildung 75: Tiefengestaffelter Wassergehalt der Randzone der Mörtelzylinder RM1 (links) und M3 bei 50 % Vorlagerungsfeuchte und unterschiedlichen Expositionsfeuchtegehalten

Bedingt durch die ausgeprägtere Carbonatisierung von Portlandit überlagerten sich hier die Effekte aus Wasserfreisetzung und Abnahme der Gesamtporosität stärker als bei M3. Bei M3 dominierte die Vergrößerung des Porengefüges und die damit verbundene Einstellung einer Gleichgewichtsfeuchte mit der Umgebung. Bei einer Expositionsfeuchte von 35 % kam es einheitlich zu einer Zunahme der Feuchtigkeit, während bei 92 %

Expositionsfeuchte erwartungsgemäß eine Abnahme des Wassergehalts in der Randzone festgestellt wurde. Bei beiden Mörtelarten wurde eine deutliche Austrocknung infolge der geringeren Gesamtporosität beobachtet. In Abschnitt 5.3.3 konnte bei der Feuchtekombination 65-65 (65 % relative Ausgangsfeuchte und 65% Expositionsfeuchte) bei beschleunigter Carbonatisierung mit 2 Vol.-% ein erhöhter Feuchtegehalt hinter der gemessenen Carbonatisierungstiefe zu Beginn der Carbonatisierung gemessen werden. Dies tritt bei Vorlagerung bei 50 % RH nicht auf und erklärt, weshalb hier auch höhere Carbonatisierungstiefen gemessen werden. Vor und hinter der gemessenen Carbonatisierungstiefe kann die Ausbildung eines Gradienten bei 50 und 65 % Expositionsfeuchte festgestellt werden. Darüber und darunter dominieren die Effekte aus Feuchteaufnahme bzw. -abgabe.

Bei M3 carbonatisierten vorwiegend C-S-H-Phasen unter Bildung von Ca-modifiziertem Silikagel bei gleichzeitiger Entstehung von Mikrorissen. Gemäß Stark et al. [45] ist dies mit einer Abnahme der Feuchtigkeit verbunden. Aufgrund der starken Abnahme des Feuchtegehalts in der Randzone konnte hier jedoch kein Freiwerden von Wasser gemessen werden. Dies kann einerseits darauf zurückgeführt werden, dass das verbleibende Ca-modifizierte Silikagel selbst noch Wasser enthält und damit das freiwerdende Wasser durch die entstehenden Mikrorisse so schnell abtransportiert wird, dass es in den NMR-Messungen, die in der größten Tiefe beginnen und mindestens 40 min dauern, nicht mehr sichtbar ist. Ein weiterer Grund liegt in der bereits beschriebenen Überlagerung aus der Änderung des Porengefüges und dem Feuchtehaushalt.

5.5.2 Variation des Feuchtegehalts bei Anlegen eines erhöhten Gasdrucks

Abschließend wird am Beispiel von einem barg Überdruck (= 0,1 MPa) der Einfluss der Expositionsfeuchte dargelegt. Aufgrund der manuellen Steuerung gestaltete sich die Einstellung eines definierten Feuchtegehalts als schwierig, und die engen Abweichungen der drucklosen Varianten von $\pm 2\%$ konnten nicht eingehalten werden, wobei streng darauf geachtet wurde, dass die relative Luftfeuchte im Bereich von $\pm 5\%$ während der nachfolgend dargelegten Messungen blieb. Die in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten Ergebnisse von Haas geben bereits einen Hinweis darauf, dass geringere Luftfeuchten zu höheren Carbonatisierungstiefen führen, was der vorangegangenen Abschnitt für drucklose Lagerungen bestätigte. Abbildung 76 zeigt die Carbonatisierungstiefen nach siebentägiger Beaufschlagung bei verschiedenen Kombinationen aus Ausgangs- und Expositionsfeuchte.

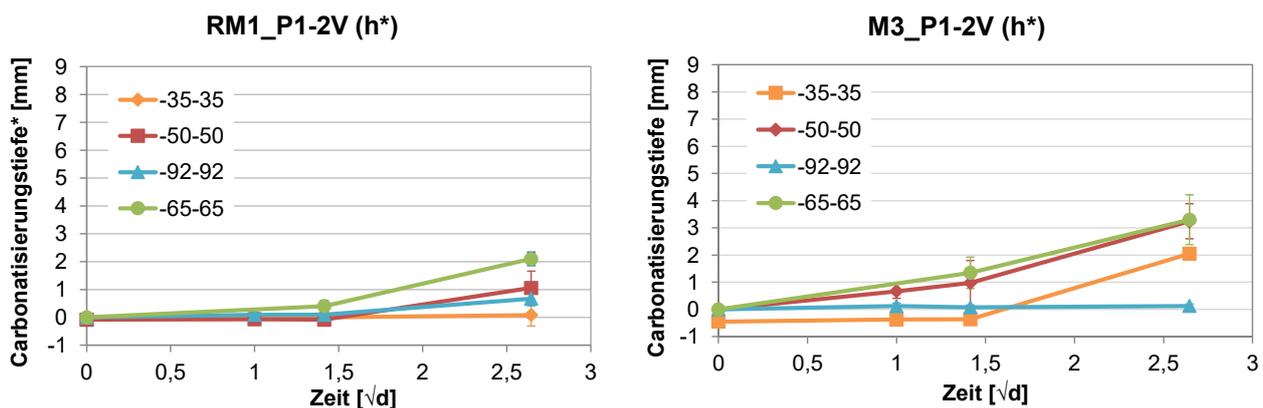


Abbildung 76: Carbonatisierungsfortschritt von RM1 (links) und M3 (rechts) bei 1 barg (=0,1 MPa) bei verschiedenen Ausgangs- und Expositionsfeuchten (h* = Farbumschlag zu hellrosa)

Mit einer Carbonatisierungstiefe von 2,1 mm (65-65) bei RM1 nach sieben Tagen und 3,3 mm (50-50 und 65-65) bei M3 nach sieben Tagen kann demnach mit einem barg Überdruck eine ähnliche Carbonatisierungstiefe erreicht werden, wie nach knapp vierwöchiger druckloser Carbonatisierung, was das Potential der Carbonatisierung unter Überdruck bestätigt. Die erzielten Carbonatisierungstiefen hingen dabei stark vom Feuchtegehalt während der Druckcarbonatisierung ab. Die ergänzenden Ergebnisse in Anhang D sowie die der vorangegangenen Abschnitte zeigen, dass das Gefüge weniger stark verändert wurde, als bei vierwöchiger druckloser

Carbonatisierung bei erhöhten CO₂-Konzentrationen und dass die Hierarchie der Carbonatisierungswiderstände verschiedener Mischungszusammensetzungen bei Einhalten definierter Klimabedingungen nicht verändert wurde. Mit einem Verhältnis von M3/RM1 von 1,6 bei der Feuchtekombination 65-65 wird auch das natürliche Verhältnis der Bindemittel korrekt wiedergegeben.

5.6 Fazit

Erhöhte CO₂-Konzentrationen

Die Untersuchungen an Zementsteinpulvern zeigten, dass die Bildung von Calcit und Vaterit nach längerer Carbonatisierungsdauer zunahm. Die beschleunigte Carbonatisierung verursachte starke Veränderungen des Porengefüges – vor allem im Bereich der Gel- und Mikrokapillarporosität. Die Änderungen stiegen mit zunehmender CO₂-Beaufschlagung und waren bei 4 und 10 Vol.-% CO₂ am stärksten. Die Carbonatisierung bei diesen Konzentrationen führte zu einem deutlichen Anstieg der BET-Oberfläche (40 % bei 10 Vol.-% und 32 % bei 4 Vol.-%), was gemäß Auroy et al. [153] ein Indiz für die Entkalkung der C-S-H-Phasen ist. Mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der CO₂-Konzentration zu einer stärkeren Polymerisation der C-S-H-Phasen führte als die natürliche Carbonatisierung, was von zahlreichen Autoren bestätigt wird [64; 126; 153; 238–240]. Neben der Bildung von Ca-modifiziertem Silikagel, waren die Peaks, die den C-S-H-Phasen zugeordnet werden können (Q¹ und Q²) bei 4 und 10 % CO₂ nicht bzw. nur noch schwach sichtbar. Die Einflüsse der 4 und 10 %-Konzentrationen auf die C-S-H-Carbonatisierung waren bei der Referenzmischung mit CEM I (ZS1) deutlich stärker ausgeprägt als bei den hüttensandhaltigen Zementsteinproben (ZS3). Dies könnte daran liegen, dass ZS1 wesentlich länger den unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen ausgesetzt war als ZS3, denn die Proben wurden so lange gelagert, bis sich ein transparenter Farbumschlag mittels Farbindikator einstellte.

Unter natürlichen Bedingungen verlief die Portlanditcarbonatisierung zunächst schnell und wurde signifikant verlangsamt, was mit einer schlechteren Zugänglichkeit der Portlanditkristalle durch Calcitbildung erklärt werden kann [102]. Bei den Untersuchungen an Zementsteinpulvern, Mörtelscheiben und -zylindern zum Einfluss der CO₂-Konzentration konnte eine stärkere Portlanditcarbonatisierung bei höheren CO₂-Konzentrationen (insbesondere bei 10 Vol.-%) festgestellt werden, was auf eine höhere Feuchtigkeit im Inneren der Proben und nicht auf die CO₂-Konzentration zurückgeführt werden konnte. Steigende CO₂-Konzentrationen führten erwartungsgemäß zu geringeren Gesamtporositäten und zu deutlichen Mikrorissen infolge Carbonatisierungsschwindens. Trotz der stärkeren Veränderungen der Phasenzusammensetzung und Porenstruktur spiegelten erhöhte CO₂-Konzentrationen die natürlichen Carbonatisierungswiderstände bei relativen Feuchten von 65 % gut wider. In der Literatur wird einheitlich von einer Verminderung der Beschleunigung der Carbonatisierung mit steigenden CO₂-Konzentrationen berichtet [44; 130; 151; 155]. Als Grund nannten Cui et al. [151], dass der bereits carbonatisierte Bereich der Proben dichter ist und deshalb die Diffusion von Kohlendioxid im Porensystem behindert wird. Bei Bezug auf die tatsächlich gemessene Carbonatisierungstiefe und einer CO₂-Konzentration von 2 Vol.-% bei 65 % Ausgangsfeuchte und 65 % Expositionsfeuchte schien kein Korrekturfaktor nötig zu sein. Zudem zeigten die Untersuchungen, dass belastbare Ergebnisse ohne Überdruck erst nach 28 d erzielt werden können.

Um die Versuchszeit zu verkürzen, wurde die Wirkung erhöhter Gasdrücke bei erhöhten CO₂-Konzentrationen auf die Carbonatisierungstiefe und Gefügeveränderungen untersucht. Durch Anlegen eines Gasdrucks konnte die Carbonatisierung bei gleicher CO₂-Konzentration beschleunigt werden. Analog zu den Versuchen bei erhöhten CO₂-Konzentrationen kam es zu einer stärkeren Vergrößerung des Porengefüges und einer deutlichen Abnahme der Gesamtporosität, als bei natürlicher Carbonatisierung innerhalb von vier Jahren festgestellt wurde. So zeigten die differentiellen Porengrößenverteilungen, dass die natürlichen Prozesse nicht vollständig abgebildet werden. Im Vergleich zu den Proben ohne Überdruck konnten jedoch eine geringere Änderung der Porenstruktur und deutlich geringere Zunahme an Mikrorissen beobachtet werden. Bei 65 % Ausgangs- und 65 % Expositionsfeuchte wurden ähnliche Carbonatisierungstiefen wie nach 28 d druckloser Beaufschlagung

gemessen und auch der Widerstand der unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen realitätsnah wiedergegeben.

Durch die natürliche und beschleunigte Carbonatisierung wurde bei allen Mörtelarten neben Calcit auch Vaterit gebildet. Die Calciumcarbonatbildung nahm mit steigendem Druck tendenziell zu. Bei allen Mörteln wurde eine Austrocknung des Randbereichs festgestellt. Auch wenn insbesondere bei hohen CO₂-Konzentrationen und geringen Ausgangsfeuchtegehalten eine Wasserbildung festgestellt wurde, kam es nicht zu einem Verstopfen der Poren wie ein Vergleich der Quecksilberdruckmessungen und der gemessenen Wassergehalte zeigte. Nichtsdestotrotz hat die Wasserbildung bei zementgebundenen Baustoffen mit hohem Klinkergehalt eine bremsende Wirkung. Beschleunigte Versuche wiesen bei relativen Luftfeuchten von 65 % eine gute Vergleichbarkeit zur natürlichen Carbonatisierung auf. Unter erhöhten CO₂-Konzentrationen und unter Druck zeigten Proben mit Portlandzement (CEM I) stets eine Verdichtung und Proben aus Hochofenzement (CEM III), unabhängig von ihrem w/z-Wert, stets eine Vergrößerung des Gefüges, was Beobachtungen aus der Literatur bestätigen [47]. Die Gesamtporosität nahm infolge Carbonatisierung ab, was auch unter natürlichen Bedingungen festgestellt wurde.

Sowohl der Ausgangsfeuchtegehalt als auch der Feuchtegehalt während der Carbonatisierung beeinflussten Carbonatisierungsgeschwindigkeit sowie Änderungen in Porenstruktur und Phasenbildung. Freiwerdendes Wasser wurde bei einer sehr geringen relativen Luftfeuchtigkeit während der Vorlagerung und während der CO₂-Beaufschlagung am effektivsten abgeführt. Zudem konnte infolge der Carbonatisierung der C-S-H-Phasen kein freiwerdendes Wasser messtechnisch erfasst werden. Wahrscheinlich verbleibt das Wasser physikalisch im Silikagel angelagert. Evtl. wird auch ein Teil des Wassers durch die entstehenden Mikrorisse so schnell nach Außen diffundiert, dass es mittels ¹H-NMR folglich nicht mehr erfasst wird.

Abbildung 77 zeigt die Wirkung der unterschiedlichen Umgebungsfeuchten vor und während der beschleunigten Carbonatisierung bei 2 Vol.-% und 28 d. Hierbei ist zu beachten, dass der Carbonatisierungswiderstand von RM1 in etwa um den Faktor 1,6 höher liegt als der von M3. Hohe Expositionsfeuchten führten bei Mischungen mit hohem Portlanditgehalt (RM1) zu einer stärkeren Gefügeverdichtung und Wasserbildung, was den Fortschritt der Carbonatisierung stärker bremste als die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen, die zu einer signifikanten Abnahme der messbaren Gelporosität und Entstehung von Mikrorissen führt. Eine Änderung der relativen Feuchte wirkt sich unterschiedlich auf verschiedene Zusammensetzungen aus: Mischungen mit geringem initialem Portlanditgehalt carbonatisieren bei 65 % RH wesentlich schneller als Mischungen mit hohem initialem Portlanditgehalt. So liegt das Verhältnis von M3/RM1 bei 65-65 bei mit 4,8/1,9 = 2,5, während die Feuchtekombination 35-35 das in der Literatur [45] und bei der natürlichen Carbonatisierung (Kapitel 4) gefundene Verhältnis von 1,6-1,7 mit 5,2/3,2 = 1,6 gut widerspiegelt.

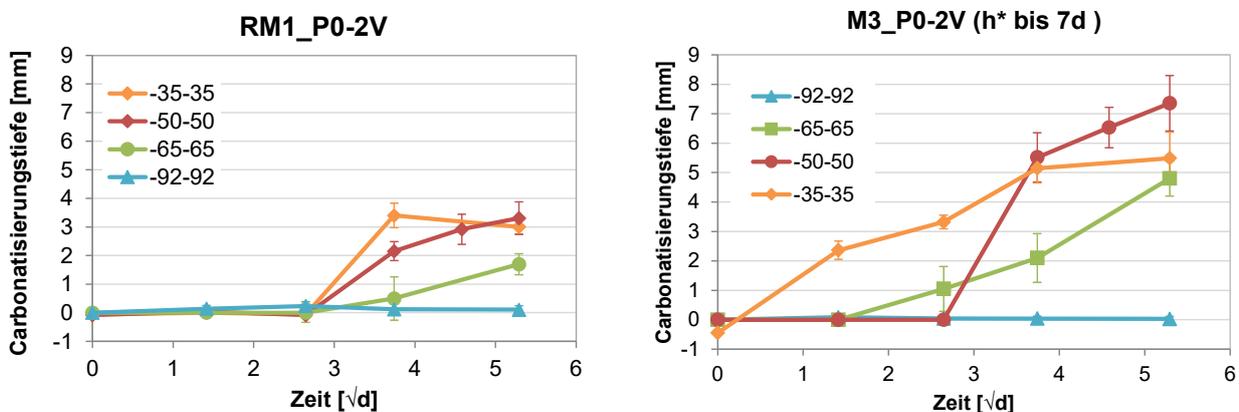


Abbildung 77: Carbonatisierungstiefe vom RM1 (links) und M3 (rechts) bei 2 Vol.-% sowie verschiedenen Ausgangs- und Expositionsfeuchtegehalten über 28 d

Aus diesem Kapitel kann weiterhin geschlussfolgert werden, dass erhöhte Gasdrücke das Potential besitzen, die Carbonatisierung effizient zu beschleunigen. Die Wirkung der Feuchte ist hier anders, da durch den Überdruck CO₂ tiefer in die Probe gedrückt wird, wo es reagieren kann. So zeigte sich bei geringen Gasdrücken von 1 barg die Feuchtekombination 65-65 als zielführend. Um eine zuverlässige und faire Bewertung unterschiedlicher Mischungszusammensetzungen in kurzer Zeit zu realisieren, sind jedoch noch weitere Untersuchungen zur Validierung nötig. Entscheidend dabei ist die Einhaltung konstanter Randbedingungen (Temperatur, Feuchte und Druck). Aus den Untersuchungen werden nachfolgend Empfehlungen für eine Schnellprüfung zur Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands zementgebundener Materialien abgeleitet. Zukünftig sollte das Verfahren unter erhöhtem Druck außerdem automatisiert werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu schaffen und eine wirtschaftliche Prüfung zu ermöglichen.

6 Empfehlungen für einen Schnelltest zur zuverlässigen Bewertung des Carbonatisierungswiderstands zementgebundener Materialien

6.1 Vorbemerkung

Grundsätzlich kann eine Schnellcarbonatisierungsprüfung mehrere Zwecke erfüllen. Nachfolgend wird der Zweck einer möglichst schnellen und effizienten Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands auf Makroebene diskutiert. Für Untersuchungen, die darauf abzielen, mikroskopische und submikroskopische Veränderungen im Gefüge zu analysieren, sind andere Aufbauten zweckmäßiger, s. Abbildung 78.

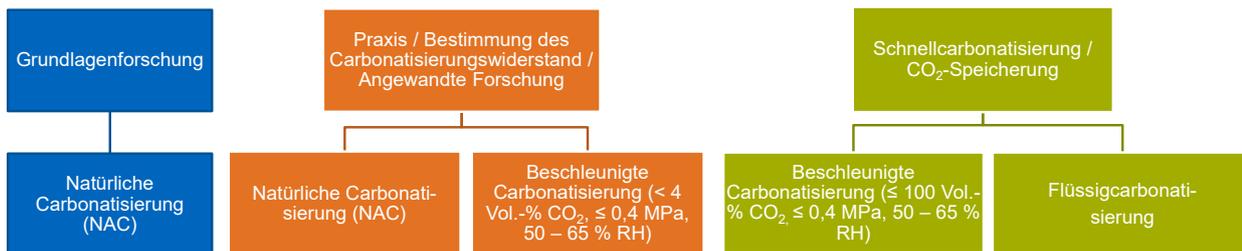


Abbildung 78: Empfohlenes Vorgehen für eine Carbonatisierungsprüfung in Abhängigkeit des Zwecks der Untersuchung

Das nachfolgend vorgeschlagene Vorgehen ist dabei grundsätzlich geeignet, unbewehrte Betonbauteile schnell und effizient zu carbonatisieren, wobei hier zu prüfen ist, ob höhere Drücke und CO₂-Konzentrationen bei moderaten relativen Feuchten (35 – 55 % RH) nicht zu einer effizienteren Schnellcarbonatisierung führen.

6.2 Probengeometrie

Besondere Bedeutung kommt der Probengeometrie und dem Ablesen der Carbonatisierungstiefen zu. Hierbei sollte insbesondere der Einfluss der Carbonatisierung im Bereich der Kanten vermieden werden [130]. Die Hauptuntersuchungen dieser Arbeit wurden an Zylindern durchgeführt, deren Mantelflächen mit 2-K-Epoxidharz abgedichtet wurden. Dieses Vorgehen führt aufgrund des eindimensionalen Transports von CO₂ und Feuchte zu einem praxisnahen Carbonatisierungsangriff, wobei das Einharzen sehr aufwendig ist. Im Gegensatz dazu zeigte eine allseitige Carbonatisierung der 3 mm hohen Scheiben keine Praxisübertragbarkeit, s. [160]. So wurde bei erhöhten CO₂-Konzentrationen eine Aufkonzentration der Feuchtigkeit im Inneren festgestellt. Eine vollständige Carbonatisierung konnte nicht erreicht werden. Unter natürlichen Carbonatisierungsbedingungen kam es zwar zu einer vollständigen Carbonatisierung der Scheiben, allerdings konnten Unterschiede in der Mörtelzusammensetzung nicht mehr belastbar festgestellt werden. Mörtelprismen sind weniger aufwendig zu prüfen und bieten den signifikanten Vorteil, dass an einer Probe mehrere Ergebnisse erzielt werden können. In [73] erwies es sich zum Beispiel als sinnvoll, drei Mörtelprismen zu je einem Prüfzeitpunkt zu prüfen und für spätere Prüfzeitpunkte dieselben Prismen zu prüfen. Bei Mörtelprismen trat allerdings häufig eine Trapezbildung auf, was das Ablesen der Carbonatisierungsfront erschwerte, s. Abbildung 79. Die Trapezbildung wurde häufig an Proben mit w/z-Werten über 0,50 festgestellt, so dass Sedimentationseffekte als Ursache dafür wahrscheinlich sind.

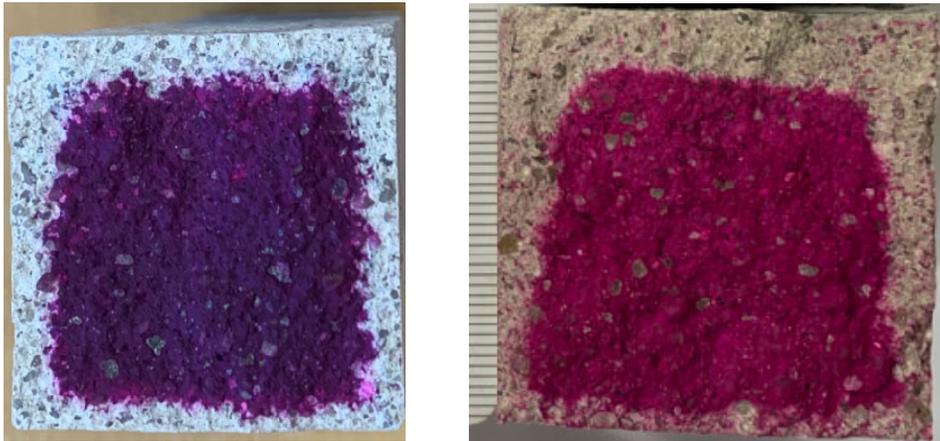


Abbildung 79: Beispielhafte Trapezbildung trotz aufrechter Lagerung im Klimaschrank (links Probe der Zusammensetzung M3_0,60 und rechts M1_0,60)

Wie in DIN EN 12390:2020-04 [9] vorgeschlagen, wird dennoch empfohlen, Prismen zu verwenden. Durch automatisierte Bildauswertung können zudem mehr Datenpunkte bestimmt und so die Genauigkeit der Auswertung erhöht werden. Zudem sind die Prismen aufrecht in die Carbonatisierungskammer zu stellen. Ein ausreichender Abstand von mindestens 5 cm untereinander sowie auf eine ausreichende Umluft muss geachtet werden. Auch die Anzahl an Probekörpern sollte pro Messzeitpunkt mindestens 3 Stück betragen, um Ausreißer erkennen zu können.

6.3 Nachbehandlung

In den hier dargelegten Untersuchungen wurde durch eine lange und damit praxisfremde Nachbehandlung deren Einfluss bewusst ausgeklammert. Eigene Untersuchungen [48] als auch Ergebnisse der Literatur zeigen einheitlich den größten Einfluss der Nachbehandlung zwischen 1 und 7 d. Ab einer Dauer von 28 d findet kaum eine Verbesserung des Carbonatisierungswiderstands statt [48; 130]. Gruyaert zeigte in ihrer Dissertation, dass auch bei hohen Hüttensandgehalten im Bindemittel eine Verlängerung der Nachbehandlung über drei Monate keinen positiven Beitrag zur Carbonatisierung mehr liefert [219]. Hunkeler et al. [130] schlagen eine 3-tägige Nachbehandlung, entweder unter Wasser oder durch Belassen in Schalung, vor. Dies hat den Nachteil, dass die Herstellung – sofern nicht an Wochenenden umgelagert werden soll – mittwochs und donnerstags nicht erfolgen kann. Da der Einfluss der Nachbehandlung sich unterschiedlich auf verschiedene Zusammensetzungen auswirkt, erscheint für ein Schnellprüfverfahren eine praxisrelevante Nachbehandlung die sinnvollste Lösung zu sein. Die Gesamtdauer der Nachbehandlung sollte daher für alle Betone in Abhängigkeit von der Festigkeitsentwicklung (r -Wert nach DIN 1045-3 [241]) bzw. so wie diese Zusammensetzungen in der Praxis nachbehandelt werden, gewählt werden.

6.4 Vorlagerung

Der relativen Luftfeuchte, aber besonders dem CO_2 -Gehalt der Vorlagerung, kommt eine entscheidende Bedeutung zu. Das hier gewählte Vorgehen mit der intermittierenden Trocknung bei 40°C ist für praxisnahe Versuche nicht zweckmäßig. Vielmehr scheint eine 21-tägige Trocknung bei moderaten Luftfeuchten zwischen 35 und 65 % RH ausreichend zu sein. Auch wenn hier bei zementgebundenen Materialien mit w/z -Werten $\leq 0,50$ noch ein Feuchtgradient im Gefüge vorliegt, ist der Einfluss auf den Carbonatisierungsfortschritt bei relativen Luftfeuchten zwischen 50 und 70 % bei zementgebundenen Materialien mit hohen Carbonatisierungswiderständen nicht signifikant. So lag der Unterschied in der Carbonatisierungstiefe bei RM1 nach 28 d bei 2

Vol.-% bei Ausgangsfeuchtegehalten zwischen 35 und 65 % RH bei 1,1 mm. Entscheidend ist daher, die Lagerung unter definierten Randbedingungen, z.B. in einer Klimakammer bei $20 \pm 2^\circ \text{C}$ und $57 \pm 3 \%$ RH, durchzuführen.

Sowohl die Literatur [158] als auch eigene Versuche zeigten, dass die Trocknung auch ohne Carbonatisierung das Gefüge verändert. Eine CO_2 -freie Lagerung ist daher sinnvoll. Sollte das nicht möglich sein, ist der Nullwert der Carbonatisierung zu bestimmen und bei der Auswertung zu berücksichtigen.

6.5 Beschleunigte Carbonatisierung

Wie in Kapitel 2 dargelegt, wurde die Rolle der CO_2 -Konzentration in der Literatur kontrovers diskutiert. So zeigten [44; 62; 63; 130; 242], dass mittels Erhöhung der CO_2 -Konzentration der Materialwiderstand gut abgebildet wird. Eine Erhöhung der CO_2 -Konzentration über 20 Vol.-% führte zu keiner wesentlichen Beschleunigung [151]. Eigene Untersuchungen zeigten bei $> 50 \%$ RH und 10 Vol.-% eine vermehrte Wasseranreicherung direkt hinter der Carbonatisierungsfront, was die Übertragbarkeit dieser Versuche aufgrund der stark unterschiedlichen Porengrößenverteilungen erschwert. Insbesondere die Phasenumwandlung ist stark abhängig von der umgebenen relativen Feuchte. Auch führten erhöhte CO_2 -Konzentrationen zu einer stärkeren Entkalkung der C-S-H-Phasen und damit verbunden zu einer stärkeren Gefügeänderung als unter natürlichen Bedingungen. Die unterschiedlichen initialen Porengrößenverteilungen und Phasenzusammensetzungen führen weiterhin dazu, dass sich eine Erhöhung der CO_2 -Konzentration unterschiedlich stark auf verschiedene zementgebundene Materialien auswirkt. Dennoch ist eine moderate Erhöhung nicht nur möglich, sondern im Rahmen eines Schnellprüfverfahrens durchaus sinnvoll. Die qualitative Änderung der Porengrößenverteilung war bindemittelabhängig, aber unabhängig von der CO_2 -Konzentration. Dabei ist es nicht zielführend, die Randbedingungen so zu wählen, dass die Carbonatisierung maximal beschleunigt wird, da hier das bindemittelabhängige Carbonatisierungsverhalten nicht mehr korrekt wiedergegeben und eine Übertragung auf Praxisverhältnisse nicht mehr gewährleistet ist. Vielmehr werden nachfolgend sinnvolle Randbedingungen aufgezeigt, in denen eine zuverlässige und präzise Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands in möglichst kurzer Zeit möglich ist.

Da bei der Prüfung über 5 Vol.-% CO_2 zusätzliche Sicherheits- und Gesundheitsrichtlinien berücksichtigt werden müssen, wird eine Prüfung unterhalb dieses Werts empfohlen. Aufgrund der in Kapitel 5 dargelegten Ergebnisse wird eine weitere Eingrenzung unter 4 Vol.-% empfohlen. Dabei sollte die Beaufschlagungsdauer bei Atmosphärendruck mindestens 28 d betragen.

Neben einer moderaten Erhöhung der CO_2 -Konzentration kann die Carbonatisierung insbesondere durch Anlegen eines geringen äußeren Drucks effizient erhöht werden. Da die Permeation im selben Porengefüge stattfindet wie die Diffusion, werden Änderungen in der Zusammensetzung realitätsnah beschleunigt. Eine effiziente und praxiskonforme Lagerung stellte 1 barg Überdruck bei 65 % Ausgangsfeuchtegehalt sowie rund 65 % Feuchtegehalt während der Beaufschlagung bei 2 Vol.-% CO_2 für eine Dauer von sieben Tagen dar.

In dieser Arbeit kam es bedingt durch die manuelle Steuerung zu starken Schwankungen in der relativen Luftfeuchte, die ein signifikanter Einflussparameter der Carbonatisierung ist. Eine mögliche Lösung könnte die Prüfung unter wechselnden Bedingungen, eine längere Beanspruchungsdauer oder die Weiterentwicklung der Prüfanordnung zu einer automatisierten Druck- und Feuchteregulierung sein.

Zu den Übertragungsparametern besteht noch Forschungsbedarf, da es aufgrund der unterschiedlichen Auswirkungen der beschleunigten Carbonatisierung auf das Gefüge und den Carbonatisierungsfortschritt fraglich ist, ob ein einzelner Korrekturfaktor geeignet ist. Denkbar wäre entweder eine Kopplung an den $w/\text{CaO}_{\text{reaktiv}}$ -Wert oder die Prüfung bei relativen Luftfeuchten von 65 % und 2 Vol.-%, um eine Änderung der

verlangsamenden Wirkung durch die Portlanditcarbonatisierung zu beschränken. So zeigte Kapitel 5, dass die Carbonatisierung von Portlandit sowohl zu einer Wasserbildung als auch zu einer Gefügeverdichtung führt, während Mischungszusammensetzungen mit wenig Portlandit im Ausgangszustand folglich schneller bei höheren CO₂-Konzentrationen carbonatisieren. Dies kann durch Reduzierung des Ausgangsfeuchtegehalts und der Expositionsfeuchte kompensiert werden.

Entscheidend ist die Verwendung der tatsächlich gemessenen CO₂-Konzentration als. So zeigt Tabelle 22 neben k_{NAC} ausgewählte k_{ACC}-Werte aus den eigenen Untersuchungen für die hier gemessene CO₂-Konzentration von 0,05 sowie die in der Literatur verwendete CO₂-Konzentration von 0,032 Vol.-%. Die geringe Konzentration von 0,032 führt demnach zu einer deutlichen Unterschätzung der beschleunigenden Wirkung erhöhter CO₂-Konzentrationen, während bei Bezug zur tatsächlich gemessenen kein Korrekturfaktor mehr nötig sein könnte.

Tabelle 22: Gegenüberstellung von natürlichem und beschleunigten Carbonatisierungskoeffizienten ($k_{ACC} = \frac{x_{d7}}{\sqrt{(\text{Zeitpunkt}/365) \cdot (2/\text{Bezugskonzentration})}}$) bei Bezug auf 0,032 und 0,05 Vol.-%

	k _{NAC}	k _{ACC,2V,65-65,28d,0,032}	k _{ACC,2V,65-65,28d,0,05}	k _{ACC,2V,50-50,28d,0,032}	k _{ACC,2V,50-50,7d,0,05}	k _{ACC,2V,P1,5-0-50,7d,0,032}	k _{ACC,2V,P1,5-0-50,7d,0,05}	k _{ACC,2V,P1,6-5-65,7d,0,032}	k _{ACC,2V,P1,6-5-65,7d,0,05}
RM1	1,44	0,8	1,0	1,5	1,9	1,0	1,2	2,0	2,5
M3	2,39	2,7	3,3	3,4	4,2	3,0	3,7	3,0	3,8

Tabelle 22 bestätigt, dass eine Erhöhung des Gasdrucks in kurzer Zeit zu einer effizienten Erhöhung der Carbonatisierung führen kann.

6.6 Versuchsdauer, Prüfzeitpunkte und Untersuchungsmethoden

In der Literatur finden sich die Zeitpunkte 4, 5, 7 und 10 Wochen als ausreichend [62]. Bei Versuchen unter Atmosphärendruck konnte gezeigt werden, dass bei beschleunigten Versuchen eine Dauer von 28 d ausreichend ist, sofern die Carbonatisierungstiefe über 2 mm liegt. Die Grenze von 2 mm wurde bereits in Greve-Dierfeld [12] als Mindesttiefe für belastbare Messungen identifiziert und konnte hier bestätigt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen bei erhöhten Gasdrücken von 7 Tagen sind ausreichend, um bei entsprechend langer Vorkonditionierung, den Carbonatisierungswiderstand belastbar abzuschätzen. So war die Ablesegenauigkeit bereits nach 7 Tagen unter Kohlenstoffdioxidbeaufschlagung von 2 Vol.-% mit Standardabweichungen unterhalb von 0,6 mm ausreichend genau.

In eigenen Untersuchungen [200] sowie in [201] wurde zudem der Einfluss verschiedener Indikatoren untersucht. Motivation für diese Untersuchungen war, dass Phenolphthalein als krebserzeugend und erbgutschädigend eingestuft wurde. Sowohl die Indikatoren auf Basis von Thymolphthalein, Curcuma und schwarze Karotte erwiesen sich als gute Alternativen zum Phenolphthalein, wobei durchaus unterschiedliche Tiefen beim Ablesen festgestellt wurden. Schwarze Karotte kommt dem Farbumschlag von Phenolphthalein dabei am nächsten. Zudem zeigte Braun [201] die Vorteile der digitalen Analyse der Carbonatisierungstiefe. Durch mehrere Messpunkte ist hier die Fehleranfälligkeit geringer. Eine manuelle Kontrolle von Auffälligkeiten wie Gesteinskörnungen und Verdichtungsstellen kann die automatische Ablesung allerdings noch nicht ersetzen. Die Ablesegenauigkeit nimmt unabhängig von der Art des Ablesens bei höherer Carbonatisierungstiefe deutlich zu. Aufgrund der signifikanten Bedeutung für den Verlauf der Carbonatisierungstiefe sollten die Klimabedingungen während der CO₂-Beaufschlagung mit gemessen und bei der Interpretation berücksichtigt werden.

6.7 Prüfbericht

Eine Dokumentation anhand von Fotos und dem Festhalten von Auffälligkeiten ist für eine faire Beurteilung des Carbonatisierungswiderstands zementgebundener Materialien unabdingbar. Der Bericht sollte daher neben Bildern und dem Beschreiben von Auffälligkeiten (Risse, Verdichtungsstellen, etc.), unbedingt die tatsächlich gemessenen Klimabedingungen, die initial gemessene Carbonatisierungstiefe als auch - wie bei anderen Prüfverfahren die „6 W's“ enthalten:

- Wer hat die Prüfungen durchgeführt?
- Was wurde geprüft (Bohrkerne, Zylinder; Anzahl etc.)?
- Wann wurde geprüft (Datum / Probenalter etc.)?
- Wo wurde geprüft (Entnahmeort)?
- Wie wurde geprüft (Prüfvorschrift, ggf. Abweichungen)?
- Warum wurde geprüft (Zweck)?

Die Ergebnisse der Nullmessung sowie weiterer Carbonatisierungstiefen sollten auf 0,1 mm genau angegeben werden und idealerweise mittels eines Bildverarbeitungsprogramms automatisch bestimmt werden, wobei eine manuelle Kontrolle auf Auffälligkeiten (Risse, Luftporen etc.) aktuell noch erfolgen sollte.

6.8 Präzision

Bevor ein Prüfverfahren in der Praxis eingesetzt wird, muss es validiert werden. Hier sollte für die sowohl für Carbonatisierung unter erhöhtem Gasdruck als auch unter erhöhten CO₂-Konzentrationen zukünftig die Präzision unter Vergleichsbedingungen in einem Ringversuch ermittelt werden, um Aussagen der Vergleichbarkeit treffen zu können. Erste Untersuchungen zur Wiederholpräzision zeigten vielversprechende Ergebnisse. So wurde der Versuch P0-2V-65-65 dreimal wiederholt. Die Carbonatisierungstiefen nach 28 d lagen zwischen 1,7 und 1,9 mm (RM1) sowie 4,8 und 5,8 mm (M3). Bei P1-2V-65-„50-70“ wurden nach sieben Tagen Carbonatisierungstiefen bei RM1 zwischen 1,8 und 2,1 mm und bei M3 zwischen 3,1 und 3,4 mm gemessen.

6.9 Fazit

Aktuell existieren eine Vielzahl an Prüfverfahren, während in Forschungsarbeiten weitere Randbedingungen variiert werden, was eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander schwierig macht.

Eine Schnellprüfung mit geringem äußerem Gasdruck ≤ 5 barg – wie hier vorgeschlagen – hätte demnach signifikante Zeitvorteile. Der Versuchsaufbau ist einfach umsetzbar. So konnten infolge der Beaufschlagung eines erhöhten Druckgradienten stets größere Carbonatisierungstiefen im Vergleich zu Versuchen ohne externen Druck gemessen werden. Entscheidend sind die Dokumentation und Einhaltung enger Randbedingungen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Um den Carbonatisierungswiderstand zementgebundener Materialien zu bestimmen, erwies sich das Anlegen eines äußeren Drucks bei moderaten CO₂-Konzentrationen unterhalb 4 Vol.-% und moderaten relativen Feuchten als sinnvoll.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der großen Veränderungen auf dem Zement- und Betonmarkt ist und bleibt die Carbonatisierung ein wichtiges Thema in der Forschung. Computergestützte Modelle ermöglichen es heute, den Schädigungsverlauf zu prognostizieren. Maßgebend für solche Prognosen ist die Kenntnis des Carbonatisierungswiderstands des Materials. Um diesen effizient zu bestimmen, kommen so genannte Schnelltests zum Einsatz, bei denen der Baustoff hohen und damit oft praxisfremden Konzentrationen ausgesetzt wird. Diese Arbeit untersuchte den Einfluss der CO₂-Konzentration, des CO₂-Drucks und des Feuchtegehalts auf den Phasenverlauf und die Porenstruktur zementgebundener Baustoffe. Die Versuche gliederten sich in drei Teile:

- Natürliche Carbonatisierung (NAC)
- Beschleunigte Carbonatisierung ohne erhöhten Gasdruck (ACC) und
- Beschleunigte Carbonatisierung mit erhöhtem Gasdruck (P_{ACC}).

Die ersten beiden Teile dienten der Anknüpfung an die bestehende Literatur (Kap 2) und sind entscheidend, um die Mechanismen bei erhöhtem Druck zu verstehen. Dieser beschleunigt die Carbonatisierung und führt gleichzeitig zu einem schonenderen Angriff, da sich weniger Mikrorisse bilden als bei höheren CO₂-Konzentrationen unter Atmosphärendruck. Damit ist das Verfahren auch geeignet, zementgebundene Materialien effizient zu carbonatisieren. Allerdings blieb die Beschleunigung durch Gasdruck hinter den Erwartungen zurück, was insbesondere auf die maßgebende Rolle des Sättigungsgrads des Porenraums zurückgeführt werden konnte. Entscheidend ist die adäquate Kontrolle der CO₂-Konzentration und der relativen Feuchte, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden.

Natürliche Carbonatisierung

Kontrovers wurde in der Literatur (Kapitel 2) diskutiert, wann die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen einsetzt und ob diese bei beschleunigter Carbonatisierung verstärkt abläuft. Um dies zu untersuchen und die Frage zu beantworten, ob die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen zu Beginn oder später im Verlauf der Carbonatisierung eine Gefügevergrößerung bewirkt, wurden Mörtel mit verschiedenen Bindemitteln und w/b-Werten von 0,50 sowie 0,70 über mehrere Jahre natürlich carbonatisiert. Um insbesondere die chemischen Phasenänderungen zu bestimmen, wurden zudem Zementsteinpulver hergestellt und u.a. die Phasenveränderung mittels ²⁹Si-NMR gemessen.

Bei der natürlichen Carbonatisierung erfolgte zunächst eine deutliche Verdichtung des Porengefüges, welches im späteren Verlauf wieder poröser wird. Die Gesamtporosität aller Mörtelarten wurde durch die Carbonatisierung herabgesetzt. Dieses Verhalten konnte grundsätzlich bei allen untersuchten Zementarten festgestellt werden, wobei es bei Zementen mit SCMs besonders ausgeprägt war. Die Änderungen in der Porengrößenverteilung konnten auf unterschiedliche Carbonatisierungsmechanismen zurückgeführt werden. So führte die C-S-H-Carbonatisierung zu einer starken Abnahme im Gelporenbereich < 10 nm bei gleichzeitiger Mikrorissbildung, sichtbar durch die Zunahme im Bereich der Kapillarporen. Die Abnahme der Gesamtporosität wurde auf die Portlanditcarbonatisierung zurückgeführt und erreichte nach 2 – 3 Jahren ihre tiefsten Werte. Der dann folgende Anstieg der Gesamtporosität charakterisiert die fortschreitende C-S-H-Carbonatisierung. Die Änderungen in der Porosität konnten mittels ¹H-NMR anhand einer Abnahme des Wassergehalts der Einstellung einer neuen Ausgleichsfeuchte infolge carbonatisierungsinduzierter Änderungen des Porengefüges zugeordnet werden. Neben der Bildung von Calcit wurde Vaterit ab einem Jahr festgestellt. Zu Beginn ist damit erwartungsgemäß die Carbonatisierung von Portlandit dominant. Während die Portlanditcarbonatisierung mit der Zeit langsamer wird, ist die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen im Randbereich noch nicht abgeschlossen. Der in der Literatur genannte Grenzwert von 2 mm als Mindestcarbonatisierungstiefe für eine belastbare Aussage und die mögliche Verkürzung der Prüfzeit auf 140 d konnten bestätigt werden. Für die natürliche Carbonatisierung konnte für Mörtel mit w/z-Werten ≥ 0,60 bestätigt werden, dass eine Prüfdauer von 140 d ausreichend ist, um das Carbonatisierungsverhalten auf der sicheren Seite vorauszusagen. Dichte

Mörtelzusammensetzungen mit hohen Carbonatisierungswiderständen bedürfen längerer Expositionszeiten, um belastbare Aussagen zu treffen. Korrelationen zwischen Druckfestigkeit und w/CaO_{reaktiv} -Wert zeigten, dass eine Performance-Prüfung nicht ersetzt werden kann – insbesondere um Effekte, die sich durch Nachbehandlung, Ausführungsqualität oder Umgebungsbedingungen ergeben, können nur in einem direkten Prüfverfahren bestimmt werden. Zudem konnte auch ohne Carbonatisierung infolge Austrocknung eine Vergrößerung des Porengefüges sowie eine Abnahme der Gesamtporosität gemessen werden. Hieraus wurde die Empfehlung abgeleitet, die tatsächlichen Umgebungsbedingungen aufzuzeichnen und bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. Versuche unter natürlichen Bedingungen sind besonders geeignet, um die tatsächlich auftretenden Gefüge- und Phasenänderungen zementgebundener Materialien zu untersuchen. Für die Bestimmung des Carbonatisierungswiderstands ist die geringe Angriffsstärke mit der damit verbundenen Fehleranfälligkeit und hohen Streuung nachteilig. So ist es schwierig die CO_2 -Konzentration in den engen Grenzen von $0,04 \pm 0,005$ zu halten, während Abweichungen darunter oder darüber sich signifikant auf das Ergebnis auswirken.

Beschleunigte Carbonatisierung bei Atmosphärendruck

Versuche unter beschleunigten Bedingungen bestätigten, dass die Hierarchie verschiedener Zusammensetzung bei den hier verwendeten erhöhten CO_2 -Konzentrationen bis 10 Vol.-% korrekt wiedergegeben wird. Im Rahmen einer Schnellprüfung ist als Bezugspunkt für den Carbonatisierungskoeffizienten die tatsächlich gemessene CO_2 -Konzentration, mindestens jedoch 0,04 Vol.-%, zu verwenden. Ein Bezug auf die in der Literatur vielfach verwendete CO_2 -Konzentration von 0,032 Vol.-% führt zu einer Unterschätzung der Carbonisierungstiefe.

Eine Erhöhung der CO_2 -Konzentration führte allerdings zu einer stärkeren Abnahme der Gesamtporosität bei gleichzeitiger Vergrößerung der Porenstruktur. Da eine Neubildung von Kapillarporen in dem hohen Alter der Proben nicht möglich ist, wurden die Zunahmen im Kapillarporenbereich einer Mikrorissbildung zugeordnet. Eine verstärkte Vateritbildung wurde mit zunehmendem CO_2 -Gehalt nicht gemessen, jedoch zeigten Ergebnisse der ^{29}Si -NMR eine deutlich stärkere Polymerisation der C-S-H-Phasen, was auch ein höheres Carbonisierungsschwinden bedeutet und die verstärkte Mikrorissbildung erklärt.

Qualitativ wird die Porengrößenverteilung jedoch in gleicher Weise verändert wie bei natürlicher Carbonatisierung, so dass die Ausnutzung erhöhter CO_2 -Konzentrationen bis zu 4 Vol.-% für die Bestimmung des Carbonisierungswiderstands zementgebundener Materialien empfohlen wird.

Bei allen Versuchen zeigte sich der signifikante Einfluss des Feuchtegehalts. Zementsteinpulver carbonatisierten bei hohen relativen Feuchten am stärksten und führten zur stärksten Decalcifizierung der C-S-H-Phasen. Der Feuchtegehalt zu Beginn der Carbonatisierung beeinflusst insbesondere die initiale Carbonisierungsgeschwindigkeit. Anders verhält es sich bei der Umgebungsfeuchte während der Carbonatisierung, die einen entscheidenden Einfluss auf den Carbonisierungsfortschritt hat. Sie sollte daher in zukünftigen Untersuchungen mit gemessen und dokumentiert werden. Bei 50 % RH wurden die höchsten Carbonisierungstiefen festgestellt. Allerdings war die Auswirkung unterschiedlicher relativer Feuchten auf die Carbonisierungstiefe bindemittelabhängig, was neben den unterschiedlichen initialen Porengrößenverteilungen insbesondere an der Abhängigkeit der Phasenbildung vom Feuchtegehalt lag. So nahm der Gehalt an Portlandit und C-S-H im Zementsteingefüge mit steigender relativer Luftfeuchte stärker ab.

Eine wesentliche Rolle bei der Bestimmung des Carbonisierungswiderstands spielt die Probengeometrie. Hier erwiesen sich Mörtelscheiben als ungeeignet, da eine Übertragbarkeit auf Zylinder durch die allseitige Exposition nicht gegeben war.

Das Größtkorn beeinflusste nicht den Trend des Carbonisierungsfortschritts, wenn auch die absoluten Carbonisierungskoeffizienten mit steigendem Größtkorn deutlich zunehmen, was auf den geringeren Zementgehalt zurückzuführen ist. Obwohl bei den Zementsteinproben vereinzelt eine verstärkte Rissbildung zu beobachten war, sind Versuche an Zementsteinen grundsätzlich geeignet, um die Mechanismen der Carbonatisierung zu untersuchen. Insbesondere die Verwendung von Zementsteinpulvern stellt eine gute Möglichkeit

dar, um Veränderungen im Phasenbestand zeitraffend zu untersuchen. Vorteile sind insbesondere die Anwendbarkeit von hochpräzisen Analysemethoden wie der ^{29}Si -NMR mit geringen Streuungen. Zukünftig interessant wären hier Untersuchungen in unterschiedlichen relativen Luftfeuchten mit deutlich feiner aufgemahlener Pulvern und einer feineren, gleichmäßigeren Verteilung der Pulver in den Petrischalen, um den Einfluss der Diffusion weiter zu minimieren

Durch die ^1H -NMR-Messungen der tiefengestaffelten Feuchtegehalten konnte – besonders bei den Mörtelarten mit reaktiven Zusätzen (M2, M3 und M4) – eine starke Abnahme der Feuchte im carbonatisierten Bereich festgestellt werden. Diese Abnahme der Feuchte konnte mit der Änderung der Mikrostruktur korreliert werden. Die Bildung von Porenwasser als Reaktionsprodukt der Carbonatisierung wurde bei RM1 gemessen.

Da die Carbonatisierungsreaktion an der Kontaktzone zwischen Wasser und carbonatisierbaren Bestandteilen beginnen, ist der Reaktionsumsatz bei höheren CO_2 -Konzentrationen zunächst deutlich höher. Dies führt zur oberflächlichen Bildung von Calciumcarbonatkristallen, die die Zugänglichkeit weiterer carbonisierbarer Bestandteile erschweren. Die ausgeprägte Abnahme der Gesamtporosität bei erhöhten CO_2 -Konzentrationen und die damit verbundenen Verlangsamung die Diffusion, kann die Reduzierung der beschleunigenden Wirkung der Carbonatisierung mit steigender CO_2 -Konzentration erklären.

Beschleunigte Carbonatisierung bei erhöhtem Gasdruck

Die Erhöhung des Gasdrucks führte zu deutlich höheren Carbonatisierungstiefen als bei Atmosphärendruck. Unabhängig von der Art der Carbonatisierung bildeten sich ausschließlich die Calciumcarbonatmodifikationen Calcit und Vaterit. Die Rolle des Ausgangsfeuchtegehalts war bei Versuchen mit Gasüberdruck erwartungsgemäß wesentlich ausgeprägter als bei Atmosphärendruck, was auch der kürzeren Versuchszeit geschuldet war. Die kurze Versuchszeit führte im Vergleich zu Versuchen bei Atmosphärendruck zu einer weniger starken Änderung der Porenstruktur bei gleichzeitig hohen Carbonatisierungstiefen. So führt der Gasdruck dazu, dass CO_2 weiter ins Innere transportiert wird, bis sich ein Druckausgleich einstellt. Zudem nahm die Gesamtporosität mit steigendem Druck ab, wobei sich qualitativ die gleiche Porengrößenverteilung einstellte, die ohne Druck gemessen wurde. Eine belastbare und effiziente Beschleunigung der Carbonatisierung konnte bereits bei 1 barg Gasdruck und siebentägiger Beaufschlagung erreicht werden, wobei sowohl die Ausgangsfeuchte als auch die Expositionsfeuchte bei 65 % zuverlässige und genaue Ergebnisse lieferte. So war die relative Feuchte bei allen Carbonatisierungsversuchen ein wesentlicher Faktor, der insbesondere bei Bindemitteln mit hohem Klinkergehalt bremsend wirkt. Ein geringer Feuchtegehalt im Bereich zwischen 35 und 50 % erhöht zwar die absoluten Carbonatisierungstiefen, vermindert aber die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Mischungszusammensetzungen und benachteiligt klinkerreduzierte Mischungen im Vergleich zu Portlandzement.

Bewertung der eingesetzten Versuchsmethoden

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet. Tabelle 23 fasst den Zweck und die Eignung der verwendeten Untersuchungsmethoden zusammen. Die meisten Methoden (MIP, TGA, XRD, Stickstoffadsorption und ^{29}Si -NMR) erfordern eine aufwendige Probenaufbereitung mit teilweise Probentrocknung. Dadurch können Gefügeänderungen auftreten, was grundsätzlich als Nachteil angeführt wird. Wie aus Tabelle 23 hervorgeht, sind die meisten Untersuchungsmethoden zerstörend, was den Nachteil hat, dass zu verschiedenen Messzeitpunkten unterschiedliche Proben untersucht werden müssen. Durch Verwendung von Mörtelprismen und Betonbalken kann dies umgangen und Streuungen reduziert werden.

Weiterhin ist es nachteilig, wenn Methoden derzeit keine digitale Aufzeichnung der Ergebnisse ermöglichen, da hier stets eine gewisse Fehleranfälligkeit durch menschliches Verhalten vorliegt.

Das Vorliegen von Regelwerken wird hingegen positiv gewertet, da hierdurch eine genaue Versuchsbeschreibung, Erfahrungen sowie Präzisionsdaten vorliegen.

Tabelle 23: Eignung der eingesetzten Untersuchungsmethoden

Methode	Zweck in dieser Arbeit	Vorteile	Nachteile	Eignung ZS	Eignung Mörtel
¹ H-NMR	Indirekte Bestimmung des Wassergehalts in der Randzone	Zerstörungsfrei, tiefengestaffelt und hochauflösend	Kalibrierung erforderlich, Rückschlüsse auf Porengefüge nur bei vollständig wassergesättigten Proben möglich	+++	++
²⁹ Si.-NMR	Bestimmung der C-S-H-Carbonatisierung	Grad der Polymerisation der C-S-H-Phasen erkennbar	Hohe Kosten, ^{1), 2)} , komplexe Methode	+++	n.b.
Farbindikator-test	Indirekte Bestimmung des carbonatisierten Bereichs	Einfach und schnell (Ablesezeitpunkte für verschiedene Indikatoren beachten)	Tatsächliche Carbonatisierungstiefe wird mittels Phenolphthalein-basierten Indikatoren unterschätzt, ^{1), 3)}	++	+++
Kapillares Saugen	Bestimmung des kapillaren Saugverhaltens	Einfache Versuchsdurchführung	Keine digitale Aufzeichnung, Abh. Vom Wassergehalt (Vorkonditionierung nötig)	+++	+++
Permeabilität mittels CEMBU-REAU	Bestimmung der Sauerstoffpermeabilität	Betrachtung der gesamten Probe, genormtes Verfahren, hohe Wiederholgenauigkeit	²⁾ , Scheiben können bei Einbau brechen, Nicht in situ, keine digitale Aufzeichnung	-	-
Permeabilität nach Schönlin	Bestimmung der Luftpermeabilität	In-Situ und im Labor, zerstörungsfrei, schnell	Feuchtegehalt beeinflusst Ergebnisse, hohe Streuungen	-	-
Quantitative XRD	Bestimmung des Phasenbestands	Vorliegende Calcitmodifikation kann erkannt werden	¹⁾ , zerstörend	+++	+/-
Qualitative XRD	Bestimmung des Phasenbestands	Vorliegende Calcitmodifikation kann erkannt werden	¹⁾ , zerstörend, amorphe Phasen wie amorphes Calciumcarbonat und C-S-H können nicht erkannt werden	-	+/-
Quecksilberdruckporosimetrie (MIP)	Bestimmung der Porosität	Porengrößenverteilung kann bestimmt werden	¹⁾ , zerstörend, Gesamtporosität wird unterschätzt, Quecksilber wird eingesetzt, teuer, Flaschenhalseffekt	++	+
Stickstoffadsorption	Indirekte Bestimmung der BET-Oberfläche und der Porengrößenverteilung	Porengrößenverteilung kann bestimmt werden (Alternative zur MIP)	¹⁾ , zerstörend	+++	n.b.
TGA	Bestimmung des Phasenbestands	Gehalt an Portlandit und Calciumcarbonat kann quantifiziert werden	¹⁾ , zerstörend, Mahlen der Proben nötig, C-S-H entwässert in weiteren Temperaturbereichen, Calcitmodifikationen können nur bedingt unterschieden werden	+++	+++

¹⁾Hohe Streuungen bedingt durch die Materialinhomogenitäten von Mörtel und Beton aufgrund kleinen Probenmengen

²⁾Probentrocknung notwendig

³⁾abhängig von der Probengeometrie

n.b. nicht bestimmt

Insbesondere die ^1H -NMR erwies sich als wertvolle Methode, um Aussagen über den Feuchtehaushalt im Randbereich von Proben zerstörungsfrei treffen zu können. Nachteilig an dem Verfahren ist die Kalibrierung, die selbst fehleranfällig ist. So wurde in Thiel et al. [243] bereits dargelegt, dass aufgrund der Totzeit der Spule Wasser in Poren < 5 nm nicht erfasst werden.

Die ^{29}Si -NMR erwies sich ebenfalls als wertvolle Methode, um Aussagen über die Carbonatisierung der C-S-H-Phasen treffen zu können. Während die ^1H -NMR-Relaxometrie sehr einfach zu bedienen ist, bedarf die ^{29}Si -NMR geschultes Personal und ist kostenintensiv.

Der Farbindikatorentest überzeugte als einfache Untersuchungsmethode zur indirekten Bestimmung der Carbonisierungstiefe. Bei beschleunigten Carbonisierungsversuchen trat zudem eine gradierte Verfärbung auf, die mit zunehmender Carbonisierungsdauer zurück ging, aber die Ablesung erschwerte. Da Phenolphthalein gemäß REACH-Verordnung als krebserzeugend eingestuft ist und in Verdacht steht, genetische Defekte zu verursachen, bietet sich zukünftig der Wechsel auf gesundheitsverträglichere Alternativen an. Hier können bereits bestehende Alternativen genutzt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass sich der Farbumschlagbereich vom Phenolphthalein unterscheidet. Phenolphthalein-basierte Indikatoren unterschätzen die tatsächliche Carbonisierungstiefe. Der Indikator kann sowohl direkt nach dem Aufsprühen als auch nach mehreren Stunden seine Farbe ändern. Der Ablesezeitpunkt kann daher das Ergebnis beeinflussen. Unabhängig von der Art des verwendeten Indikators erwies sich eine bildbasierte, automatisierte Auswertung der Carbonisierungstiefe im Vergleich zum manuellen Ablesen als wesentlich präziser.

Auch das kapillare Saugen stellt eine einfache Methode dar, die die indirekte Überprüfung vorhandener Mikrorisse ermöglichte.

Wie in Kapitel 5 dargelegt, erwies sich die Bestimmung der Permeabilität als fehleranfällig.

Die Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) ermöglichte die Zuordnung der Gefügeveränderungen infolge Portlandit- und C-S-H-Carbonisierung. Nachteilig an der MIP sind die Annahmen zur Berechnung der Porenverteilung. Poren unter 3 nm können nicht erfasst werden. Zudem können Porenradien bis 30 nm verfälscht werden, da die Poreneingänge kleiner Poren durch den hohen Druck des Quecksilbers zerstört und somit nicht richtig erfasst werden. Für diesen Bereich bietet die Bestimmung der Porengrößenverteilung mithilfe der N_2 -Adsorption eine gute Alternative. Die MIP hingegen ist infolge des giftigen Quecksilbers nicht einfach durchzuführen und bedarf geschulten Personals.

Die TGA ist eine einfache Methode, die die Bestimmung des Gehalts an Portlandit und Calciumcarbonat ermöglicht und nach Einweisung durchgeführt sowie ausgewertet werden kann. Bei der Interpretation der Ergebnisse an Mörtel und Beton sind Streuungen aufgrund von Materialinhomogenitäten zu berücksichtigen. Die XRD bietet den Vorteil, dass die Art der Calciumcarbonatmodifikation festgestellt werden kann. Weiterhin können bei XRD-Messungen durch Normierung auf den Gehalt der Gesteinskörnung Streuungen reduziert werden, sofern keine calcitische Gesteinskörnung verwendet wird.

Die Untersuchungsmethoden ergänzten sich und waren geeignet, um eine breite Aussage über die Veränderungen durch die Carbonisierung zu geben.

Bestimmung des Carbonisierungswiderstands im Labor

Auch wenn Zumahl- bzw. Zusatzstoffe wie Hüttensandmehl den Carbonisierungswiderstand von damit hergestellten Mörteln und Betonen herabsetzen, können mit SCMs hohe Carbonisierungswiderstände erzielt werden, so dass ihr Einsatz in der Praxis – insbesondere bei guter Nachbehandlung – ohne Gefahr carbonisierungsinduzierter Korrosion zielsicher möglich ist. Der zuverlässigen Bestimmung des Carbonisierungswiderstands zementgebundener Materialien kommt daher eine besondere Bedeutung zu.

Die Carbonisierung von zementgebundenen Baustoffen kann sowohl durch moderate Erhöhung der CO_2 -Konzentration als auch durch Anlegen eines äußeren Drucks zeittraffend und genau bestimmt werden. So wurden in Kapitel 6 wesentliche Empfehlungen für eine Schnellprüfung zur Bestimmung des Carbonisierungswiderstands abgeleitet. Die Ergebnisse der Arbeit zeigten, dass mittels erhöhten Gasdrucks bei moderaten CO_2 -Konzentrationen < 4 Vol.-% die Carbonisierung beschleunigt werden kann, ohne die natürlich ablaufenden

Mechanismen in einer Weise zu verändern, dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander nicht mehr gewährleistet ist.

Prismen bieten bei der Probengeometrie den Vorteil, dass mehrere Ergebnisse an einem Probekörper erzielt werden können, wobei es zu Fehlinterpretationen infolge Trapezbildung kommen kann. Ein automatisiertes Ablesen der Carbonisierungstiefe wurde ebenso empfohlen, wie eine praxismgerechte Nachbehandlung. Die Klimabedingungen sind aufzuzeichnen und Abweichungen bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen. So wirken sich Nachbehandlung, Vorkonditionierung und Feuchtegehalt von unterschiedlich zusammengesetzten Materialien auch unterschiedlich auf den Carbonisierungsfortschritt aus. Als besonders effizient und praxismnah erwies sich eine einwöchige Beaufschlagung bei 2 Vol.-% CO₂, 1 barg Gasdruck und 65 % relativer Luftfeuchte vor und während der Carbonisierung.

Ausblick

Bereits Kapitel 1 zeigte die Abgrenzung des Themas. Obwohl die Versuche mit erhöhtem Druck unterhalb der theoretisch erwarteten Werte lagen, sind sie dennoch sehr vielversprechend. Zudem ist der entwickelte Versuchsaufbau einfach und kostengünstiger als im Handel erhältlichen CO₂-Inkubatoren. Eine zukünftige Automatisierung würde die Probleme der schwankenden Umgebungsbedingungen lösen und so eine schnelle und zuverlässige Prüfung in der Praxis ermöglichen.

Um das entwickelte Verfahren in die Praxis zu bringen, sind neben der Automatisierung insbesondere die Validierung und Ermittlung der Präzision des Verfahrens nötig. Längere Carbonisierungsdauer sowie weitere Versuchsreihen mit deutlich mehr Proben werden hierzu empfohlen.

Aktuell gilt die Carbonisierung an Betonen bekannter Zusammensetzung als gut beherrschbar, während die carbonisierungsinduzierte Bewehrungskorrosion an neuartigen Betonen wie Infraleichtbeton teilweise durch Verwendung nichtrostender Bewehrung bereits ausgeschlossen wird. Genau hier könnte bewusst die Fähigkeit von Betonrezepturen zur CO₂-Speicherung genutzt werden, um den CO₂-Fußabdruck von Betonen zukünftig zu reduzieren. Hier wäre insbesondere der Einsatz gezielt vorcarbonisierter, rezyklierter Gesteinskörnung interessant, um zukünftig die jetzt schon global betrachtet in einigen Stellen bereits knappen Ressourcen Sand und Gesteinskörnung entgegenzuwirken. Um das Verfahren für eine CO₂-Speicherung weiterzuentwickeln, wäre eine Anpassung der relativen Feuchte, der CO₂-Konzentration, der Carbonisierungsdauer und des Drucks nötig, um größere Carbonisierungstiefen zu erreichen.

Die Arbeit hatte einen experimentellen Schwerpunkt. Ansätze zur Modellierung der Carbonisierung unter erhöhtem Gasdruck finden sich bereits in der Literatur und sollten zukünftig an die aktuellen Erkenntnisse angepasst werden. Fokus einer Modellierung wäre die korrekte Abbildung des Zusammenspiels von Phasenbestand, Porengrößenverteilung, CO₂-Beaufschlagung und Sättigungsgrad auf die Entwicklung des Gefüges und der Carbonisierungstiefe.

Abschließend sei angemerkt, dass ein Schädigungsmechanismus in der Praxis selten allein auftritt. Fokus zukünftiger Forschung muss daher auf der Entwicklung kombinierter Performance-Prüfungen und Lebensdauerbemessungen unter kombinierter Angriffsarten liegen, um die tatsächliche Dauerhaftigkeit zementgebundener Materialien zuverlässig bestimmen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] Urbonas, L.; Leno, V.; Heinz, D. (2016) *Effect of carbonation in supercritical CO₂ on the properties of hardened cement paste of different alkalinity* in: Construction and Building Materials 123, S. 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.040>
- [2] Chen, T.; Bai, M.; Gao, X. (2021) *Carbonation curing of cement mortars incorporating carbonated fly ash for performance improvement and CO₂ sequestration* in: Journal of CO₂ Utilization 51, S. 101633. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101633>
- [3] Kashef-Haghighi, S.; Ghoshal, S. (2010) *CO₂ Sequestration in Concrete through Accelerated Carbonation Curing in a Flow-through Reactor* in: Industrial & Engineering Chemistry Research 49, H. 3, S. 1143–1149. <https://doi.org/10.1021/ie900703d>
- [4] Huang, H. et al. (2019) *Carbonation curing for wollastonite-Portland cementitious materials: CO₂ sequestration potential and feasibility assessment* in: Journal of Cleaner Production 211, S. 830–841. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.215>
- [5] Shoji, M. et al. (2015) *Inhibitory effect of alkali-silica reaction by the carbonation reaction* in: Cement Science and Concrete Technology 69, H. 1, S. 504–510. <https://doi.org/10.14250/cement.69.504>
- [6] Greve-Dierfeld, S. von; Gehlen, C. (2016) *Performance-based durability design, carbonation, part 3: PSF approach and a proposal for the revision of deemed-to-satisfy rules* in: Structural Concrete 17, H. 5, S. 718–728. <https://doi.org/10.1002/suco.201600085>
- [7] Haynack, A. (2019) *CarboDB - a database website for collecting, comparing and analyzing carbonation data of concrete* [online]. Technische Universität München. <http://carbodb.bgu.tum.de/#!/database> [Zugriff am: 11. Jul. 2022].
- [8] *DIN EN 12390-10:2019-08, Prüfung von Festbeton - Teil 10: Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes von Beton bei atmosphärischer Konzentration von Kohlenstoffdioxid; Deutsche Fassung EN 12390-10:2018*. Beuth Verlag GmbH.
- [9] *DIN EN 12390-12:2020-04, Prüfung von Festbeton - Teil 12: Bestimmung des Karbonatisierungswiderstandes von Beton - Beschleunigtes Karbonatisierungsverfahren; Deutsche Fassung EN 12390-12:2020*. Beuth Verlag GmbH.
- [10] Marsh, A. et al. (2021) *Chapter 11 - Utilisation of metallurgical wastes as raw materials for manufacturing alkali-activated cements* in: Innovative Sustainable Materials for a Circular Economy, S. 335–386. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00009-7>
- [11] Verein Deutscher Zementwerke (2019) *Zementindustrie im Überblick 2019/2020* [online]. https://www.vdz-online.de/fileadmin/wissensportal/publikationen/zementindustrie/zementindustrie_ueberblick/VDZ_Zementindustrie_im_Ueberblick_2019_2020.pdf [Zugriff am: 11. Mrz. 2023].
- [12] Greve-Dierfeld, S. von (2015) *Bemessungsregeln zur Sicherstellung der Dauerhaftigkeit von XC exponierten Stahlbetonbauteilen* [Dissertation]. Technische Universität München. <https://mediatum.ub.tum.de/1239330> [Zugriff am: 7. Jun. 2016].
- [13] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (2020) *Dekarbonisierung von Zement und Beton – Minderungspfade und Handlungsstrategien* [online]. www.vdz-online.de/dekarbonisierung [Zugriff am: 1. Feb. 2023].
- [14] Schneider, M. (2019) *The cement industry on the way to a low-carbon future* in: Cement and Concrete Research 124, S. 105792. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105792>
- [15] *DIN 1045-2:2008-08: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 2: Beton -Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität - Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*. Beuth Verlag GmbH.
- [16] *DIN EN 206:2021-06 Beton - Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität. Deutsche Fassung EN 206:2013+A2:2021*. Beuth Verlag GmbH.
- [17] Jacobs, F. (1994) *Permeabilität und Porengefüge zementgebundener Baustoffe* [Dissertation]. ETH Zürich. <https://www.research-collection.ethz.ch/bitstream/handle/20.500.11850/141881/eth-22392-02.pdf> [Zugriff am: 1. Feb. 2023].

- [18] Wong, H. S. et al. (2009) *Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying* in: Magazine of Concrete Research 61, H. 8, S. 571–589. <https://doi.org/10.1680/mac.2008.61.8.571>
- [19] Shen, Q.; Pan, G.; Zhan, H. (2017) *Effect of Interfacial Transition Zone on the Carbonation of Cement-Based Materials* in: Journal of Materials in Civil Engineering 29, H. 7. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001860](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001860)
- [20] Bentur, A.; Alexander, M. G. (2000) *A review of the work of the RILEM TC 159-ETC: Engineering of the interfacial transition zone in cementitious composites* in: Materials and Structures 33, H. 2, S. 82–87. <https://doi.org/10.1007/BF02484160>
- [21] Mi, R.; Pan, G.; Shen, Q. (2019) *Carbonation modelling for cement-based materials considering influences of aggregate and interfacial transition zone* in: Construction and Building Materials 229, S. 116925. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116925>
- [22] Ollivier, J. P.; Maso, J. C.; Bourdette, B. (1995) *Interfacial transition zone in concrete* in: Advanced Cement Based Materials 2, H. 1, S. 30–38. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(95\)90037-3](https://doi.org/10.1016/1065-7355(95)90037-3)
- [23] Scrivener, K. L.; Crumbie, A. K.; Laugesen, P. (2004) *The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete* in: Interface Science 12, H. 4, S. 411–421. <https://doi.org/10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c>
- [24] Delagrave, A. et al. (1997) *Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars* in: Advanced Cement Based Materials 5, 3-4, S. 86–92. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(96\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(96)00008-9)
- [25] Shah, V. et al. (2018) *Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation* in: Cement and Concrete Research 109, S. 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.016>
- [26] Rucker-Gramm, P. (2008) *Modellierung des Feuchte- und Salztransports unter Berücksichtigung der Selbstabdichtung in zementgebundenen Baustoffen* [Dissertation]. Technische Universität München. <https://mediatum.ub.tum.de/650455> [Zugriff am: 6. Feb. 2020].
- [27] Mindess, S.; Young, J. F.; David, D. (2003) *Concrete - Second Edition*. Prentice Hall.
- [28] Muller, A. (2014) *Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR* [Dissertation (PhD)]. École Polytechnique de Fédérale de Lausanne. <https://core.ac.uk/download/pdf/148007304.pdf> [Zugriff am: 11. Jun. 2021].
- [29] Powers, T. C. (1958) *Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste* in: Journal of the American Ceramic Society 41, H. 1, S. 1–6. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb13494.x>
- [30] Jennings, H. M. (2008) *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II* in: Cement and Concrete Research 38, H. 3, S. 275–289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006>
- [31] Steiner, S. (2020) *Carbonation of concrete made from limestone-rich cement – CO₂ diffusivity and alteration of hydrate phases* [Dissertation]. Technische Universität Darmstadt.
- [32] Diamond, S. (1971) *A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes* in: Cement and Concrete Research 1, H. 5, S. 531–545. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(71\)90058-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(71)90058-5)
- [33] Taylor, H. (1997) *Cement Chemistry – Second edition*. New York: Thomas Telford Publishing.
- [34] Lea, F. M.; Hewlett, P. C.; Liska, M. [Hrsg.] (2019) *Lea's chemistry of cement and concrete*. Kidlington, Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [35] Richardson, I. G.; Groves, G. W. (1993) *Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes* in: Journal of Materials Science 28, H. 1, S. 265–277. <https://doi.org/10.1007/BF00349061>
- [36] Stephan, D. (1999) *Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement : Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung* [Dissertation]. Universität-Gesamthochschule Siegen. <https://dspace.ub.uni-siegen.de/handle/ubsi/167> [Zugriff am: 15. Aug. 2021].
- [37] Constantinides, G.; Ulm, F.-J. (2004) *The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling* in: Cement and Concrete Research 34, H. 1, S. 67–80. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00230-8)

- [38] Jennings, H. M. (2000) *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste* in: Cement and Concrete Research 30, H. 1, S. 101–116. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4)
- [39] Lawrence, P.; Cyr, M.; Ringot, E. (2003) *Mineral admixtures in mortars* in: Cement and Concrete Research 33, H. 12, S. 1939–1947. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2)
- [40] Barker, A. P.; Matthews, J. D. *Concrete durability specification by water/cement or compressive strength for European cement types* in: ACI SP 145. American Concrete Institute,, S. 1135–1160.
- [41] Sprung, S.; Siebel, E. (1991) *Assessment of the suitability of limestone for producing Portland limestone cement (PKZ)* in: Zement-Kalk-Gips 44, S. 1.
- [42] Tsvilis, S. et al. (2000) *Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar* in: Cement and Concrete Research 30, H. 10, S. 1679–1683. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00372-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00372-0)
- [43] Phung, Q. T. et al. (2015) *Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO₂ pressure conditions* in: Construction and Building Materials 82, S. 376–390. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.093>
- [44] Gehlen, C. (2000) *Probabilistische Lebensdauerbemessung von Stahlbetonbauwerken – Zuverlässigkeitsbetrachtungen zur wirksamen Vermeidung von Bewehrungskorrosion* [Dissertation]. RWTH Aachen.
- [45] Stark, J.; Wicht, B. (2013) *Dauerhaftigkeit von Beton*. 2. Aufl. Springer Berlin Heidelberg.
- [46] Schönlin, K. F. (1989) *Permeabilität als Kennwert der Dauerhaftigkeit von Beton* [Dissertation]. Universität Karlsruhe, Inst. für Massivbau und Baustofftechnologie.
- [47] Bier, T. A. (1988) *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*. [Dissertation]. Universität Karlsruhe, Inst. für Massivbau und Baustofftechnologie.
- [48] Thiel, C.; Skora, A.; Gehlen, C. *Einfluss der Nachbehandlung auf die beschleunigte Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe* in: 5. DAfStb-Jahrestagung mit 58. Forschungskolloquium, TU Kaiserslautern, 2017.
- [49] Stark, J.; Wicht, B. (2000) *Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff*. Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser.
- [50] Tai, C. Y.; Chen, F.-B. (1998) *Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment* in: AIChE Journal 44, H. 8, S. 1790–1798. <https://doi.org/10.1002/aic.690440810>
- [51] Drouet, E. et al. (2019) *Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature* in: Cement and Concrete Research 115, S. 445–459. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.019>
- [52] Justnes, H. et al. (2020) *Microstructural changes of hydrated cement blended with fly ash upon carbonation* in: Cement and Concrete Research 137, S. 106192. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106192>
- [53] Stockhausen, N. et al. (1979) *Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA* in: Cement and Concrete Research 9, H. 6, S. 783–794. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90074-7)
- [54] Wittmann, F. H. (1973) *Interaction of Hardened Cement Paste and Water* in: Journal of the American Ceramic Society 56, H. 8, S. 409–415. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12711.x>
- [55] Kießl, K. (1983) *Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen. Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung*. [Dissertation]. Universität-Gesamthochschule Essen.
- [56] Vollpracht, A. et al. (2016) *The pore solution of blended cements: a review* in: Materials and Structures 49, H. 8, S. 3341–3367. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0724-1>
- [57] Parrott, L. J. (1987) *A review of carbonation in reinforced concrete*. Garston: C. & C.A. BRE, Slough.
- [58] Greve-Dierfeld, S. von et al. (2020) *Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC* in: Materials and Structures 53, H. 6. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>
- [59] Boumaaza, M. et al. (2020) *Influence of carbonation on the microstructure and the gas diffusivity of hardened cement pastes* in: Construction and Building Materials 253, S. 119227. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119227>

- [60] Fernández Bertos, M. et al. (2004) *A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂* in: *Journal of Hazardous Materials* 112, Nr. 3, pp. 193–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.019>
- [61] Galan, I. et al. (2010) *Sequestration of CO₂ by concrete carbonation* in: *Environmental Science & Technology* 44, Nr. 8, pp. 3181–3186. <https://doi.org/10.1021/es903581d>
- [62] Harrison, T. A. et al. (2012) *Experience of using the prTS 12390-12 accelerated carbonation test to assess the relative performance of concrete* in: *Magazine of Concrete Research* 64, H. 8, S. 737–747. <https://doi.org/10.1680/mac.11.00162>
- [63] Leemann, A.; Moro, F. (2017) *Carbonation of concrete: the role of CO₂ concentration, relative humidity and CO₂ buffer capacity* in: *Materials and Structures* 50, H. 1. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0917-2>
- [64] Morandeau, A.; Thiéry, M.; Dangla, P. (2014) *Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties* in: *Cement and Concrete Research* 56, S. 153–170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>
- [65] Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G.; Fardis, M. N. (1991) *Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem* in: *Chemical Engineering Science* 46, 5-6, S. 1333–1338. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85060-B](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85060-B)
- [66] Saetta, A. V.; Schrefler, B. A.; Vitaliani, R. V. (1993) *The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials* in: *Cement and Concrete Research* 23, H. 4, S. 761–772. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90030-D](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90030-D)
- [67] van den Heede, P.; Schepper, M. de; Belie, N. de (2019) *Accelerated and natural carbonation of concrete with high volumes of fly ash: chemical, mineralogical and microstructural effects* in: *Royal Society Open Science* 6, Nr. 1, p. 181665. <https://doi.org/10.1098/rsos.181665>
- [68] Villain, G.; Thiery, M. (2006) *Gammadensimetry: A method to determine drying and carbonation profiles in concrete* in: *NDT & E International* 39, H. 4, S. 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2005.10.002>
- [69] Younsi, A. et al. (2013) *Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying* in: *Cement and Concrete Research* 43, S. 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.008>
- [70] Zhou, Q.; Glasser, F. P. (2000) *Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite* in: *Advances in Cement Research* 12, H. 3, S. 131–136. <https://doi.org/10.1680/adcr.2000.12.3.131>
- [71] Villain, G.; Thiery, M. (2005) *Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete* in: *10DBMC Int. Conférence Durab. Build. Mater. Components*.
- [72] van den Heede, P.; Thiel, C.; Belie, N. de (2020) *Natural and accelerated carbonation behaviour of high-volume fly ash (HVFA) mortar: Effects on internal moisture, microstructure and carbonated phase proportioning* in: *Cement and Concrete Composites* 113, S. 103713. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103713>
- [73] Vanoutrive, H. et al. (2022) *Report of RILEM TC 281-CCC: outcomes of a round robin on the resistance to accelerated carbonation of Portland, Portland-fly ash and blast-furnace blended cements* in: *Materials and Structures* 55, Nr. 3, p. 99. <https://doi.org/10.1617/s11527-022-01927-7>
- [74] Phung, Q. T. et al. (2016) *Effect of Limestone Fillers on Ca-Leaching and Carbonation of Cement Pastes* in: *Key Engineering Materials* 711, S. 269–276. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.711.269>
- [75] Bertolini, L.; Elsener, B.; Pedferri, P. (2013) *Corrosion of steel in concrete – Prevention, diagnosis, repair*. Weinheim: Wiley.
- [76] Liu, C.; Liu, Z.; Zhang, Y. (2020) *A multi-scale framework for modelling effective gas diffusivity in dry cement paste: Combined effects of surface, Knudsen and molecular diffusion* in: *Cement and Concrete Research* 131, S. 106035. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106035>
- [77] Houst, Y. F.; Wittmann, F. H. (1994) *Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste* in: *Cement and Concrete Research* 24, H. 6, S. 1165–1176. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90040-X)

- [78] Hunkeler, F. (1994) *Grundlagen der Korrosion und der Potentialmessung bei Stahlbetonbauten* in: Eidgenössisches Verkehrs- und Energiewirtschaftsdepartement, Bundesamt für Strassenbau, Bern, Schweiz.
- [79] Hwang, S.-T.; Kammermeyer, K. (1966) *Surface diffusion in microporous media* in: The Canadian Journal of Chemical Engineering 44, H. 2, S. 82–89. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450440206>
- [80] Tauscher, F. (2004) *Einfluss des Wassergehalts auf die Gaspermeabilität von Mörtel und Beton* [Dissertation]. Universität Duisburg - Essen.
- [81] Žagar, L. (1955) *Die Grundlagen zur Ermittlung der Gasdurchlässigkeit von feuerfesten Baustoffen* in: Archiv für das Eisenhüttenwesen 26, H. 12, S. 777–782. <https://doi.org/10.1002/srin.195502951>
- [82] Kundt, A.; Warburg, E. (1875) *Ueber Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase* in: Annalen der Physik und Chemie 232, H. 10, S. 177–211. <https://doi.org/10.1002/andp.18752321002>
- [83] Feldman, R. F. *Sorption and length change scanning isotherms of methanol and water on hydrated portland cement* in: *Proceedings of the 5th international Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo*.
- [84] Därr, G. M.; Ludwig, U. (1973) *Determination of permeable porosity* in: Materials and Structures 6, H. 3, S. 185–190. <https://doi.org/10.1007/BF02479032>
- [85] Gluth, G. J. G. (2011) *Die Porenstruktur von Zementstein und seine Eignung zur Gastrennung* [Dissertation]. Technische Universität Berlin. <https://d-nb.info/1014619572/34> [Zugriff am: 7. Dez. 2021].
- [86] Hilsdorf, H.; Kropp, J. (1995) *Performance Criteria for Concrete Durability*. CRC Press.
- [87] Dinku, A.; Reinhardt, H. W. (1997) *Gas permeability coefficient of cover concrete as a performance control* in: Materials and Structures 30, H. 7, S. 387–393. <https://doi.org/10.1007/BF02498560>
- [88] Abbas, A.; Carcasses, M.; Ollivier, J.-P. (1999) *Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation* in: Materials and Structures 32, H. 1, S. 3–8. <https://doi.org/10.1007/BF02480405>
- [89] Loosveldt, H.; Lafhaj, Z.; Skoczylas, F. (2002) *Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar* in: Cement and Concrete Research 32, H. 9, S. 1357–1363. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00793-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00793-7)
- [90] Tracz, T.; Zdeb, T. (2019) *Effect of Hydration and Carbonation Progress on the Porosity and Permeability of Cement Pastes* in: Materials (Basel, Switzerland) 12, Nr. 1, p. 192. <https://doi.org/10.3390/ma12010192>
- [91] Shi, Z. et al. (2016) *Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars* in: Cement and Concrete Research 88, S. 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.06.006>
- [92] Kern, D. M. (1960) *The hydration of carbon dioxide* in: Journal of Chemical Education 37, H. 1, S. 14. <https://doi.org/10.1021/ed037p14>
- [93] Stumm, W. (1995) *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley, New York.
- [94] Adamczyk, K. et al. (2009) *Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution* in: Science 326, Nr. 5960, pp. 1690–1694. <https://doi.org/10.1126/science.1180060>
- [95] B. Lagerblad (2005) *Carbon dioxide uptake during concrete life cycle - state of the art – CBI Report 2, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm Sweden* [online]. http://www.dti.dk/_root/media/21043_769417_Task%201_final%20report_CBI_Bjorn%20Lagerblad.pdf [Zugriff am: 11. Feb. 2022].
- [96] Weerdt, K. de et al. (2019) *Effect of carbonation on the pore solution of mortar* in: Cement and Concrete Research 118, S. 38–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.004>
- [97] Shi, C.; Stegemann, J. (2000) *Acid corrosion resistance of different cementing materials* in: Cement and Concrete Research 30, H. 5, S. 803–808. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00234-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00234-9)
- [98] Shi, Z. (2016) *Durability of Portland Cement - Calcined Clay - Limestone Blends* [PhD Thesis]. Aarhus University Denmark.
- [99] Hargis, C. W. et al. (2017) *Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars* in: Cement and Concrete Composites 80, S. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003>

- [100]Leemann, A. et al. (2018) *Carbonation resistance of mortar produced with alternative cements* in: *Materials and Structures* 51, H. 5. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1239-3>
- [101]Groves, G. W. et al. (1991) *Progressive Changes in the Structure of Hardened C₃S Cement Pastes due to Carbonation* in: *Journal of the American Ceramic Society* 74, H. 11, S. 2891–2896. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06859.x>
- [102]Galan, I. et al. (2015) *Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals* in: *Cement and Concrete Research* 74, S. 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.001>
- [103]Yang, T.; Keller, B.; Magyari, E. (2002) *AFM investigation of cement paste in humid air at different relative humidities* in: *Journal of Physics D: Applied Physics* 35, H. 8, L25-L28. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/8/101>
- [104]Ruiz-Agudo, E. et al. (2013) *Dissolution and carbonation of Portlandite Ca(OH)₂ single crystals* in: *Environmental Science & Technology* 47, Nr. 19, pp. 11342–11349. <https://doi.org/10.1021/es402061c>
- [105]Shih, S.-M. et al. (1999) *Kinetics of the Reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at Low Temperature* in: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, H. 4, S. 1316–1322. <https://doi.org/10.1021/ie980508z>
- [106]Steiner, S. et al. (2020) *Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite* in: *Cement and Concrete Research* 135, S. 106116. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106116>
- [107]Beruto, D. T.; Botter, R. (2000) *Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid–gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20°C* in: *Journal of the European Ceramic Society* 20, H. 4, S. 497–503. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00185-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00185-5)
- [108]Regnault, O.; Lagneau, V.; Schneider, H. (2009) *Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂* in: *Chemical Geology* 265, 1-2, S. 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.019>
- [109]Black, L. et al. (2007) *Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air? A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases* in: *Journal of the American Ceramic Society* 90, H. 3, S. 908–917. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x>
- [110]Sevelsted, T. F.; Skibsted, J. (2015) *Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy* in: *Cement and Concrete Research* 71, S. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.019>
- [111]Steiner, S. et al. *Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite* in: *Internationale Baustofftagung (ibausil), 12.–14. September 2018, Weimar Germany*.
- [112]Chen, J. J.; Thomas, J. J.; Jennings, H. M. (2006) *Decalcification shrinkage of cement paste* in: *Cement and Concrete Research* 36, H. 5, S. 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.003>
- [113]Šauman, Z. (1971) *Carbonization of porous concrete and its main binding components* in: *Cement and Concrete Research* 1, H. 6, S. 645–662. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(71\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(71)90019-6)
- [114]Castellote, M. et al. (2009) *Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations* in: *Materials and Structures* 42, H. 4, S. 515–525. <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9399-1>
- [115]Irbe, L. (2019) *Rolle des Aluminiums in C-A-S-H beim chemischen Angriff auf Beton* [Dissertation]. Technische Universität München. <https://mediatum.ub.tum.de/?id=1514188> [Zugriff am: 1. Nov. 2021].
- [116]Hay, R.; Li, J.; Celik, K. (2022) *Phase evolution, micromechanical properties, and morphology of calcium (alumino)silicate hydrates C-(A-)S-H under carbonation* in: *Cement and Concrete Research* 152, S. 106683. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106683>
- [117]Liu, X. et al. (2022) *Carbonation behavior of calcium silicate hydrate (C-S-H): Its potential for CO₂ capture* in: *Chemical Engineering Journal* 431, S. 134243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134243>
- [118]Garbev, K. (2004) *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen)*. Geolog-Geochemik/Universität "St. Kliment

- Ohridski“, Sofia. <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/4782/1/Dissertation-Garbev.pdf> [Zugriff am: 11. Jul. 2022].
- [119]Bentz, D. P. (1997) *Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development* in: Journal of the American Ceramic Society 80, H. 1, S. 3–21. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02785.x>
- [120]Allen, A. J.; Thomas, J. J.; Jennings, H. M. (2007) *Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement* in: Nature Materials 6, Nr. 4, pp. 311–316. <https://doi.org/10.1038/nmat1871>
- [121]Richardson, I. G. (2004) *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume* in: Cement and Concrete Research 34, H. 9, S. 1733–1777. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.034>
- [122]Li, L. et al. (2023) *Dimensional change of cement paste subjected to carbonation in CO₂ sequestration and utilization context: A critical review on the mechanisms* in: Journal of CO₂ Utilization 70, S. 102444. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102444>
- [123]Shen, Q.; Pan, G.; Bao, B. (2016) *Influence of CSH carbonation on the porosity of cement paste* in: Magazine of Concrete Research 68, H. 10, S. 504–514. <https://doi.org/10.1680/jmacr.15.00286>
- [124]T. C. Powers (1962) *A hypothesis on carbonation shrinkage* in: Bull. Portland Cem. Assoc. Res. Dev. Lab., H. 146.
- [125]Houst, Y. F. (1997) *Carbonation shrinkage of hydrated cement paste* in: 4. CANMET/ACI Internat. Conference on Durability of Concrete, Sydney 1997, Suppl. Papers, S. 481–492.
- [126]Swenson, E. G.; Sereda, P. J. (1968) *Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement* in: Journal of Applied Chemistry 18, H. 4, S. 111–117. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010180404>
- [127]Wu, B.; Ye, G. (2019) *Study of carbonation rate of synthetic C–S–H by XRD, NMR and FTIR*. in: HERON 64, 1–2, S. 21–38.
- [128]Chi, M.; Huang, R.; Yang, C. C. (2002) *Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method* in: Journal of Marine Science and Technology 10, H. 1, S. 14–20. <https://doi.org/10.51400/2709-6998.2296>
- [129]Yang, K.-H.; Seo, E.-A.; Tae, S.-H. (2014) *Carbonation and CO₂ uptake of concrete* in: Environmental Impact Assessment Review 46, S. 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2014.01.004>
- [130]Hunkeler, F., Lammar, L. (2012) *Anforderungen an den Karbonatisierungswiderstand von Betonen. Abschlussbericht zu Projekt AGB 2008/012. Schweizerischer Verband der Strassen- und Verkehrsfachleute* [online]. https://www.mobilityplatform.ch/fileadmin/mobilityplatform/normenpool/21402_649_Inhalt.pdf [Zugriff am: 1. Sep. 2019].
- [131]Verein Deutscher Zementwerke (2011) *Ökologisch und technisch optimierte Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen Laboruntersuchungen und Betriebsversuche, Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „ÖkotopZement“ – Förderkennzeichen 01LK0502*.
- [132]Visser, J. (2012) *Accelerated carbonation testing of mortar with supplementary cementing materials: limitation of the acceleration due to drying* in: HERON 57, H. 3, S. 231–246.
- [133]Dunster, A. M. (2000) *Accelerated carbonation testing of concrete*. United Kingdom: BREPress.
- [134]Thomas, M. D. A.; Matthews, J. D. (1992) *Carbonation of fly ash concrete* in: Magazine of Concrete Research 44, H. 160, S. 217–228. <https://doi.org/10.1680/macr.1992.44.160.217>
- [135]Osborne, G. J. (1999) *Carbonation of blast-furnace slag cement concretes* in: Cement and Concrete Composites, S. 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00032-8)
- [136]Thiery, M. (2005) *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires* [Dissertation]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) Paris.
- [137]Proske, T. et al. (2018) *Concretes made of efficient multi-composite cements with slag and limestone* in: Cement and Concrete Composites 89, S. 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.012>

- [138]Morandea, A.; Thiéry, M.; Dangla, P. (2015) *Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash* in: Cement and Concrete Research 67, S. 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.003>
- [139]Ngala, V. T.; Page, C. L. (1997) *Effects of Carbonation on Pore Structure and Diffusional Properties of Hydrated Cement Pastes* in: Cement and Concrete Research 27, H. 7, S. 995–1007. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00102-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6)
- [140]Leemann, A. et al. (2015) *Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete* in: Cement and Concrete Composites 62, S. 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.020>
- [141]Yang, T. et al. (2003) *Direct observation of the carbonation process on the surface of calcium hydroxide crystals in hardened cement paste using an Atomic Force Microscope* in: Journal of Materials Science 38, H. 9, S. 1909–1916. <https://doi.org/10.1023/A:1023544228319>
- [142]Papadakis, V. G.; Fardis, M. N.; Vayenas, C. G. (1992) *Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation* in: Materials and Structures 25, H. 5, S. 293–304. <https://doi.org/10.1007/BF02472670>
- [143]Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G.; Fardis, M. N. (1991) *Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation* in: ACI Materials Journal 88, S. 363–373. <https://doi.org/10.14359/1863>
- [144]Ceukelaire, L. de; van Nieuwenburg, D. (1993) *Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete* in: Cement and Concrete Research 23, H. 2, S. 442–452. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90109-M](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90109-M)
- [145]Baroghel-Bouny, V. et al. (2007) *Assessment of transport properties of cementitious materials* in: Revue Européenne de Génie Civil 11, H. 6, S. 671–696. <https://doi.org/10.1080/17747120.2007.9692951>
- [146]Saetta, A. V.; Vitaliani, R. V. (2004) *Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures* in: Cement and Concrete Research 34, H. 4, S. 571–579. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.09.009>
- [147]Siegenthaler, U. et al. (2005) *Stable carbon cycle-climate relationship during the Late Pleistocene* in: Science 310, Nr. 5752, pp. 1313–1317. <https://doi.org/10.1126/science.1120130>
- [148]National Oceanic and Atmospheric Administration (2021) *Global Monthly Mean CO₂* [online]. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html> [Zugriff am: 29. Aug. 2022].
- [149]Verbeck, G. J. (1958) *Carbonation of Hydrated Portland Cement* in: ASTM Spec. Tech. Publ. 205, S. 17–36.
- [150]Uomoto, T.; Takada, Y. (1993) *Factors affecting concrete carbonation ratio* in: Doboku Gakkai Ronbunshu 21, S. 119–128. https://doi.org/10.2208/jscej.1992.451_11
- [151]Cui, H. et al. (2015) *Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms* in: Construction and Building Materials 93, S. 522–527. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.007>
- [152]Thiery, M. et al. (2007) *Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics* in: Cement and Concrete Research 37, H. 7, S. 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002>
- [153]Auroy, M. et al. (2018) *Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking* in: Cement and Concrete Research 109, S. 64–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.012>
- [154]D. Knöfel, G. E. (1993) *Einfluss unterschiedlicher Kohlendioxidkonzentrationen auf Zementmörtel (in German). Werkstoffwissenschaften und Bausanierung* in: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Tagungsbericht des dritten Internationalen Kolloquiums, S. 1408–1418.
- [155]Hyvert, N. et al. (2010) *Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation* in: Cement and Concrete Research 40, H. 11, S. 1582–1589. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.010>

- [156] Bernal, S. A. et al. (2012) *Accelerated carbonation testing of alkali-activated binders significantly underestimates service life: The role of pore solution chemistry* in: *Cement and Concrete Research* 42, H. 10, S. 1317–1326. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.07.002>
- [157] Ashraf, W. (2016) *Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities* in: *Construction and Building Materials* 120, S. 558–570. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.080>
- [158] Soja, W. (2019) *Carbonation of low carbon binders* [PhD thesis]. EPFL. <https://infoscience.epfl.ch/record/268157?ln=en> [Zugriff am: 16. Aug. 2022].
- [159] Bukowski, J. M.; Berger, R. L. (1979) *Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates* in: *Cement and Concrete Research* 9, H. 1, S. 57–68. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90095-4)
- [160] C. Thiel, R. Beddoe, D. Lowke, C. Gehlen (2014) *Accelerated carbonation: changes in water transport, porosity and phases of mortar due to different CO₂ pressures* in: *Proc. of the 10 th fib International PhD Symposium in Civil Engineering*.
- [161] Young, J. F.; Berger, R. L.; Breese, J. (1974) *Accelerated Curing of Compacted Calcium Silicate Mortars on Exposure to CO₂* in: *Journal of the American Ceramic Society* 57, H. 9, S. 394–397. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb11420.x>
- [162] Reardon, E. J.; James, B. R.; Abouchar, J. (1989) *High pressure carbonation of cementitious grout* in: *Cement and Concrete Research* 19, H. 3, S. 385–399. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90028-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90028-8)
- [163] Phung, Q. T. et al. (2016) *Modelling the carbonation of cement pastes under a CO₂ pressure gradient considering both diffusive and convective transport* in: *Construction and Building Materials* 114, S. 333–351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.191>
- [164] Zou, D. et al. (2015) *Influence of Wind Pressure on the Carbonation of Concrete* in: *Materials (Basel, Switzerland)* 8, Nr. 8, pp. 4652–4667. <https://doi.org/10.3390/ma8084652>
- [165] Ye, X.; Chen, T.; Chen, J. (2023) *Carbonation of cement paste under different pressures* in: *Construction and Building Materials* 370, S. 130511. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130511>
- [166] Pratt, A. et al. *Characterization of Portland cement reacted with supercritical CO₂* in: *8th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*.
- [167] Vance, K. et al. (2015) *Direct Carbonation of Ca(OH)₂ Using Liquid and Supercritical CO₂: Implications for Carbon-Neutral Cementation* in: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, H. 36, S. 8908–8918. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02356>
- [168] Bao, H. et al. (2019) *Experimental study and multi-physics modelling of concrete under supercritical carbonation* in: *Construction and Building Materials* 227, S. 116680. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116680>
- [169] Bao, H. et al. (2022) *Evolution of ITZ and its effect on the carbonation depth of concrete under supercritical CO₂ condition* in: *Cement and Concrete Composites* 126, S. 104336. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104336>
- [170] Norme XP P 18-458. *Essai pour béton durci - Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté. French standard, AFNOR, 2008.*
- [171] DIN EN 13295:2004-08 *Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of resistance to carbonation. German version EN 13295:2004.* Beuth Verlag GmbH.
- [172] Schiessl, P. et al. (2006) *fib Bulletin 34. Model Code for Service Life Design.* The International Federation for Structural Concrete (fib).
- [173] ISO 1920-12:2015 *Testing of concrete — Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete — Accelerated carbonation method.*
- [174] SIA 262/1 (2019) *Betonbau - Ergänzende Festlegungen.* Schweizerischer Ingenieur- und Architektenverein.

- [175] Boumaaza, M. (2020) *Experimental investigation of gas diffusivity and CO₂-binding capacity of cementitious materials* [PhD Thesis]. La Rochelle. <https://mediatum.ub.tum.de/1525910> [Zugriff am: 7. Jul. 2022].
- [176] Ellis, L. D. et al. (2020) *Toward electrochemical synthesis of cement—An electrolyzer-based process for decarbonating CaCO₃ while producing useful gas streams* in: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117, Nr. 23, pp. 12584–12591. <https://doi.org/10.1073/pnas.1821673116>
- [177] Grounds, T.; G Midgley, H.; V Novell, D. (1988) *Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide* in: *Thermochimica Acta* 135, S. 347–352. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87407-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87407-0)
- [178] Xiantuo, C.; Ruizhen, Z.; Xiaorong, C. (1994) *Kinetic study of ettringite carbonation reaction* in: *Cement and Concrete Research* 24, H. 7, S. 1383–1389. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90123-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90123-6)
- [179] Borges, P. H. et al. (2010) *Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS* in: *Cement and Concrete Research* 40, H. 2, S. 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.020>
- [180] Branch, J. L. et al. (2016) *The impact of carbonation on the microstructure and solubility of major constituents in microconcrete materials with varying alkalinities due to fly ash replacement of ordinary Portland cement* in: *Cement and Concrete Research* 89, S. 297–309. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.019>
- [181] Dahme, U. *Chlorid in karbonatisierendem Beton – Speicher- und Transportmechanismen* [Dissertation]. Universität Duisburg - Essen. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=5020923>.
- [182] Suryavanshi, A. K.; Narayan Swamy, R. (1996) *Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements* in: *Cement and Concrete Research* 26, H. 5, S. 729–741. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85010-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85010-1)
- [183] Ludwig, H.-M. (1996) *Zur Rolle von Phasenumwandlungen bei der Frost- und Frost-Tausalz-Belastung von Beton* [Dissertation]. Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar.
- [184] Gehlen, C. et al. (2021) *Lebensdauerbemessung* in: Bergmeister, K.; Fingerloos, F.; Wörner, J.-D. [Hrsg.] *Beton-Kalender 2021: Fertigteile Integrale Bauwerke*. 110. Aufl. Berlin, Germany: Ernst et Sohn, S. 1–57.
- [185] Sisomphon, K.; Franke, L. (2007) *Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials* in: *Cement and Concrete Research* 37, H. 12, S. 1647–1653. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.014>
- [186] Ekolu, S. O. (2016) *A review on effects of curing, sheltering, and CO₂ concentration upon natural carbonation of concrete* in: *Construction and Building Materials* 127, S. 306–320. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.056>
- [187] Anstice, D. J.; Page, C. L.; Page, M. M. (2005) *The pore solution phase of carbonated cement pastes* in: *Cement and Concrete Research* 35, H. 2, S. 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.041>
- [188] Thiel, C. et al. (2021) *CarboDB—Open Access Database for Concrete Carbonation* in: Figueiredo, F. P.; Barros, J. A. O.; Pereira, E. B. [Hrsg.] *Proceedings of the 3rd RILEM Spring Convention and Conference (RSCC2020): Volume 1: Strategies for a Resilient Built Environment*. Cham: Springer, S. 79–90.
- [189] Scrivener, K., Snellings, R.; Lothenbach, B. [Hrsg.] (2016) *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [190] Scherer, G. W.; Valenza, J. J.; Simmons, G. (2007) *New methods to measure liquid permeability in porous materials* in: *Cement and Concrete Research* 37, H. 3, S. 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.020>
- [191] C. Thiel, R. E. Beddoe, D. Lowke, C. Gehlen et al. *Investigating the role of moisture on concrete carbonation using single-sided ¹H-NMR – 22-24 August 2016, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark* in: *Proceedings of the International RILEM Conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering 2016, Segment on Concrete with Supplementary Cementitious Materials*.

- [192]Mira, P.; Papadakis, V.; Tsimas, S. (2002) *Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete* in: Cement and Concrete Research 32, H. 5, S. 683–689. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00744-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00744-X)
- [193]DIN EN 196-1:2016-11, *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. Deutsche Fassung EN 196-1:2016*. Beuth Verlag GmbH.
- [194]Dressler, A. (2013) *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Beton* [Dissertation]. Technische Universität München.
- [195]Schwartzentruber, A.; Catherine, C. (2000) *La méthode du mortier de béton équivalent (MBE)—Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvés* in: Materials and Structures 33, H. 8, S. 475–482. <https://doi.org/10.1007/BF02480524>
- [196]Thiel, C.; Schön, A.; Gehlen, C. *Einfluss der CO₂-Permeation auf die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe* in: *ibausil, 20. Internationale Baustofftagung*.
- [197]García-González, C. A. et al. (2006) *Modification of Composition and Microstructure of Portland Cement Pastes as a Result of Natural and Supercritical Carbonation Procedures* in: Industrial & Engineering Chemistry Research 45, H. 14, S. 4985–4992. <https://doi.org/10.1021/ie0603363>
- [198]RILEM TC 56 (1988) *Measurement of hardened concrete carbonation depth CPC 18* in: Mater Struct 21, H. 126, S. 453.
- [199]Chang, C.-F.; Chen, J.-W. (2006) *The experimental investigation of concrete carbonation depth* in: Cement and Concrete Research 36, H. 9, S. 1760–1767. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.025>
- [200]Thiel, C.; Gehlen, C. *On the Determination of Carbonation in Cementitious Materials* in: *Proceedings of the International Conference on Sustainable Materials Systems and Structures (SMSS2019)*.
- [201]Braun, C. (2020) *Zur Genauigkeit der Carbonisierungstiefe von Beton*. Bachelorarbeit am Lehrgebiet Werkstoffe des Bauwesens der OTH Regensburg.
- [202]Bunke, N. (1991) *Prüfung von Beton; Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048*.
- [203]Kollek, J. J. (1989) *The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation* in: Materials and Structures 22, H. 3, S. 225–230. <https://doi.org/10.1007/BF02472192>
- [204]Gräf, H.; Grube, H. (1986) *Verfahren zur Prüfung der Durchlässigkeit von Mörtel und beton gegenüber Gasen und Wasser* in: Beton, 5 und 6, S. 184-187 und S. 222-226.
- [205]Krumscheid, S. (2017) *Untersuchung unterschiedlicher CO₂ -Beaufschlagungszyklen hinsichtlich des Carbonisierungswiderstands von Beton*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Werkstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München.
- [206]Day, R. L.; Marsh, B. K. (1988) *Measurement of porosity in blended cement pastes* in: Cement and Concrete Research 18, H. 1, S. 63–73. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90122-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90122-6)
- [207]Moro, F.; Böhni, H. (2002) *Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials* in: Journal of Colloid and Interface Science 246, Nr. 1, pp. 135–149. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7962>
- [208]Kumar, R.; Bhattacharjee, B. (2003) *Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete* in: Cement and Concrete Research 33, H. 1, S. 155–164. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00942-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00942-0)
- [209]DIN EN 13057:2002-09 *Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren - Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme; Deutsche Fassung EN 13057:2002*. Beuth Verlag GmbH.
- [210]Näther, C. *Auswertung einer DTA-TG Kurve*. Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. http://www.uni-kiel.de/anorg/bensch/lehre/Dokumente/Versuch_6_auswertung_einer_dta_tg_kurve.pdf [Zugriff am: 7. Dez. 2021].

- [211] Birner, M. (2018) *Einfluss verschiedener Umgebungsbedingungen auf den Phasenverlauf und das Porengefüge von Zementsteinen mit verschiedenen Zusatzstoffen*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Wekrstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München.
- [212] L. Alarcon-Ruiz (2003) *Analyse de l'évolution de la microstructure de la pâte de ciment sous chargements thermiques* [PhD thesis]. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) Paris.
- [213] Müller, H. S. et al. *A New Generation of Sustainable Structural Concretes – Design* in: *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 290 012002.
- [214] Mitsuda, T.; Taylor, H. F. W. (1978) *Normal and anomalous tobermorites* in: *Mineralogical Magazine* 42, H. 322, S. 229–235. <https://doi.org/10.1180/minmag.1978.042.322.09>
- [215] Myers, R. J. et al. (2015) *Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions* in: *Cement and Concrete Research* 68, S. 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.015>
- [216] Vogler, N. et al. (2022) *Description of the concrete carbonation process with adjusted depth-resolved thermogravimetric analysis* in: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147, H. 11, S. 6167–6180. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10966-1>
- [217] Goto, S. et al. (1995) *Calcium Silicate Carbonation Products* in: *Journal of the American Ceramic Society* 78, H. 11, S. 2867–2872. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb09057.x>
- [218] Vedalakshmi, R. et al. (2003) *Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique* in: *Thermochimica Acta* 407, 1-2, S. 49–60. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00286-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00286-7)
- [219] Gruyaert, E. (2011) *Effect of blast-furnace slag as cement replacement on hydration, microstructure, strength and durability of concrete* [PhD thesis]. Ghent University. <http://hdl.handle.net/1854/LU-1196122>.
- [220] Huppertz, F., Wiens, U. and Rankers, R. *Methoden zur Bestimmung der Reaktivität von Zementen und Puzzolanen* in: *GIT Labor-Fachzeitschrift* 1999, S. 655–659.
- [221] Jehng, J. Y. (1995) *Microstructure of Wet Cement Pastes: A Nuclear Magnetic Resonance Study [D]* [PhD Thesis]. Northwestern University.
- [222] Saillio, M. et al. *Coupling effect and durability in cement pastes and concretes with supplementary cementitious materials* in: *International conference on sustainable materials, Rovinj Croatia*.
- [223] Schön, A. (2017) *Einfluss von CO₂-Permeation auf die Carbonatisierung zementgebundener Baustoffe*.
- [224] Rimplmayr, S. (2015) *Verlauf des Phasenbestands und der Carbonatisierungsfront zement-gebundener Baustoffe unter verschiedener CO₂-Beaufschlagung*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Wekrstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München.
- [225] Auroy, M. et al. (2015) *Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials* in: *Cement and Concrete Research* 74, S. 44–58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.002>
- [226] Thiery, M. et al. *Effect of carbonation on the microstructure and moisture properties of cement-based materials* in: *12th International conference on durability of building materials and components, 12th–15th April 2011, Porto Portugal*.
- [227] Patel, R. G. et al. (1985) *Gradients of microstructure and diffusion properties in cement paste caused by drying* in: *Cement and Concrete Research* 15, H. 2, S. 343–356. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90046-8)
- [228] Hainer, J. S. (2015) *Karbonatisierungsverhalten von Betonen unter Einbeziehung klinkerreduzierter Zusammensetzungen – Ein Modell zur Abschätzung des Karbonatisierungsfortschrittes* [Dissertation]. Technische Universität Darmstadt.
- [229] Soja, W. et al. (2020) *Evolution of microstructural changes in cement paste during environmental drying* in: *Cement and Concrete Research* 134, S. 106093. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106093>
- [230] Ziehensack, E. (2015) *Einfluss von CO₂-Druck auf die Carbonatisierung von Beton*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Werkstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München.

- [231]Schratt, D. (2018) *Einfluss von CO₂-Partialdruck auf die Carbonatisierung von Betonen verschiedener Zusammensetzungen*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Werkstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München.
- [232]Skora, A. (2014) *Veränderung von physikalischen Eigenschaften von zementgebundenen Baustoffen durch Carbonatisierung*. Bachelorarbeit an der Hochschule München.
- [233]Galan, I.; Andrade, C.; Castellote, M. (2013) *Natural and accelerated CO₂ binding kinetics in cement paste at different relative humidities* in: *Cement and Concrete Research* 49, S. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.009>
- [234]Monkman, S.; Shao, Y. (2010) *Carbonation Curing of Slag-Cement Concrete for Binding CO₂ and Improving Performance* in: *Journal of Materials in Civil Engineering* 22, H. 4, S. 296–304. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000018](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000018)
- [235]Haas, A. (2019) *Einfluss erhöhter CO₂-Konzentration unter Überdruck auf die Karbonatisierung von Beton*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Werkstoffe und Werkstoffprüfung der Technischen Universität München.
- [236]Ahmad, S. et al. (2017) *Effects of carbonation pressure and duration on strength evolution of concrete subjected to accelerated carbonation curing* in: *Construction and Building Materials* 136, S. 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.069>
- [237]Thiel, C. et al. (2022) *Effect of Internal Moisture and Outer Relative Humidity on Concrete Carbonation* in: *CivilEng* 3, H. 4, S. 1039–1052. <https://doi.org/10.3390/civileng3040058>
- [238]Goñi, S.; Gaztañaga, M. T.; Guerrero, A. (2002) *Role of Cement Type on Carbonation Attack* in: *Journal of Materials Research* 17, H. 7, S. 1834–1842. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0271>
- [239]Pan, X. et al. (2017) *Effects of CO₂ surface treatment on strength and permeability of one-day-aged cement mortar* in: *Construction and Building Materials* 154, S. 1087–1095. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.216>
- [240]Groves, G. W.; Rodway, D. I.; Richardson, I. G. (1990) *The carbonation of hardened cement pastes* in: *Advances in Cement Research* 3, H. 11, S. 117–125. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.117>
- [241]*DIN 1045-3:2012-03, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton - Teil 3: Bauausführung - Anwendungsregeln zu DIN EN 13670*. Beuth Verlag GmbH.
- [242]Ho, D.; Lewis, R. K. (1987) *Carbonation of concrete and its prediction* in: *Cement and Concrete Research* 17, H. 3, S. 489–504. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90012-3)
- [243]Thiel, C.; Gehlen, C. (2018) *Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging* in: *Methods of Measuring Moisture in Building Materials and Structures*. Springer, Cham, pp. 99–108.

Anhang

Anhang A Zusammensetzungen

Zusammensetzung und Eigenschaften der Ausgangsstoffe

Tabelle A1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Bindemittel in M.-% (bestimmt mit ICP-OES)

	CEM I 42,5 R	CEM II/ B(V-LL)	CEM III	Flugasche
CaO	62,9	53,1	45,8	2,4
SiO ₂	21,3	25,0	34,3	57,2
Al ₂ O ₃	4,2	6,9	8,5	25,0
Fe ₂ O ₃	2,5	3,3	1,06	7,6
MgO	1,5	1,8	4,8	1,3
P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,0	0,3
K ₂ O	1,1	1,4	0,6	2,0
Na ₂ O	0,2	0,4	0,3	0,6
Na ₂ O – Äquivalent	1,14	1,25	0,67	1,95
SO ₃	3,2	-	-	0,3
GV	2,2	5,5	1,0	1,7
TiO ₂	0,2	0,3	0,7	1,3

Tabelle A2: Mineralogische Zusammensetzung der Bindemittel nach Bogue in M.-%

	CEM I 42,5 R	CEM II/B-M (V-LL)	CEM III/B	Flugasche
C ₃ S	66,9 ± 1,5	48,8 ± 1,5	17,8 ± 1,1	-
C ₂ S	8,0 ± 1,9	6,9 ± 1,1	1,2 ± 0,7	-
C ₃ A	7,2 ± 2,3	5,0 ± 2,1	4,20 ± 2,1	-
C ₄ AF -	9,2 ± 1,3	6,9 ± 1,2	1,5 ± 0,7	-
C	-	-	-	0,3 ± 0,2
Calcit	1,9 ± 0,3	13,9 ± 1,1	-	-
Quarz -	0,3 ± 0,2	1,6 ± 0,3	-	11,0 ± 0,7
Maghemit		0,1 ± 0,1	-	0,8 ± 0,3
Kaliumsulfat-	2,4 ± 0,4	1,6 ± 0,4	-	-
Anhydrit-	2,9 ± 0,5	3,0 ± 0,4	1,2 ± 0,5	-
Hematit-		0,1 ± 0,1	-	0,9 ± 0,3
Mullit-		2,3 ± 0,6	-	20,4 ± 1,4
Periklas	1,1 ± 0,3	0,7 ± 0,3	-	-
Amorphe Bestandteile	-	9,1 ± 1,4	74,1 ± 1,6	66,6 ± 1,5

Tabelle A3: Blaine-Wert und Dichte der verwendeten Zemente

	CEM I 42,5 R	CEM II/B-M (V-LL)	CEM III/B	Flugasche
Dichte [g/cm ³]	3,11	2,98	2,97	2,28
Spezifische Oberfläche [cm ² /g]	4900	5250	4800	n.b.

Zusammensetzung und Eigenschaften der hergestellten Mörtel und Betone

Tabelle A4: Zusammensetzung und Eigenschaften der hergestellten Mörtel und Betone

Bez.	Bindemittel	Z [kg/m ³]	FA* [kg/m ³]	w/z [-]	GK** [kg/m ³]	LP*** [Vol. %]	ρ ₂₈ [kg/m ³]	DF ₂₈ [N/mm ²]
RM1	CEM I 42,5 R	552	-	0,50	1372	2,5	2230	55,8
M2	CEM II/B-M (V-LL)	548	-	0,50	1362	2,3	2220	49,8
M3	CEM III/B 42.5 N	548	-	0,50	1361	2,9	2220	53,2
M4	CEM I 42.5 R; FA*	448	150	0,50	1229	1,8	2190	46,8
M1 0,40	CEM I 42,5 R	572	-	0,40	2576	4,0	2260	68,9
M1 0,60	CEM I 42,5 R	532	-	0,60	1275	1,0	2190	45,7
M1 0,70	CEM I 42,5 R	552	-	0,70	1079	1,2	2030	36,3
M3 0,60	CEM III/B 42,5 N	532	-	0,60	1275	1,9	2320	42,5
B1	CEM I 42,5 R	300	-	0,50	1939	1,6	2380	64,9
B3	CEM III/B 42,5 N	300	-	0,50	1923	1,7	2360	57,2

*Steinkohlenflugasche Steament; **Gesteinskörnung; *** Luftgehalt nach 7-10 Minuten gemäß DIN EN 12350-7:2009-08 [14]; Rohdichte und Druckfestigkeit nach 28 d an Würfeln mit 4 cm Kantenlänge gemäß DIN EN 196-1:2016-11 [15]

Tabelle A5: Chemische Analyse der ausgepressten Porenlösung der Proben ZS1 und ZS3 nach 28d

Bez.	ZS1	ZS3
Mg	0	0
Ca	53 mg/l	55 mg/l
Na	2686 mg/l	1522 mg/l
K	22581 mg/l	6365 mg/l
Si	9,69 mg/l	5,14 mg/l
Al	2,27 mg/l	5,56 mg/l
Cl	178 mg/l	755 mg/l
SO ₄	1287m mg/l	1420 mg/l
pH-Wert	13,78	13,33

Die Bestimmung der Na-, K-, Ca-, Si-, SO₄- (als Sulfat), Mg- und Al-Konzentration der Porenlösung erfolgte mittels ICP-OES. Die Cl-Konzentration wurde aus Eluat mittels Fotometer festgestellt. Die OH-Konzentration zur Bestimmung des pH-Werts wurde an einer Teilprobe durch Säure-Base-Titration gegen den Farbindikator Neutralrot gemessen.

Anhang B Ergänzungen zu den NMR-Messungen

B1 Messprinzip ^1H NMR

Die Wasserstoff-NMR ermöglicht die indirekte Bestimmung des Wassergehalts in einem definierten Volumenelement. Um eine tiefengestaffelte Messung durchzuführen, werden Dauermagneten und Hochfrequenzspule auf einen Präzisionslift platziert, Abbildung B1. Die Spule baut ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld auf, das nur in dem Volumenbereich (sensitives Volumen) des Prüfobjektes Wasserstoffkerne anregt, wo die Resonanzbedingungen erfüllt sind. Die Signalintensität des freien Induktionsabfall, der messtechnisch erfasst wird, ist proportional zu der Anzahl der im Messvolumen vorhandenen ^1H -Kerne.

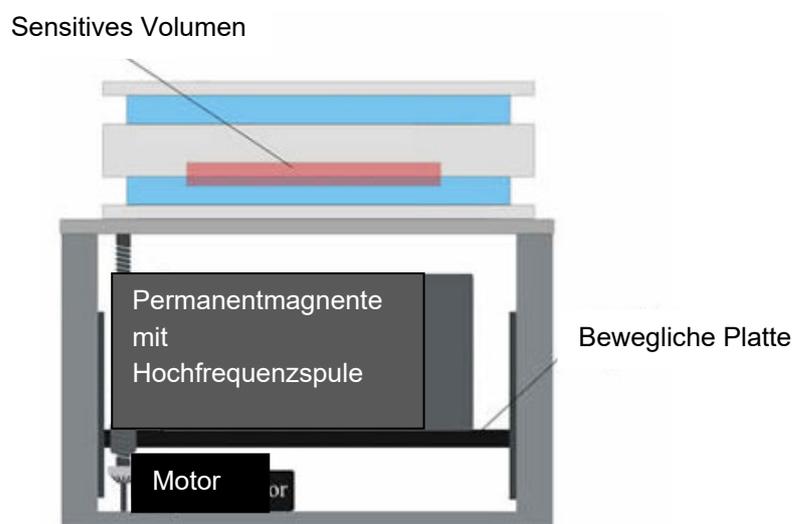


Abbildung B1: Sensitives Volumen und schematischer Aufbau eines offenen ^1H -NMR-Systems nach ²

Durch Kalibrierung kann auf den Feuchtegehalt des Probekörpers geschlossen werden. Hierzu kann der Feuchtegehalt der Probe gravimetrisch bestimmt werden und so das NMR-Signal umgerechnet werden. Eine weitere gängige Methode ist die Herstellung einer Kupfersulfatlösung als Referenzprobe, die in ihren Eigenschaften, der Porenlösung zementgebundener Materialien ähnelt. Diese Kupfersulfatlösung enthält so viel M.-% an Kupfersulfat, dass ihre T_1 -Zeit genau 100 ms beträgt und steht damit für einen Wassergehalt von 100 Vol.-%.

² ACT GmbH, Aachen: Schematischer Aufbau einer NMR-MOUSE. Veröffentlicht auf http://www.act-aachen.com/high_resolution_NMR_profiling.html, aufgerufen am 30.09.2012

B2 Möglichkeiten und Grenzen der ^1H NMR

Bei Mörtelproben, welche bei 35 % RH gelagert wurden, kann bei der NMR-Messung eindeutig ein Induktionsabfall detektiert werden, d.h. mit den getroffenen Einstellungen der NMR-MOUSE lässt sich eindeutig adsorbiertes Wasser und Wasser in Gelporen nachweisen, Abb. B2.

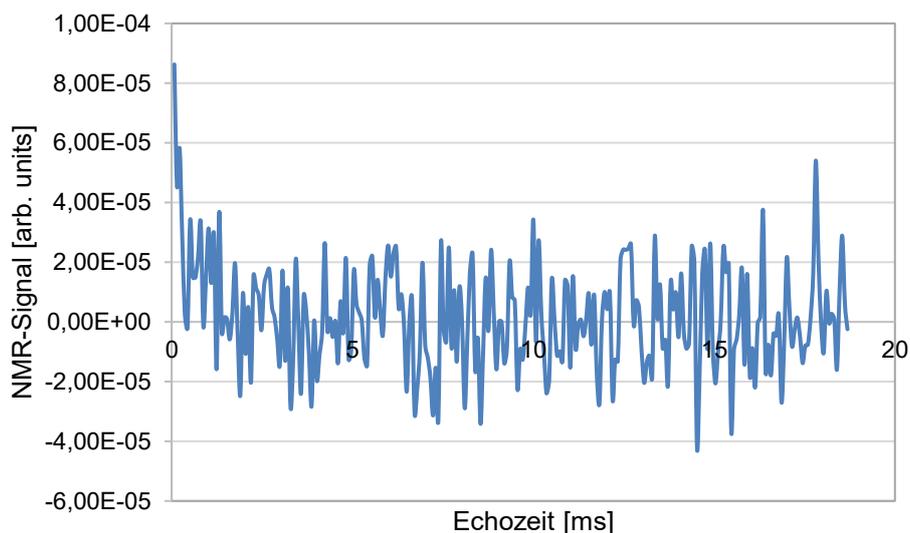


Abbildung B2: Induktionsabfall bei einer Probenmessung, welche bei 35 RH vorgelagert wurde

Erst bei einer Messung einer Probe, welche bei 40 °C getrocknet wurde (16 – 20 % RH), geht die Signalintensität im Signal-Rausch-Verhältnis unter und kann damit nicht mehr eindeutig bestimmt werden, Abb. B3.

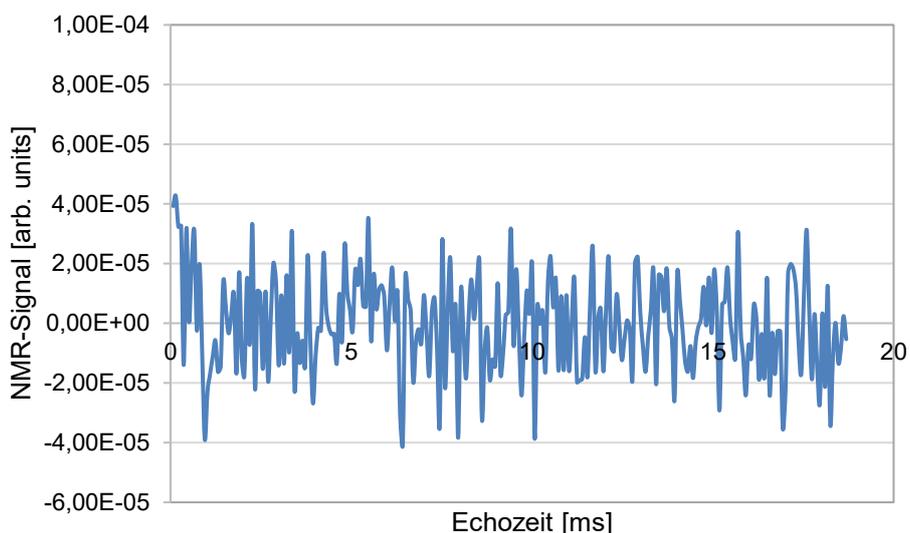


Abbildung B3: Induktionsabfall bei einer Probenmessung, welche bei 40 °C getrocknet wurde

Im gesättigten Zustand liegt die Standardabweichung < 3 % während sie mit zunehmendem Trocknungsgrad der Proben zunimmt und bei 35% RH bei 3 – 7 % liegt, wobei Betonproben materialbedingt wesentlich größere Streuungen aufweisen als Mörtel. Weitere Einflussparameter neben den Einstellungen und dem Feuchtegehalt der Probe sind Temperatur, Oberflächenbeschaffenheit, sowie magnetische Bestandteile der Probe.

Anhang C Kalibrierung ¹H-NMR

Um die Signalintensität von μV in einen Wassergehalt in M.-% umzurechnen, wurden Kalibrierungsmessungen durchgeführt. Dazu wurden je zwei Proben bei unterschiedlichen Klimata (vgl. Tabelle C1) bis zur Massekonstanz³ gelagert. Anschließend wurden der gravimetrische Wassergehalt sowie das NMR-Signal ermittelt. Die gravimetrischen Wassergehalte wurden gemäß Formel C-1 berechnet und über die jeweiligen NMR-Signalintensitäten aufgetragen. Die Grafen wurden durch Linearfunktionen idealisiert und somit die Umrechnungsfunktion für die NMR-Signalintensitäten in den Wassergehalt ermittelt.

$$W_g = \frac{m_f - m_{tr}}{m_{tr}} \tag{C-1}$$

W_g	Gravimetrischer Wassergehalt	[M.-%]
m_f	Masse bei jeweiliger Trocknungsstufe	[g]
m_t	Masse nach Trocknung bei 105°C	[g]

Tabelle C1: Ergebnisse Kalibriermessungen der ¹H-NMR [231]

Bezeichnung	Mittlerer Gravimetrischer Wassergehalt [M.-%]				
	20°C / 100%	20°C / 85%	20°C / 60%	40°C / 20%	105°C / -
M1 (Zylinder)	9,2	7,2	6,0	3,0	0,0
M2 (Zylinder)	9,6	8,6	7,7	4,9	0,0
M3 (Zylinder)	9,6	9,1	8,3	4,6	0,0
M4 (Zylinder)	10,3	9,2	8,3	5,1	0,0
M1_0,7 (Scheiben)	14,3	11,7	6,75	2,45	0,0

Das nachfolgende Diagramm zeigt beispielhaft den Zusammenhang zwischen NMR-Signal und dem gravimetrisch bestimmten Wassergehalt für M1_0,7. Oberhalb eines Wassergehalts von etwa 1,0 M.-% besteht ein linearer Zusammenhang. Über die Steigung der Trendlinie wurden aus den Signalintensitäten die zugehörigen Wassergehalte ermittelt. Für niedrigere Werte fällt das Messsignal in den Streubereich und ist nahezu konstant. Darunter war ein einzelner Peak nicht mehr erkennbar und eine einwandfreie Zuordnung deshalb nicht zufriedenstellend möglich.

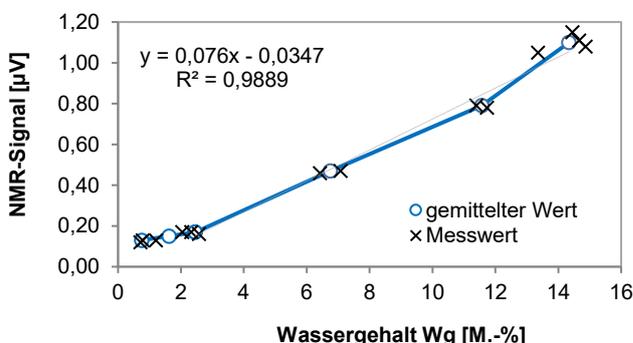


Abbildung C1: Zusammenhang NMR-Signal und gravimetrischer Wassergehalt [223]

³ Massenänderung < 0,01 % innerhalb von 24h

Anhang D Ergänzende Ergebnisdarstellungen

D1 Ergebnisse der Mörtelscheiben M1_0,70 [196; 223]

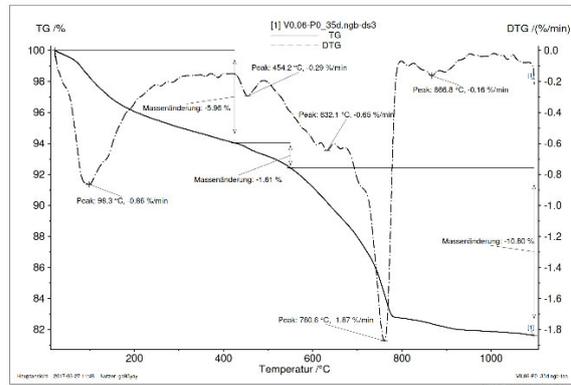
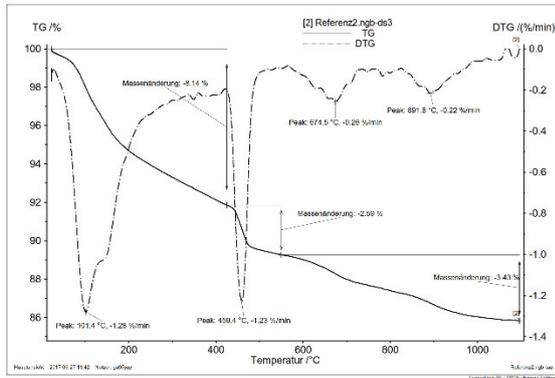


Abbildung D1: Ergebnisse TGA-Messungen M1_0,70 Referenz (0-Wert)

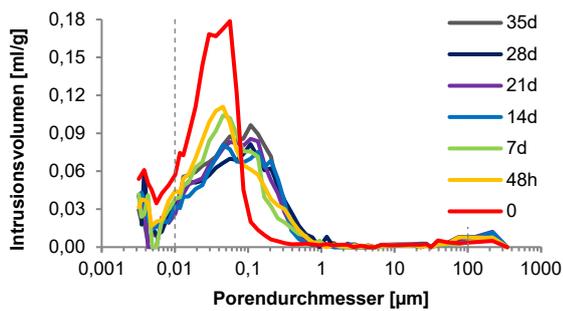


Abbildung D3: Porengrößenverteilung M1_0,7 bei 0,05 Vol.-% (NAC)



Abbildung D5: Farbumschlag M1_0,07 bei 2 Vol.-% CO₂



Abbildung D7: Farbumschlag M1_0,07 bei 4 Vol.-% CO₂

Abbildung D2: Ergebnisse TGA-Messungen M1_0,70 bei 0,05 Vol.-% CO₂, nach 35d (n.C.)

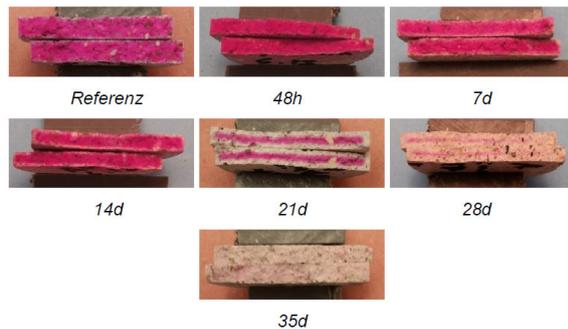


Abbildung D4: Farbumschlag M1_0,07 bei 0,05 Vol.-% CO₂

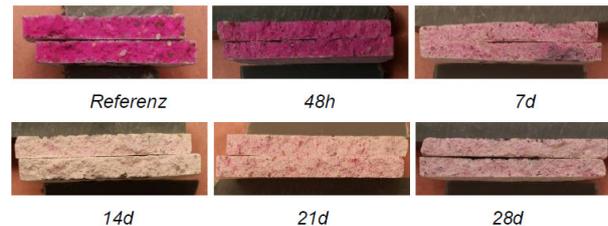


Abbildung D6: Farbumschlag M1_0,07 bei 3 Vol.-% CO₂

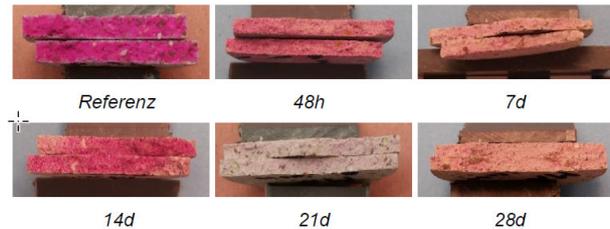


Abbildung D8: Farbumschlag M1_0,7 bei 10 Vol.-% CO₂ (ACC)

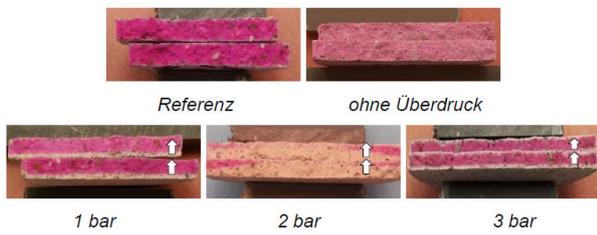


Abbildung D9: Farbumschlag M1_0,7 bei 2 Vol.-% (Px)

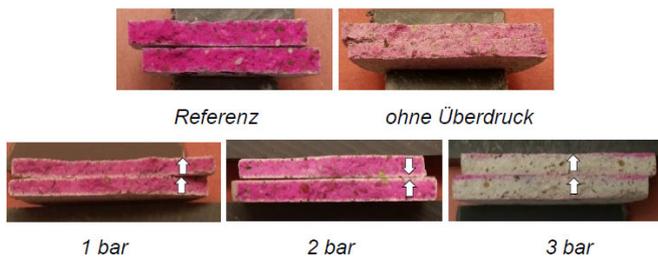


Abbildung D11: Farbumschlag M1_0,7 bei 4 Vol.-% (Px)

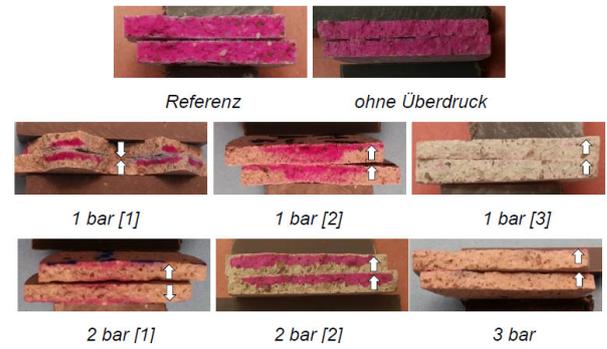


Abbildung D10: Farbumschlag M1_0,7 bei 3 Vol.-% (Px)

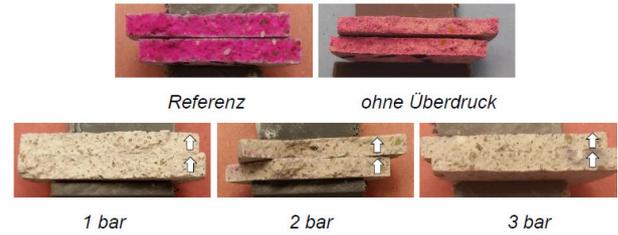


Abbildung D12: Farbumschlag M1_0,7 bei 10 Vol.-% (Px)

D2: Ergänzende Ergebnisse der Mörtelzylinder

D2.1 Versuche unter Atmosphärendruck

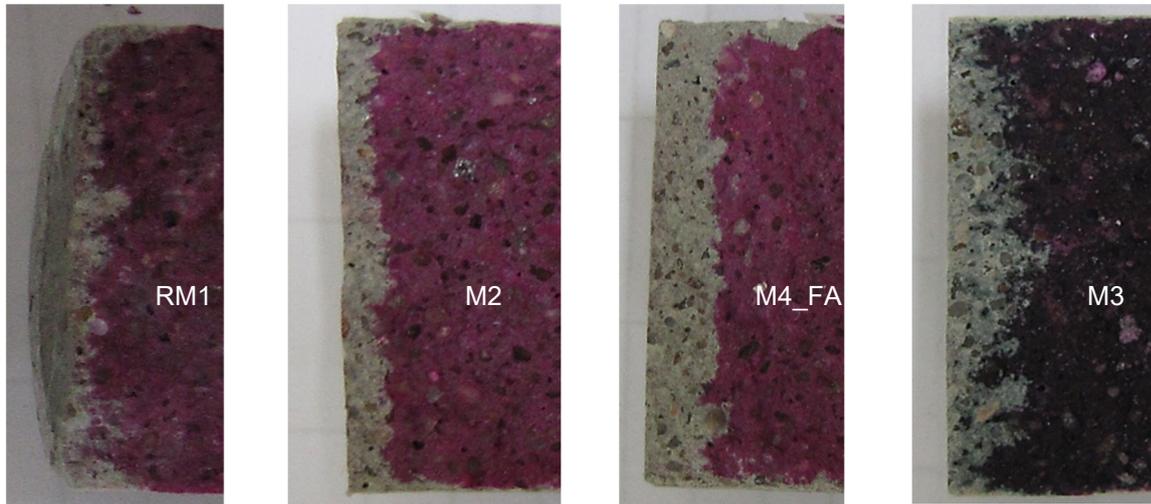


Abbildung D13: Visuelle Darstellung der Carbonatisierungstiefen je eines Mörtelzylinders vom RM1, M2, M3 und M4_FA nach 28tägiger Lagerung bei 2 Vol.-% CO₂

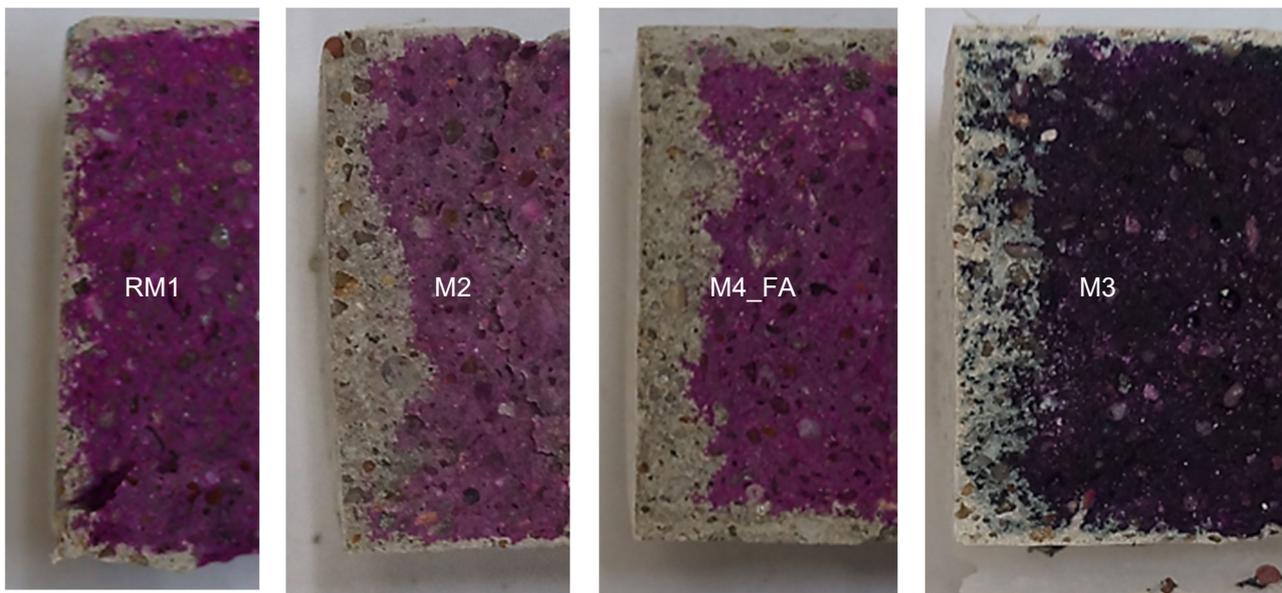


Abbildung D14: Visuelle Darstellung der Carbonatisierungstiefen je eines Mörtelzylinders vom RM1, M2, M3 und M4_FA nach 28tägiger Lagerung bei 10 Vol.-% CO₂

D2.2 Versuche bei erhöhtem Gasdruck

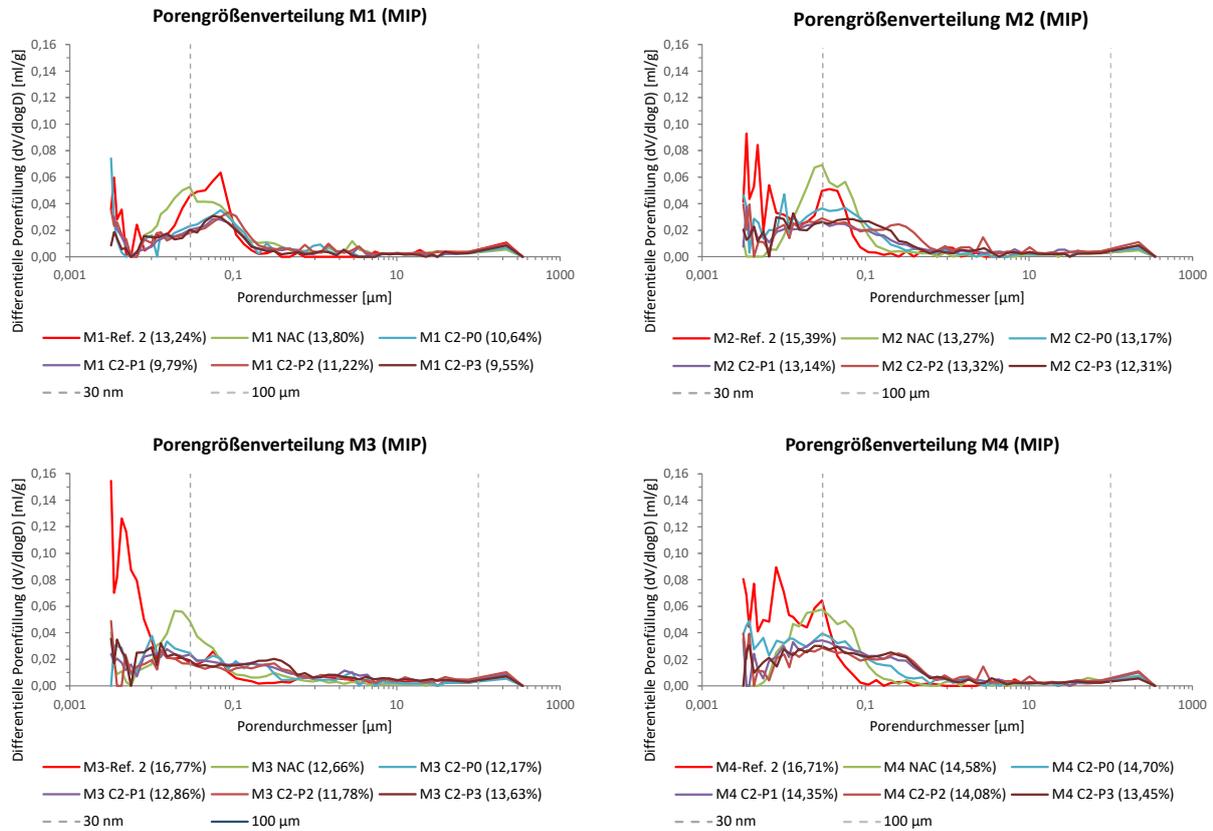


Abbildung D15: Veränderung der Porenverteilung durch die Carbonatisierung je Mörtelsorte (In Klammer ist die Gesamtporosität des MIP-Datensatzes angegeben und als Grenzlinien wurden 30 nm sowie 100 μm gewählt) [231]

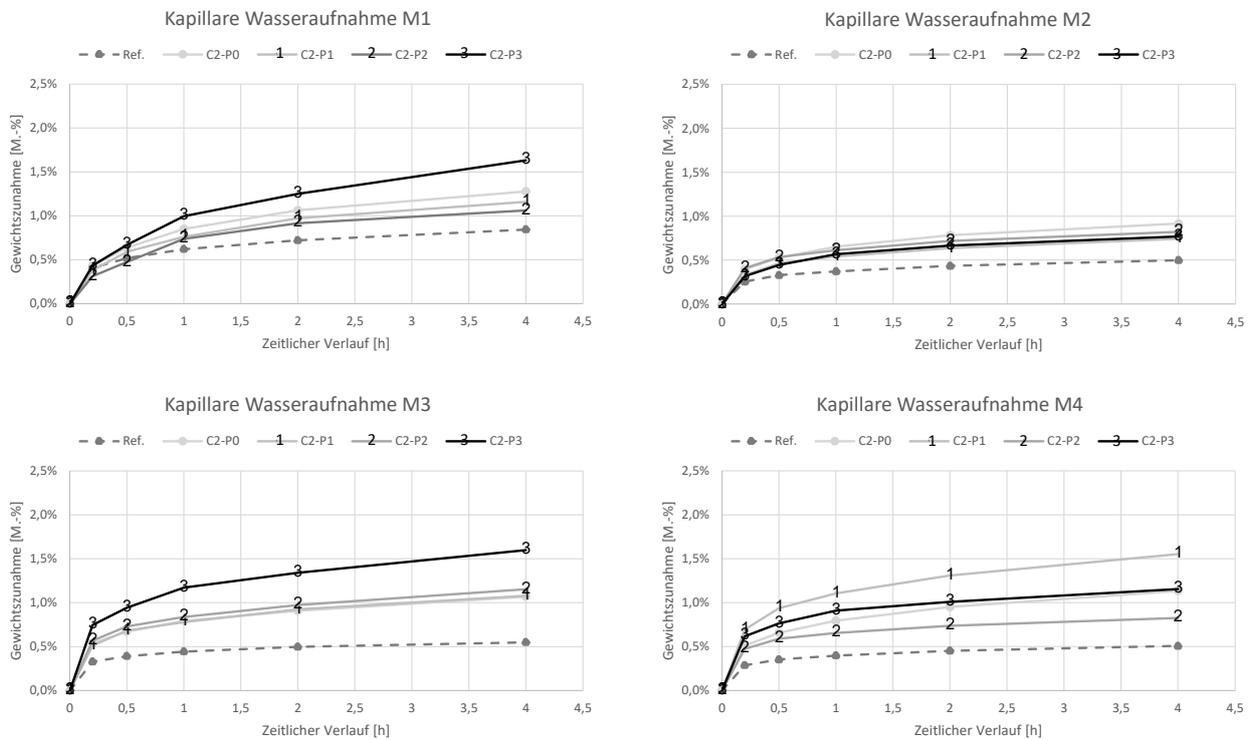


Abbildung D16: Kapillare Wasseraufnahme vor und nach der Carbonatisierung der unterschiedlichen Mörtelarten [231]

Während M1 und M2 bei den Versuchen von Schratz [231] lediglich eine leichte Austrocknung aufzeigen, zeigen M3 und M4 eine deutliche Abnahme des Wassergehalts, was beispielhaft für die Serie bei 2 Vol.-% und 3 bar in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt ist.

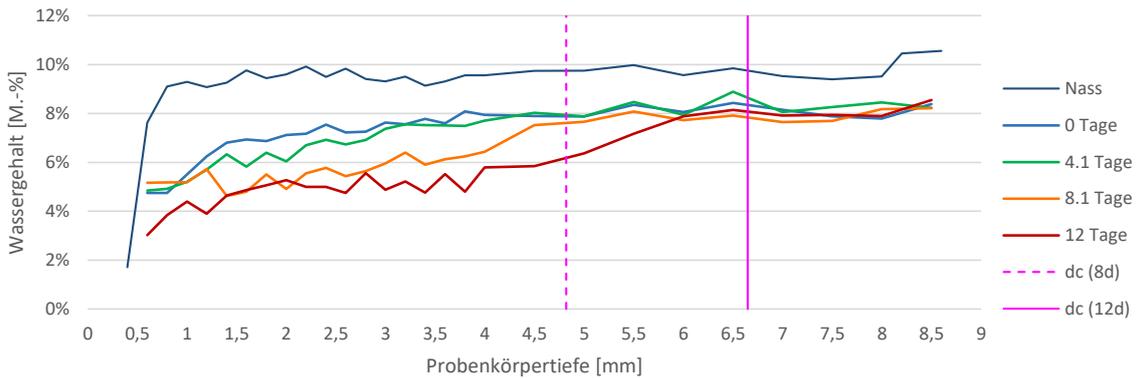


Abbildung D17: Feuchteveränderung der Probe M3_2V_P3 (M3 beaufschlagt bei 2 Vol.-% und 3 bar Überdruck) durch die Carbonatisierung [231]

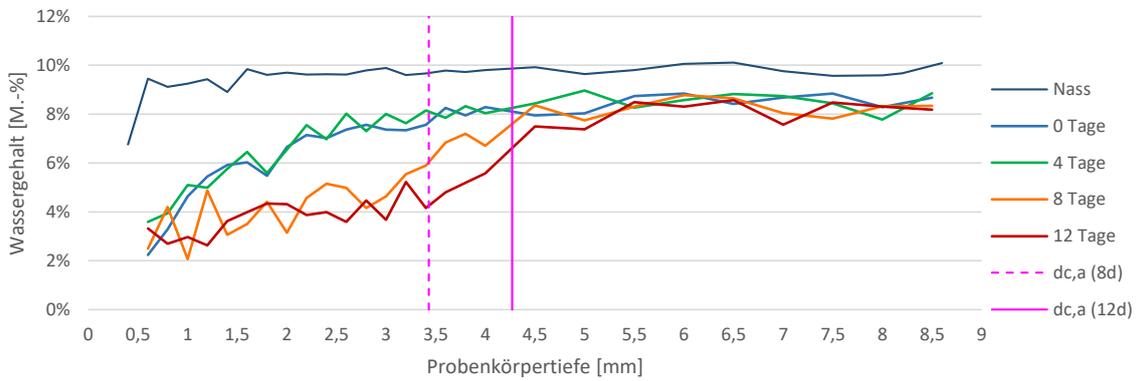


Abbildung D18: Feuchteveränderung der Probe M4_2V_P3 (M4_FA beaufschlagt bei 2 Vol.-% und 3 bar Überdruck) durch die Carbonatisierung [231]

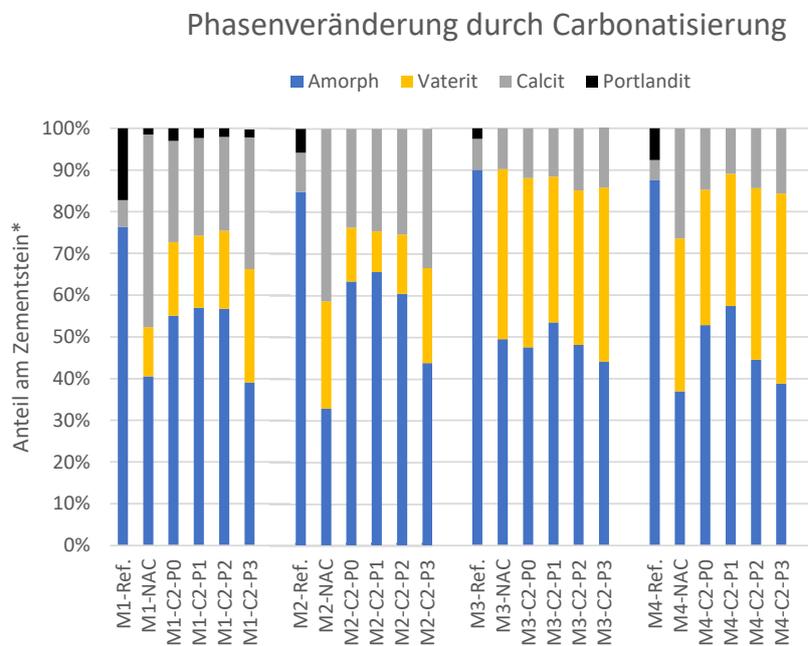


Abbildung D19: Zusammenfassung der Phasenveränderung durch die unterschiedlichen Carbonisierungsvarianten der verschiedenen Mörtelarten [231], * bezogen auf 100 % Zementsteinanteil

Tabelle D1: Umgebungsbedingungen während der Druckversuche an M1_0,60 und M3_0,60 [235]

Versuch		Temperatur	Absoluter Druck	CO ₂	rel. Feuchte
		[°C]	[bar]	[Vol.-%]	[%]
	Zielwert	20	Px + 1	3	65
P1	Mittelwert	18,8	1,7	1,9	58,0
	Standardabweichung	0,3	0,2	0,1	5,6
	Median	18,9	1,8	1,9	59,9
	Min	17,0	1,0	1,5	35,8
	Max	19,0	1,9	2,0	64,9
P2	Mittelwert	20,9	3,0	2,9	56,5
	Standardabweichung	0,6	0,1	0,3	10,0
	Median	20,9	3,0	2,8	53,5
	Min	19,0	2,3	2,2	22,6
	Max	22,5	3,4	4,5	84,3
P3	Mittelwert	19,7	3,9	3,7	74,7
	Standardabweichung	0,7	0,2	0,7	12,0
	Median	19,8	3,9	3,8	80,4
	Min	18,1	0,9	1,3	26,0
	Max	21,9	4,3	4,5	84,3
P3*	Mittelwert	19,9	3,8	3,6	69,9
	Standardabweichung	1,3	0,7	0,7	12,6
	Median	19,4	3,8	3,4	73,4
	Min	18,5	1,4	2,2	33,3
	Max	23,7	5,0	4,5	83,6
P5	Mittelwert	21,6	5,8	4,5 ¹⁾	50,4
	Standardabweichung	0,7	0,1	0 ¹⁾	9,3
	Median	21,5	5,7	4,5 ¹⁾	47,5
	Min	20,3	5,6	4,5 ¹⁾	36,9
	Max	24,0	6,1	4,5 ¹⁾	80,9

1) Möglicher Sensorausfall

Die Tabellen D2 - D4 fassen die anhand der gemessenen Carbonatisierungstiefen festgestellten Carbonatisierungskoeffizienten, Beschleunigungsfaktoren und Verhältnswerte zwischen M3_0,6 und RM1/0,6 zusammen. Bedingt durch die hohe relative Feuchte im Autoklav bei den Versuchen P1, P2, P3 und P3* erwies sich die Druckbeaufschlagung als nicht zielführend. Anders bei 5 barg: Hier wurde die natürliche Carbonatisierung deutlich beschleunigt und auch das Verhältnis der beiden Mörtelsorten realitätsnah abgebildet. Proben mit Hochofenzement (M3) zeigten infolge einer natürlichen Carbonatisierung eine 1,7 mal größere Carbonatisierungstiefe als Proben mit Portlandzement (M1). Dieser Vergleichsfaktor bestätigte sich bei Exposition in moderater Luftfeuchte (50 % RH bei P5 und Verhältnswert von 1,7), während ohne Gasdruck der Verhältnswert bei 1,8 lag.

Tabelle D2: Carbonatisierungskoeffizienten unter natürlichen und beschleunigten Bedingungen, bezogen auf natürliche Bedingungen (0,05 Vol.-% CO₂) berechnet mit Daten aus [235]

	K_{NAC,gewählt}	k_{ACC,3V,28d}	k_{ACC,1,9V,7d,P1}	k_{ACC,2,9V,7d,P2}	k_{ACC,3,7V,7d,P3}	k_{ACC,3,6V,7d,P3*}	k_{ACC,4,5V,7d,P5}
M1_0,6	2,36	1,96	1,82	1,80	1,17	1,90	2,19
M3_0,6	3,92	4,19	2,82	4,18	1,39	2,38	3,71

Tabelle D3: Beschleunigungsfaktor $b = K_{ACC,x}/K_{NAC}$, berechnet mit Daten aus [235]

	b_{NAC-ACC,P0,28d}	b_{NAC-ACC,P1}	b_{NAC-ACC,P2}	b_{NAC-ACC,P3}	b_{NAC-ACC,P3*}	b_{NAC-ACC,P5}
M1_0,6	0,83	0,77	0,76	0,49	0,81	0,93
M3_0,6	1,07	0,72	1,06	0,35	0,61	0,95

Tabelle D4: Verhältnis M3_0,6/M1_0,6, berechnet mit Daten aus [235]

	NAC	3V, 7d	3V, 28d	3V, 7d, P1	3V, 7d, P2	3V, 7d, P3	3V, 7d, P3*	3V, 7d, P5
M3_0,6/M1_0,6	1,66	1,83	2,14	1,56	2,32	1,83	1,23	1,70

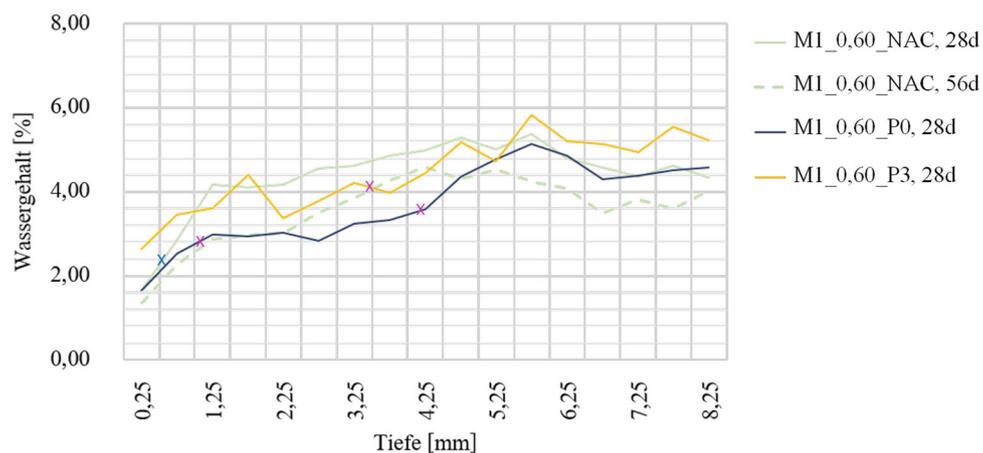


Abbildung D20: Veränderung des Wassergehalts in der Randzone der Probe M1_0,60 nach natürlicher und beschleunigter Carbonatisierung [235]

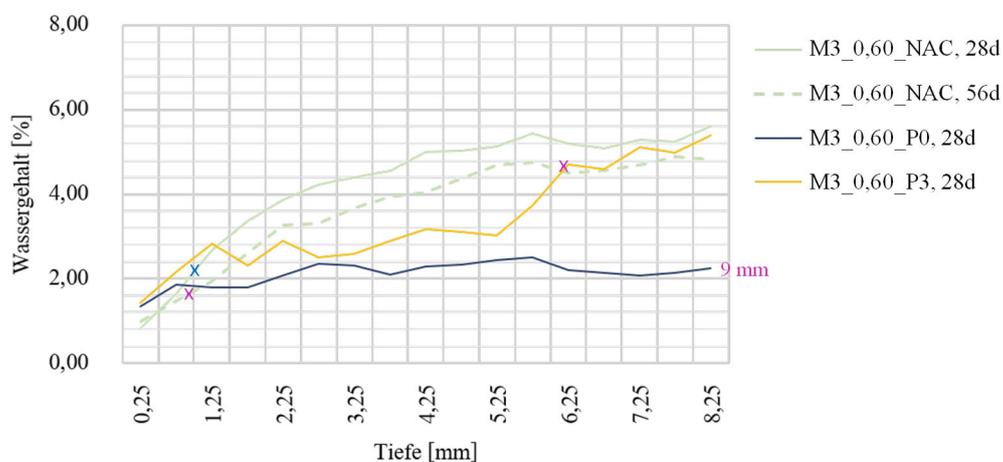


Abbildung D21: Veränderung des Wassergehalts in der Randzone der Probe M3_0,60 nach natürlicher und beschleunigter Carbonatisierung [235]

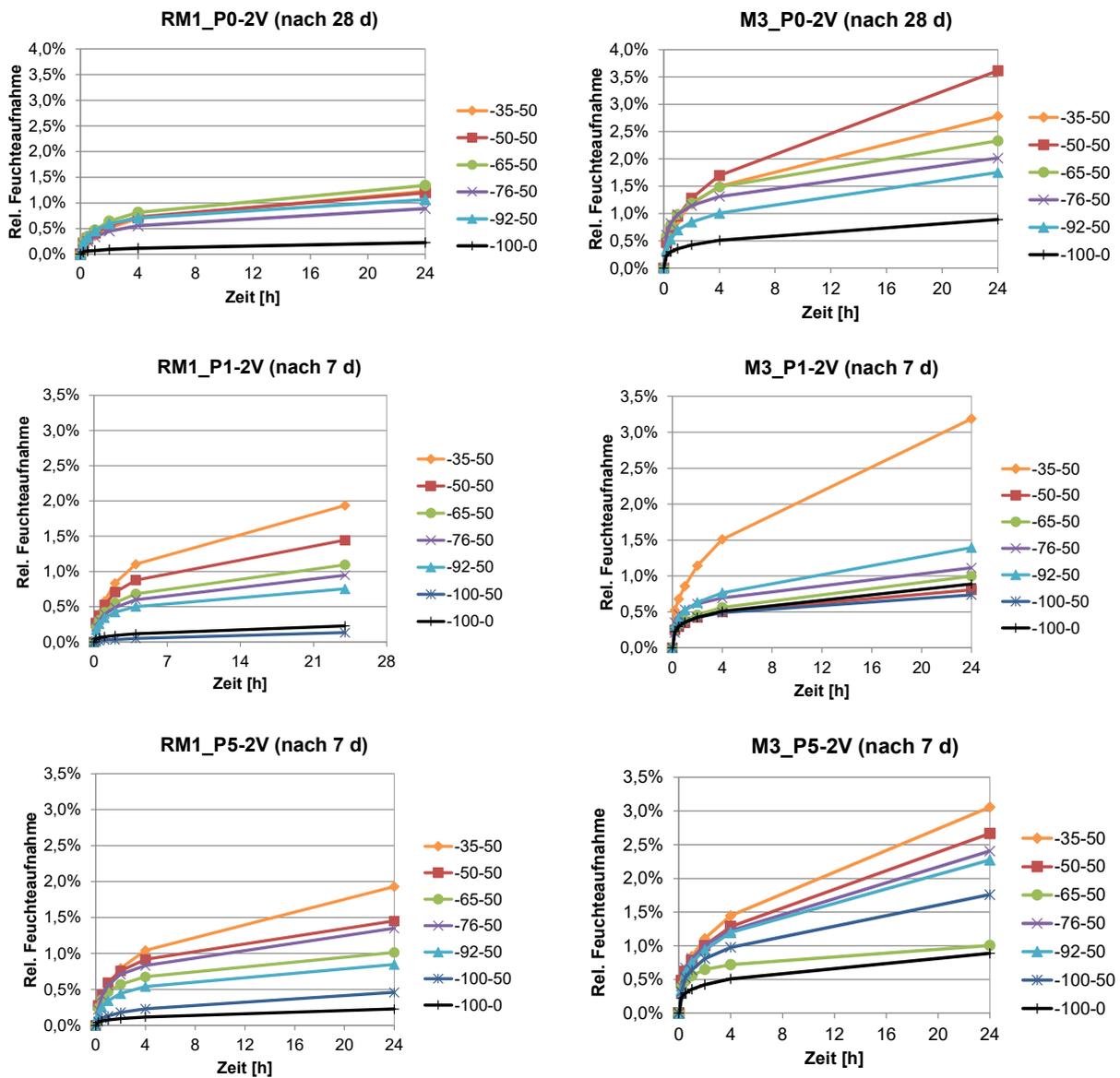


Abbildung D22: Ergebnisse ausgewählter kapillarer Saugversuche, Daten aus [230]

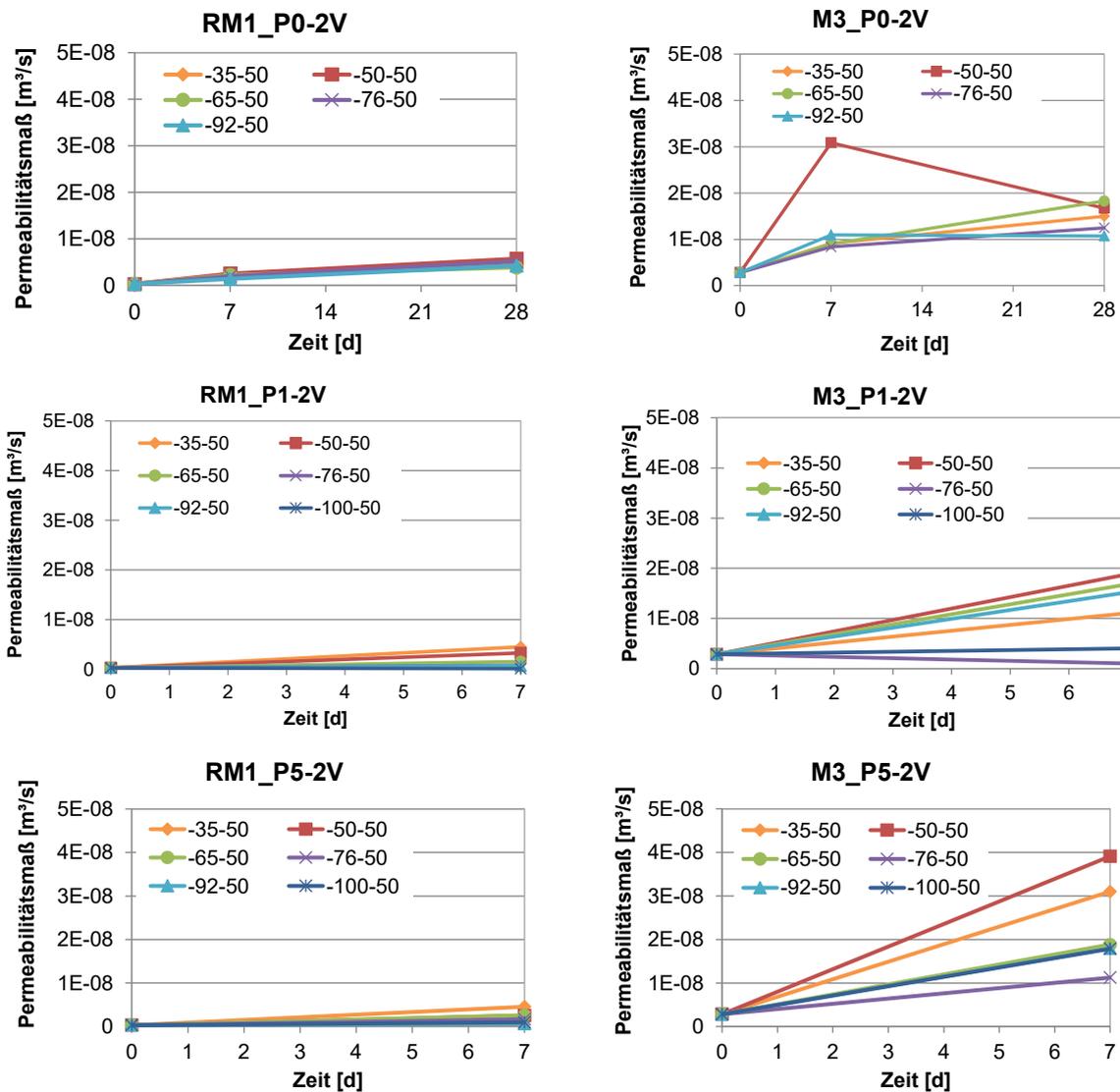


Abbildung D23: Permeabilitätsmaße nach 28d und siebtägiger Carbonatisierung unterschiedlich vorkonditionierter Mörtelzylinder, Daten aus [230]

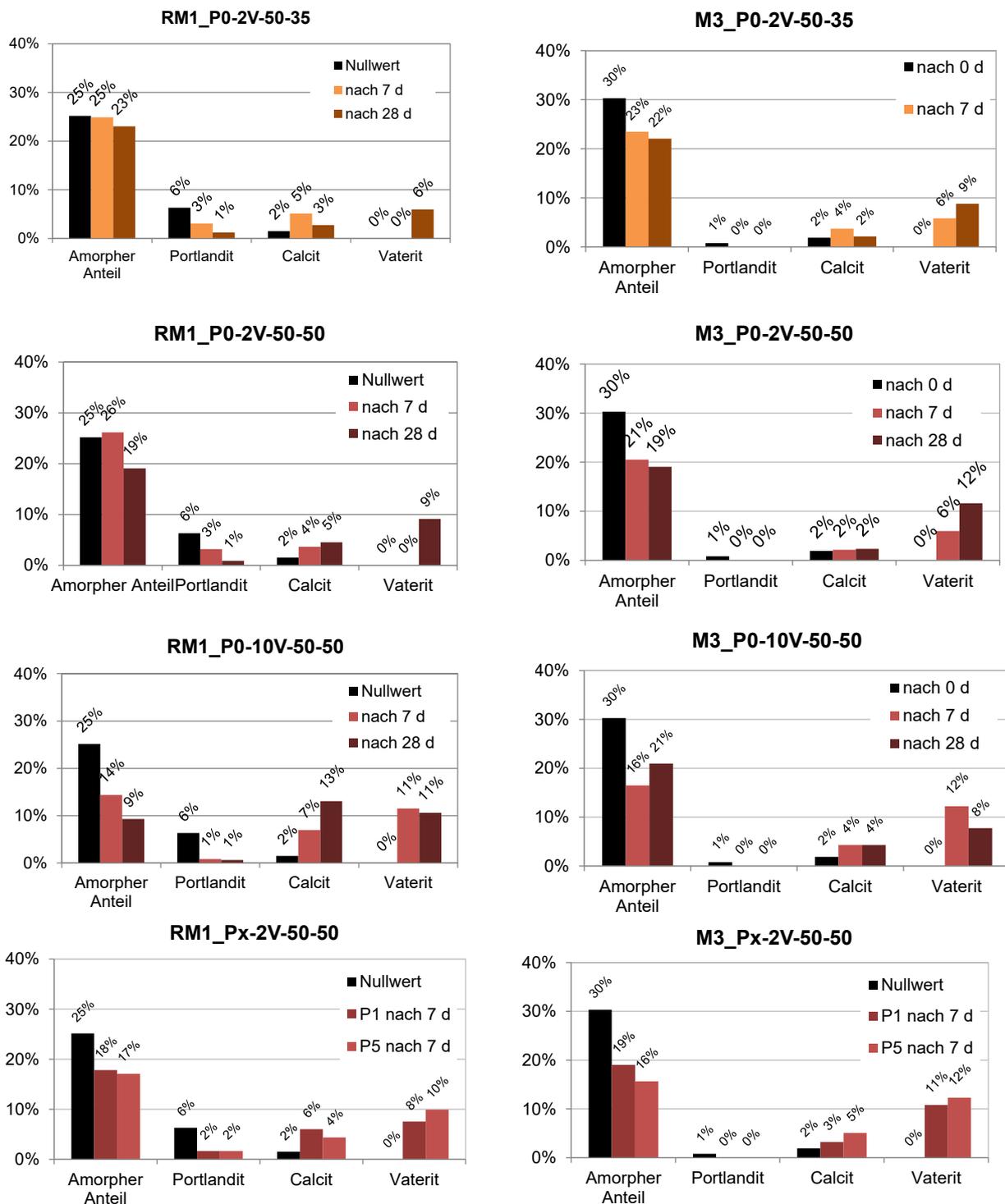


Abbildung D24: Phasenzusammensetzung der Mörtel RM1 (links) und M3 (rechts), Daten aus [230]