

Einfluß des Alkaligehaltes im Zement auf die Carbonatisierung von Mörtel und Beton

Influence of the alkali content of cement on the carbonation of mortar and concrete

Thorsten Reschke, Herbert Gräf; Düsseldorf

Übersicht

Ein langfristig wirksamer Korrosionsschutz des im Beton eingebetteten Bewehrungsstahls besteht nur, solange die Carbonatisierungsfront die Bewehrung nicht erreicht. Um die Dauerhaftigkeit von Stahl- und Spannbetonbauwerken während der gesamten Nutzungsdauer sicherzustellen, muß deshalb der im Bauwerk zu erwartende Carbonatisierungsfortschritt abgeschätzt und begrenzt werden. Dafür ist die Kenntnis der wesentlichen Einflüsse auf die Carbonatisierung notwendig. Nach den bisherigen Kenntnissen können baustoffbedingte Unterschiede im Carbonatisierungsverhalten bei der Festlegung notwendiger Betonüberdeckungen vernachlässigt werden, wenn die Anforderungen an die Festigkeit und Dichtigkeit des Betongefüges durch Beachtung der geforderten Betonzusammensetzung eingehalten werden. Im Gegensatz dazu wurde in neueren Untersuchungen [1, 2] berichtet, daß mit steigendem Alkaligehalt des Zements der Carbonatisierungsfortschritt sonst gleicher Betone deutlich beschleunigt würde. Diese Aussage wurde anhand von Laboruntersuchungen, über die hier berichtet wird, überprüft. Sie konnte nicht bestätigt werden.

1 Einleitung

Das in den Beton eindiffundierende Kohlendioxid der Luft reagiert mit den im Zementstein und in der hochalkalischen Porenlösung des Zementsteins vorliegenden Calcium- und Alkalihydroxiden unter Bildung von Carbonaten. Dieser Vorgang wird als Carbonatisierung bezeichnet. Im carbonatisierten Bereich sinkt wegen der Reaktion der Hydroxylionen der pH-Wert der Porenlösung auf Werte um $\text{pH} \approx 9$. Wenn die Carbonatisierungsfront den Bewehrungsstahl erreicht, geht die Stabilität der für den Korrosionsschutz verantwortlichen Passivschicht auf der Stahloberfläche verloren, so daß es bei zusätzlichem Angebot an Wasser und Sauerstoff zur Stahlkorrosion kommen kann.

Um für dauerhafte Stahl- und Spannbetonbauwerke während der gesamten Nutzungsdauer einen ausreichenden Schutz der Bewehrung vor Korrosion zu erreichen, muß der Carbonatisierungsfortschritt begrenzt werden. Dies wird betontechnologisch durch eine ausreichende Dichtigkeit und Festigkeit des Gefüges der Betonüberdeckung sichergestellt. Dafür sind in erster Linie Anforderungen an den Mindestzementgehalt, den Wasserzementwert und die Nachbehandlung einzuhalten. Anforderungen an die chemische Zusammensetzung der Betonausgangsstoffe, insbesondere der Zemente, bestehen nicht. Der etwas größere Carbonatisierungsfortschritt bei Verwendung von Zementen mit geringerem Klinkergehalt, wie z.B. von Hochofenzementen, oder bei Verwendung von Steinkohlenflugaschen als Betonzusatzstoff wird im Regelwerk durch die Forderung einer entsprechend verlängerten Nachbehandlung kompensiert [3].

Über den Einfluß des Kalk- bzw. Klinkergehaltes hinaus wird in neueren Untersuchungsberichten [1, 2] von einem wesentlichen Einfluß des Alkaligehaltes der Zemente auf die Carbonatisierung berichtet. Die Veröffentlichungen besagen, daß durch die Erhöhung

Abstract

Effective, long-term, corrosion protection of the reinforcing steel embedded in concrete only continues provided the carbonation front has not reached the reinforcement. In order to ensure the durability of reinforced and prestressed concrete structures during their entire working lives it is therefore necessary to assess and restrict the expected progress of carbonation in the structure. This requires an understanding of the important factors affecting carbonation. Previous knowledge has indicated that differences in carbonation behaviour arising from the construction materials can be neglected when stipulating the required concrete cover, provided the specifications for strength and impermeability of the concrete microstructure are maintained by complying with the specified concrete composition. However, it has been reported in more recent investigations [1, 2] that in otherwise identical concretes the progress of carbonation was significantly accelerated with increasing alkali content of the cement. This statement was checked with the aid of laboratory investigations, which are reported here, and was not substantiated.

1 Introduction

The carbon dioxide in air which diffuses into concrete reacts with the calcium and alkali hydroxides present in the hardened cement paste and in the highly alkaline pore solution in the hardened cement paste, and forms carbonates. This process is known as carbonation. Because of the reaction of the hydroxyl ions the pH value of the pore solution in the carbonated region falls to values around $\text{pH} = 9$. If the carbonation front reaches the reinforcing steel the passive layer on the steel surface which is responsible for the corrosion protection loses its stability, so steel corrosion can occur if water and oxygen are also present.

In order to achieve adequate protection against corrosion of the reinforcement in permanent reinforced and prestressed concrete structures during their entire working lives it is therefore necessary to restrict the progress of carbonation. From the concrete technology aspect this is achieved by ensuring adequate impermeability and strength of the microstructure of the concrete cover. The main requirement is to comply with specifications for minimum cement content, water/cement ratio and curing. There are no specifications for the chemical compositions of the concrete starting materials, in particular the cements. In practice the somewhat greater progress of carbonation when using cements with low lime or clinker content (blastfurnace or pozzolanic cements) is counteracted by more intensive curing [3].

In addition to the effects of the lime or clinker content some fairly recent investigative reports [1, 2] have also described an important effect of the alkali levels in the cements on the carbonation. These publications stated that the progress of carbonation was significantly accelerated by raising the alkali content of the cement. This statement, which is contrary to previous opinions, was not substantiated by laboratory investigations carried out at the Research Institute of

des Alkaligehaltes im Zement der Carbonatisierungsfortschritt deutlich beschleunigt würde. Diese Aussage, die im Gegensatz zu den bisherigen Auffassungen steht, konnte anhand von Laboruntersuchungen, die im Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf, durchgeführt wurden, nicht bestätigt werden. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im folgenden Beitrag dargestellt.

2 Ablauf der Carbonatisierungsreaktion

2.1 Reaktionsvoraussetzungen und Reaktionsablauf

Die hohe Alkalität der Porenlösung des Zementsteins (pH-Wert von ≥ 13) wird in erster Linie durch die im Porenwasser gelösten Alkalien (K_2O und Na_2O) und den in Lösung befindlichen Teil des Calciumhydroxids ($Ca(OH)_2$) bewirkt. Da für die Kalksättigung der Lösung nur ein geringer Teil des während der Zementhydratation freigesetzten Calciumhydroxids benötigt wird, kristallisiert der weitaus größere Teil aus und wird in das Zementsteingefüge eingebaut (Portlandit).

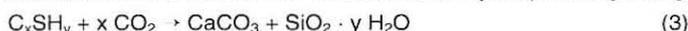
Aufgrund der kapillaren Porosität des Zementsteins kann das in der Luft enthaltene Kohlendioxid in den Beton eindiffundieren. Bei ausreichendem Feuchteangebot wird es dort zunächst unter Bildung von Kohlensäure gelöst und reagiert dann mit dem im Porenwasser gelösten Calciumhydroxid zu festem Calciumcarbonat [4 bis 8].



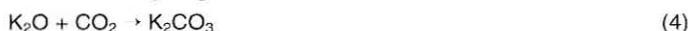
Das während dieser Carbonatisierungsreaktion verbrauchte Calcium wird dabei durch einen Konzentrationsausgleich ständig aus dem Vorrat an kristallinem Calciumhydroxid in die Porenlösung nachgeliefert. Ebenso wie das Calciumhydroxid carbonatisieren auch die gelösten Alkalihydroxide KOH und $NaOH$. Dabei binden die Alkalien CO_3 , das aber in der Lösung sofort wieder mit dem dissoziierten Calciumhydroxid unter Bildung von Calciumcarbonat reagiert, so daß die Alkalihydroxide in der Porenlösung verbleiben [7, 8] und der hohe pH-Wert erhalten bleibt.



Weiterhin können auch Anteile der Calciumsilicathydrate (CSH) unter Bildung von Calciumcarbonat und amorphem Kieselsäuregel (SiO_2) carbonatisieren. Dabei handelt es sich um sogenannte topochemische Reaktionen an der Oberfläche der Hydratphasen [4, 7, 8].



Erst wenn in der Porenlösung keine Calciumionen mehr vorhanden sind, carbonatisieren die Alkaliionen unter Bildung fester Kalium- bzw. Natriumhydrogencarbonate.



Infolgedessen sinkt der pH-Wert der Porenlösung ab. Dieser Vorgang beginnt an der Betonoberfläche und schreitet langsam ins Betoninnere fort.

2.2 Einflüsse auf den Reaktionsablauf

Anhand des beschriebenen Reaktionsablaufs ist erkennbar, daß der Carbonatisierungsfortschritt in erster Linie vom: (a) Kohlendioxidgehalt der Luft (CO_2 -Partialdruck), (b) Diffusionswiderstand des Betons gegenüber Kohlendioxid, (c) dem Feuchtigkeitsgehalt im Kapillarporensystem sowie dem Angebot an Reaktionspartnern (d) Calciumhydroxid und (e) Alkalihydroxiden in der Porenlösung des Betons beeinflusst wird. Die Zusammenhänge werden nachfolgend dargestellt:

zu (a): Durch steigende CO_2 -Konzentration der Umgebungsluft wird wegen des erhöhten CO_2 -Partialdrucks nicht nur die Carbonatisierungsgeschwindigkeit erhöht, sondern es kann auch eine größere Menge an Hydraten carbonatisiert werden. Die Konzentration von CO_2 in normaler Umgebungsluft liegt nahezu konstant bei 0,03 Vol.-% und bewirkt, daß der pH-Wert der Porenlösung auf Werte um 9 abgesenkt wird. Künstlich erhöhte CO_2 -Konzentrationen werden vorgenommen, um Zeitraffereffekte zur Schnellcarbonatisierung zu erzielen. Dabei kommt es zu einer weiteren Reduzierung des pH-Wertes. Dieser kann bei CO_2 -Konzentrationen von größer 1,0 Vol.-% bis in den sauren Bereich absinken [5]. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurden Schnellcarbonatisierungen unter CO_2 -Konzentrationen von 3,0 Vol.-% vorgenommen. Vergleichsuntersuchungen [9] haben gezeigt, daß trotz der höheren CO_2 -Konzentrationen mög-

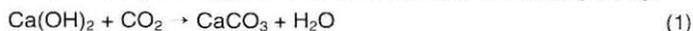
the Cement Industry in Düsseldorf. The results of these trials are given in the following paper.

2 Progress of the carbonation reaction

2.1 The requirements and progress of the reaction

The high alkalinity of the pore solution in hardened cement paste (pH of ≥ 13) is produced primarily by the alkalis (K_2O and Na_2O) dissolved in the pore water and by the fraction of calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) which is in solution. Only a small fraction of the calcium hydroxide liberated during cement hydration is needed to saturate the solution with lime, so by far the greater proportion crystallizes out and is incorporated in the microstructure of the hardened cement paste (portlandite).

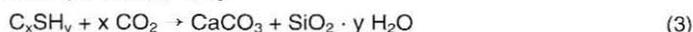
Because of the capillary porosity of the hardened cement paste the carbon dioxide contained in the air can diffuse into the concrete. If sufficient moisture is available it first dissolves there with the formation of carbonic acid and then reacts with the calcium hydroxide dissolved in the pore water to form solid calcium carbonate [4 to 8].



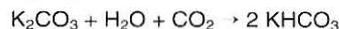
The calcium in the pore solution consumed during this carbonation reaction is continuously made from the store of crystalline calcium hydroxide by equalization of concentrations. The dissolved alkali hydroxides KOH and $NaOH$ are also carbonated in the same way as the calcium hydroxide. During the process the alkalis combine with CO_3 which however reacts again immediately with the dissociated calcium hydroxide in the solution with the formation of calcium carbonate, so that the alkali hydroxides remain in the pore solution [7, 8] and the high pH is retained.



Some of the calcium silicate hydrates (CSH) can also be carbonated with the formation of calcium carbonate and amorphous silica gel (SiO_2). This involves topochemical reactions at the surface of the hydrate phases [4, 7, 8].



Only when there are no more calcium ions available in the pore solution do the alkali ions become carbonated with the formation of solid potassium or sodium hydrogen carbonates.



This results in a drop in the pH of the pore solution. This process starts at the concrete surface and progresses slowly into the interior of the concrete.

2.2 Factors affecting the progress of the reaction

From the progress of the reaction which has been described it can be seen that the advance of carbonation is influenced primarily by: (a) the carbon dioxide content of the air (CO_2 partial pressure), (b) the diffusion resistance of the concrete to carbon dioxide, (c) the moisture content in the capillary pore system and the supply of reaction partners, (d) calcium hydroxide, and (e) alkali hydroxides in the pore solution of the concrete. The relationships are described below.

(a): Rising CO_2 concentration in the ambient air not only increases the rate of carbonation due to the increased CO_2 partial pressure but can also carbonate larger quantities of hydrates. The concentration of CO_2 in normal ambient air is virtually constant at 0.03 vol.-% and has the effect of lowering the pH of the pore solution to values of around 9. Artificially elevated CO_2 concentrations have been used to compress the time scale and provide accelerated carbonation. This results in a further reduction in pH, which can drop into the acid range at CO_2 concentrations of more than 1.0 vol.-% [5]. In the investigations described here accelerated carbonation was carried out at a CO_2 concentration of 3.0 vol.%. Comparative investigations [9] have shown that possible differences in carbonation behaviour resulting from the construction materials can be measured with sufficient accuracy in spite of the higher CO_2 concentrations.

(b): CO_2 diffusion takes place essentially through the capillary pore structure of the concrete, so the diffusion resistance increases by decreasing capillary porosity. The relationship [10] shown in Fig. 1 illustrates the fact that the capillary porosity of the hardened cement

che baustoffbedingte Unterschiede im Carbonatisierungsverhalten ausreichend genau erfaßt werden.

zu (b): Da die CO_2 -Diffusion im wesentlichen über das Kapillarporengewebe des Betons erfolgt, steigt der Diffusionswiderstand mit abnehmender Kapillarporosität an. Der in Bild 1 dargestellte Zusammenhang [10] verdeutlicht, daß die Kapillarporosität des Zementsteins

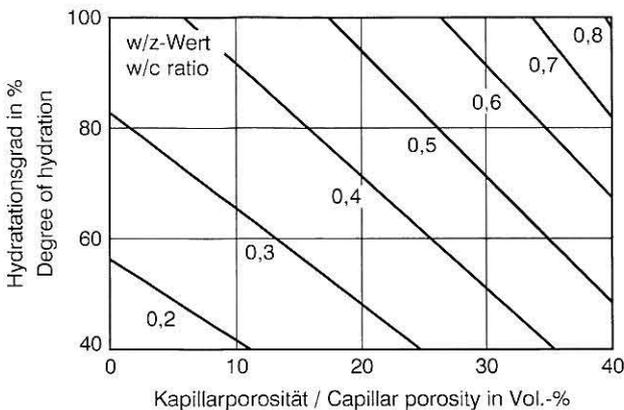


Bild 1 Zusammenhang zwischen dem Hydratationsgrad des Zementes und der Kapillarporosität des Zementsteins bei unterschiedlichen Wasserzementwerten (nach T. C. Powers)

Fig. 1 Relationship between the degree of hydration of the cement and the capillary porosity of the hardened cement paste at different water/cement ratios (acc. to T. C. Powers)

mit größer werdendem w/z-Wert ansteigt und mit steigendem Hydratationsgrad des Zementes, welcher insbesondere im Bereich der Betonoberfläche maßgebend von der Nachbehandlungsdauer abhängt, abnimmt. Ebenso wie die Kapillarporosität nimmt demnach die Carbonatisierungsgeschwindigkeit bei gleicher Nachbehandlung mit steigendem w/z-Wert zu und bei konstantem w/z-Wert mit zunehmender Nachbehandlungsdauer ab (Bild 2). Dies wurde in mehreren Untersuchungen [4, 6, 11, 12] bestätigt.

zu (c): Einerseits kann in vollständig trockenem Beton keine Carbonatisierungsreaktion stattfinden, da Wasser als notwendiger Reaktionspartner nicht vorhanden ist. Andererseits wird der Transport von CO_2 in einem stark durchfeuchteten bzw. wassergesättigten Beton extrem verlangsamt, da die CO_2 -Diffusion in wassergesättigten Kapillarporen etwa zehntausendmal langsamer verläuft als im Gasraum [8]. Ein maximaler Carbonatisierungsfortschritt ist demnach in einem System von mit Wasser benetzten, aber nicht vollständig gefüllten Kapillarporen zu erwarten. Nach Literaturangaben stellen sich diese Verhältnisse im Beton bei relativen Umgebungsfeuchten von rd. 60 bis 80% ein [6, 8, 13].

zu (d): Je größer die Menge des bei der Hydratation der Portlandzementklinkerphasen Tricalciumsilicat (C_3S) und Dicalciumsilicat (C_2S) gebildeten Calciumhydroxid ist, um so mehr CO_2 wird gebunden, bevor die Carbonatisierungsfront weiter fortschreitet. Hinzu kommt, daß die bei der Carbonatisierung entstehenden neuen Phasen insgesamt ein größeres Volumen einnehmen als die ursprünglich vorhandenen, wodurch die Porosität des Zementsteins in der carbonatisierten Zone verringert und der Diffusionswiderstand erhöht wird [4, 7]. Unter sonst gleichen Bedingungen ist demnach bei Verwendung von Zementen mit hohem Klinkeranteil (CEM I) ein langsamere Carbonatisierungsfortschritt zu beobachten als bei Zementen mit vermindertem Klinkeranteil (CEM II und CEM III) [4, 8, 14].

zu (e): Weiterhin ist der Einfluß des Alkaligehaltes im Zement näher zu betrachten. In den genannten Untersuchungen [1, 2] wird berichtet, daß mit steigendem Alkaligehalt, ausgedrückt als Na_2O -Äquivalent, der Carbonatisierungsfortschritt angeblich beschleunigt wird. Diese Aussage deckt sich nicht mit den bisherigen Auffassungen, wonach der Alkaligehalt keinen wesentlichen Einfluß auf den Carbonatisierungsfortschritt besitzt. Die etwas raschere Anfangsreaktion alkalireicher Zemente [15] und die mit der schnelleren Zunahme des Hydratationsgrades verbundene Verringerung der Porosität sowie das größere Potential an Hydroxiden läßt vielmehr eine Verlangsamung des Carbonatisierungsfortschritts erwarten.

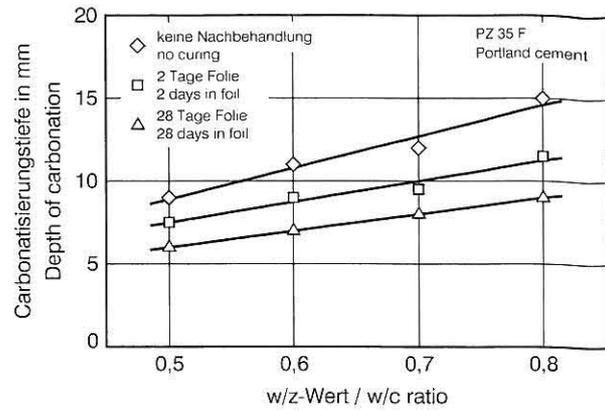


Bild 2 Einfluß des Wasserzementwertes und der Nachbehandlungsdauer auf die Carbonatisierung von Beton (Ergebnisse aus [11])

Fig. 2 Effect of water/cement ratio and curing time on the carbonation of concrete (results from [11])

paste rises with increasing w/c ratio and that it decreases with increasing degree of hydration of the cement, which depends to a crucial extent on the curing time, especially near the surface of the concrete. Like the capillary porosity the rate of carbonation therefore increases with increasing w/c ratio for the same curing treatment, and at constant w/c ratio decreases with increasing curing time (Fig. 2). This has been confirmed in several investigations [4, 6, 11, 12].

(c): On the one hand, no carbonation reaction can take place in completely dry concrete because water, which is a necessary reaction partner, is not present. On the other hand the transport of CO_2 in concrete which is thoroughly moistened or saturated with water is greatly retarded as the CO_2 diffusion in water-saturated capillary pores take place about ten thousand times more slowly than in a gas space [8]. Maximum progress of carbonation can therefore be expected in a system where the capillary pores are wetted, but not completely filled, with water. According to information in the literature these conditions occur in concrete at relative ambient humidities of about 60 to 80% [6, 8, 13].

(d): The greater the quantity of calcium hydroxide formed during the hydration of the Portland cement clinker phases tricalcium silicate (C_3S) and dicalcium silicate (C_2S), the more CO_2 is combined before the carbonation front can move forward. Added to this is the fact that the new phases produced during carbonation occupy a larger total volume than those originally present, which reduces the porosity of the hardened cement paste in the carbonated zone and raises the diffusion resistance [4, 7]. Under otherwise identical conditions the carbonation therefore advances more slowly when cements with a high proportion of clinker (CEM I) are used than with cements with reduced proportions of clinker (CEM II and CEM III) [4, 8, 14].

(e): The effect of the alkali content in the cement is to be examined more closely. In the above-mentioned investigations [1, 2] it is reported that the progress of carbonation is allegedly accelerated with increasing alkali content expressed as Na_2O -equivalent. This statement does not agree with previous opinions, according to which the alkali content has no essential effect on the advance of carbonation. In fact there would be a tendency to expect a slowing down of the advance of carbonation due to the somewhat more rapid initial reaction of alkali-rich cements [15] and the reduction in porosity associated with the more rapid increase in the degree of hydration, as well as the greater hydroxide potential.

3 Investigations carried out

3.1 Production, storage and testing

3.1.1 Starting materials and mix composition

The investigations were carried out on 4 cm x 4 cm x 16 cm mortar prisms, composed and produced as described in DIN EN 196-1. The mortars differ only in the type of cement used.

Six laboratory cements with alkali contents of between about 0.6 and 1.5% by mass Na_2O -equivalent were used in the first section of the trial. Using the procedure described in [1] the alkali levels were ad-

3 Durchgeführte Untersuchungen

3.1 Herstellung, Lagerung und Prüfung

3.1.1 Ausgangsstoffe und Mischungszusammensetzung

Die Untersuchungen wurden an 4 cm x 4 cm x 16 cm-Mörtelprismen durchgeführt, die in Anlehnung an DIN EN 196-1 zusammengesetzt und hergestellt wurden. Die Mörtel unterschieden sich nur in der Art des verwendeten Zementes.

In einem ersten Versuchsteil wurden sechs Laborzemente mit Alkaligehalten zwischen rd. 0,6 M. und 1,5 M.-% Na₂O-Äquivalent eingesetzt. Der Alkaligehalt wurde in Anlehnung an [1] durch Zugabe von

justed artificially by adding caustic soda (NaOH) to two Z 35 F Portland cements. The designations and compositions of the laboratory cements are given in Table 1.

Four normal commercial PZ 35 F Portland cements with differing alkali levels of between about 0.6 and 1.3% by mass Na₂O-equivalent were used in a second section of the trial. All the essential properties of these cements were tested in accordance with DIN EN 196 and are listed in Table 2.

CEN standard sand with a maximum grain size of 2 mm was used as the aggregate, and mains water from the town of Düsseldorf was used as the mixing water. The mix was made up using mass frac-

Tafel 1 Laborzemente

Table 1 Laboratory cements

Bezeichnung marking	Na ₂ O-Gehalt	K ₂ O-Gehalt	Na ₂ O-Äquivalent	Druckfestigkeit 28 Tage (Folienlagerung) compressive strength 28 days (storage in foil)
	Na ₂ O-content	K ₂ O-content	Na ₂ O-equivalent	
	M.-%	M.-%	M.-%	
Z1.0	0,10	0,71	0,57	35,8
Z1.1	0,34		0,90	36,6
Z1.2	0,86		1,33	34,6
Z1.3	1,03		1,50	32,8
Z2.0	0,14	1,81	1,33	49,5
Z2.1	0,31		1,50	48,3

Tafel 2 Handelsübliche PZ 35 F

Table 2 Normal commercial PZ 35 F Portland cement

Bezeichnung marking	Na ₂ O-Äquivalent	spez. Oberfläche	Wasseranspruch	Erstarren		Zementnormfestigkeit	
	Na ₂ O-equivalent	spec. surface (BLAINE)	water-demand	Beginn	Ende	2 Tage	28 Tage
				setting		cement strength	
	M.-%	cm ² /g	M.-%	start	end	2 days	28 days
PZ 1	0,57	2680	24,0	3:05	3:50	16,2	44,2
PZ 2	0,74	3320	27,5	2:25	3:30	29,2	50,4
PZ 3	1,04	3120	28,0	2:30	3:30	30,5	51,7
PZ 4	1,33	3390	30,0	3:25	4:20	32,4	49,7

Tafel 3 Lagerungen

Variante	Vorlagerung bis zum 28. Tag			Lagerung ab dem 28.Tag	
				Normalcarbonatisierung bei 0,03% CO ₂	Schnellcarbonatisierung bei 3,0% CO ₂
Versuchsteil I – Laborzemente					
A	1 Tag Form (abgedeckt)	1 Tag Feuchtraum bei 20°C	26 Tage im Klimaraum 20°C, 65% r. F.	bis 1 Jahr	bis 3 Monate
B			26 Tage in Edelstahlfolie bei 20°C		
Versuchsteil II – handelsübliche PZ 35 F					
A	1 Tag Form (abgedeckt)		27 Tage im Klimaraum 20°C, 65% r. F.	bis 2 Jahre	bis 3 Monate
B			27 Tage in Edelstahlfolie bei 20°C		bis 5 Monate

Table 3 Storage conditions

variant	preliminary storage up to 28th day			storage from 28th day	
				normal carbonation at 0,03% CO ₂	accelerated carbonation at 3,0% CO ₂
trial section I – laboratory cements					
A	1 day in mould (covered)	1 day in humidity chamber at 20°C	26 day in climatic chamber at 20°C, 65% r. h.	up to 1 year	up to 3 months
B			26 days in special steel foil at 20°C		
trial section II – normal commercial Z 35 F Portland cements					
A	1 day in mould (covered)		27 days in climatic chamber at 20°C, 65% r. h.	up to 2 years	up to 3 months
B			26 days in special steel foil at 20°C		up to 5 months

kaustischem Soda (NaOH) zu zwei Portlandzementen Z 35 F künstlich eingestellt. Die Bezeichnung und Zusammensetzung der Laborzemente geht aus Tafel 1 hervor.

In einem zweiten Versuchsteil wurden vier handelsübliche PZ 35 F mit unterschiedlich hohen Alkaligehalten zwischen rd. 0,6 und 1,3 M.-% Na₂O-Äquivalent verwendet. Alle maßgeblichen Eigenschaften dieser Zemente wurden nach DIN EN 196 geprüft und sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Als Zuschlag wurde CEN-Normsand mit einem Größtkorn von 2 mm verwendet, als Anmachwasser Leitungswasser der Stadt Düsseldorf. Die Zusammensetzung der Mischung erfolgte nach Masseanteilen der Ausgangsstoffe im Verhältnis von einem Teil Zement zu drei Teilen Normsand und einem halben Teil Wasser (Wasserzementwert = 0,50).

3.1.2 Herstellung und Lagerung

Sämtliche Mörtel wurden in einem Labortellermischer rd. zwei Minuten gemischt. Anschließend wurden die Prismen in Stahlformen hergestellt und auf einem Vibrationstisch verdichtet. Die ersten 24 Stunden nach der Herstellung verblieben alle Probekörper in den Formen bei rd. 20 °C abgedeckt mit einer Folie und einer Glasplatte. Einen Tag nach der Herstellung wurden sie entschalt und den in Tafel 3 beschriebenen Lagerungen unterworfen. Der Einfluß einer verlängerten Nachbehandlung (Feuchtlagerung bis zum 2. Tag) wurde nur bei den Laborzementen untersucht.

3.1.3 Prüfung der Carbonatisierungstiefe

Die Carbonatisierungstiefe wurde zu regelmäßigen, von den Lagerungsbedingungen abhängigen Zeitpunkten mittels Phenolphthaleintest gemäß [16] bestimmt. Dazu wurden von den Prismen Scheiben von ca. 2 cm Dicke abgespalten. Im Anschluß an die Prüfung wurde die Bruchfläche der Prismen jeweils wieder mit einem Lack versiegelt, so daß die Carbonatisierung nur über die Mantelflächen fortschreiten konnte.

tions of the starting materials in a ratio of one part of cement to three parts of standard sand and half a part of water (water/cement ratio = 0.50).

3.1.2 Production and storage

All the mortars were mixed for approximately 2 minutes in a laboratory pan mixer. The prisms were then prepared in steel moulds and compacted on a vibrating table. For the first 24 hours after production all the test pieces remained in the mould at about 20 °C covered with foil and a glass plate. One day after the production they were demoulded and submitted to the storage conditions described in Table 3. The effect of extended curing (moist storage until the 2nd day) was only investigated with the laboratory cements.

3.1.3 Testing the depth of carbonation

The depth of carbonation was measured at regular intervals, which depended on the storage conditions, by the phenolphthalein test as described in [16], for which slices of approximately 2 cm thickness were split from the prism. At the conclusion of testing the fracture face of the prism was sealed again with a varnish so that carbonation could only proceed via the lateral surfaces.

3.2 Results of the investigation

3.2.1 Investigations with laboratory cements

In the mortars which were stored for 26 days without protection in the climatic chamber immediately after the two-day moist storage (preliminary storage A, Table 3) initial differences in the depths of carbonation could be detected even at the end of this preliminary storage period. With increasing carbonation time all the samples showed a clear gradation as a function of the alkali content of the cement both with the normal carbonation (0.03% CO₂) shown in Fig. 3a and with the accelerated carbonation (3% CO₂) shown in Fig. 4a.

The prisms with cement Z1.0 with the lowest alkali content of about 0.6 % by mass Na₂O-equivalent carbonated the fastest. When the al-

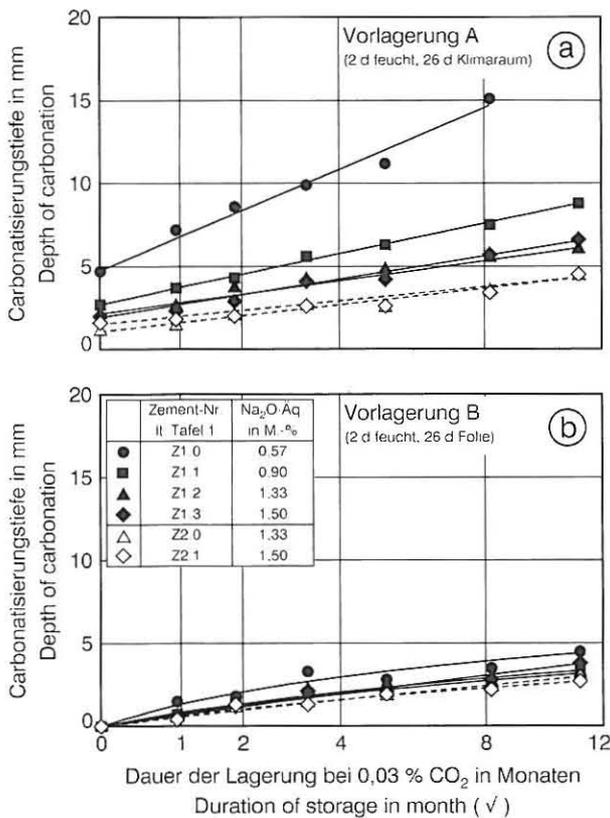


Bild 3 Normalcarbonatisierung von Mörtelprismen mit Laborzementen nach einer ungeschützten Vorlagerung im Klimaraum (a) und nach einer Konservierung in Folie (b)

Fig. 3 Normal carbonation of mortar prisms made with laboratory cements after unprotected preliminary storage in a climatic chamber (a) and after protection in foil (b)

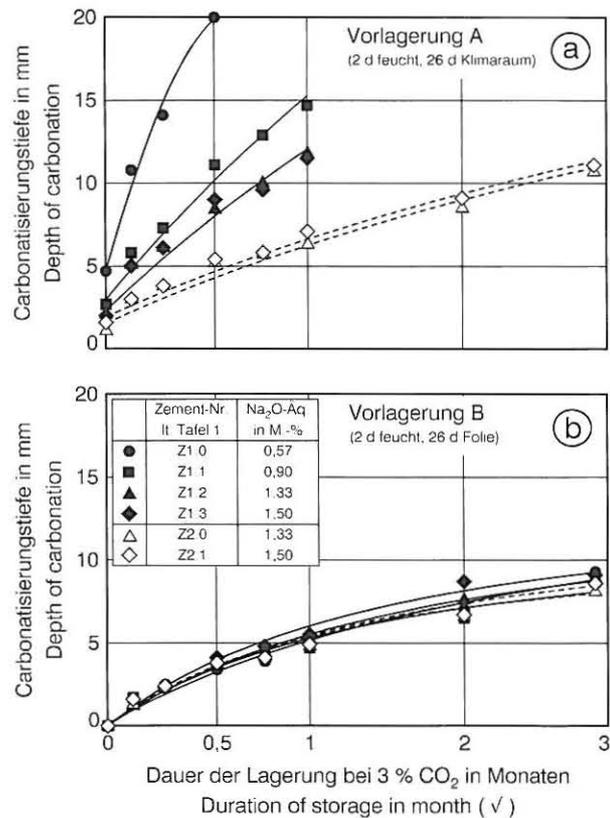


Bild 4 Schnellcarbonatisierung von Mörtelprismen mit Laborzementen nach einer ungeschützten Vorlagerung im Klimaraum (a) und nach einer Konservierung in Folie (b)

Fig. 4 Accelerated carbonation of mortar prisms made with laboratory cements after unprotected preliminary storage in a climatic chamber (a) and after protection in foil (b)

3.2 Untersuchungsergebnisse

3.2.1 Untersuchungen mit Laborzementen

Bei den Mörteln, die unmittelbar im Anschluß an die zweitägige feuchte Lagerung für 26 Tage ungeschützt im Klimaraum gelagert wurden (Vorlagerung A, Tafel 3), waren bereits nach Beendigung dieser Vorlagerungsdauer erste Unterschiede in der Carbonatisierungstiefe festzustellen. Mit weiter zunehmender Carbonatisierungsdauer ergab sich sowohl bei der in Bild 3a gezeigten Normalcarbonatisierung (0,03% CO₂) als auch der in Bild 4a dargestellten Schnellcarbonatisierung (3% CO₂) für alle Proben eine klare Abstufung in Abhängigkeit vom Alkaligehalt des Zementes.

Am schnellsten carbonatisierten die Prismen des Zementes Z1.0 mit dem geringsten Alkaligehalt von rd. 0,6 M.-% Na₂O-Äquivalent. Bei Erhöhung des Alkaligehaltes durch Natriumzugabe auf rd. 0,9 bis rd. 1,3 M.-% Na₂O-Äquivalent wurde die Carbonatisierungsgeschwindigkeit deutlich kleiner. Eine weitere Erhöhung des Alkaligehaltes auf rd. 1,5 M.-% Na₂O-Äquivalent bewirkte keine weitere Verringerung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit. Die geringsten Carbonatisierungstiefen wiesen die Prismen mit den Zementen Z2.0 und Z2.1 auf, die – trotz gleicher Na₂O-Äquivalente wie die Zemente Z1.2 und Z1.3 – einen um rd. 1,1 M.-% höheren Kaliumgehalt und somit einen um rd. 0,4 M.-% höheren Gesamtalkaligehalt als die letztgenannten Zemente besitzen. Wie aus dem nahezu identischen Carbonatisierungsverlauf der Prismen mit den Zementen Z2.0 und Z2.1 zu entnehmen ist, wirkt sich bei dem relativ hohen Kaliumgehalt von 1,81 M.-% eine zusätzliche Natriumzugabe offenbar nicht auf den Carbonatisierungsfortschritt aus.

Bei den bis zum 28. Tag konserviert gelagerten Prismen (Vorlagerung B) traten sowohl unter normalen Lagerungsbedingungen (Bild 3b) als auch bei der Schnellcarbonatisierung mit erhöhtem CO₂-Gehalt von 3,0 % (Bild 4b) insgesamt wesentlich geringere Carbonatisierungstiefen auf. Eine Abhängigkeit vom Alkaligehalt der Zemente läßt sich aus den gefundenen geringen Unterschieden nicht ableiten.

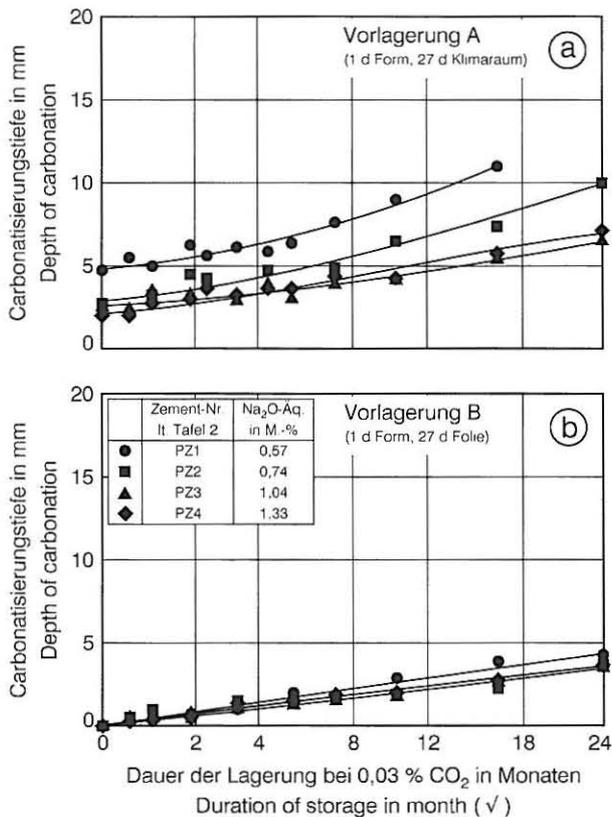


Bild 5 Normalcarbonatisierung von Mörtelprismen mit handelsüblichen Portlandzementen nach einer ungeschützten Vorlagerung im Klimaraum (a) und nach einer Konservierung in Folie (b)

Fig. 5 Normal carbonation of mortar prisms made with normal commercial Portland cements after unprotected preliminary storage in a climatic chamber (a) and after protection in foil (b)

kali content was increased to about 0.9 to 1.3% by mass Na₂O-equivalent by adding sodium the rate of carbonation became significantly smaller. A further increase in alkali content to about 1.5% by mass Na₂O-equivalent did not result in any further reduction in the rate of carbonation. The lowest depths of carbonation were exhibited by prisms made with cements Z2.0 and Z2.1, which – in spite of having the same Na₂O-equivalent as cements Z1.2 and Z1.3 – have a potassium content which is about 1.1% by mass higher than the latter cements and thus have a total alkali content which is higher by about 0.4% by mass. As can be seen from the virtually identical progress of carbonation in the prisms made with the Z2.0 and Z2.1 cements, an extra addition of sodium clearly does not have any effect on the progress of carbonation at the relatively high potassium level of 1.81% by mass.

With prisms stored under protective conditions up to the 28th day (preliminary storage B) there were substantially smaller depths of carbonation both under normal storage conditions (Fig. 3b) and with accelerated carbonation at the elevated CO₂ content of 3.0% (Fig. 4b). With the small differences found it was not possible to derive any dependence on the alkali content of the cement.

3.2.2 Investigations with normal commercial Portland cements

As with the laboratory cements, when normal commercial Portland cements were used it was only possible to detect recognizable differences in the depths of carbonation, from which a dependence on the alkali content can be deduced, with those mortars which were stored unprotected for 27 days in the climatic chamber directly after demoulding (preliminary storage A).

As can be seen from Figs. 5a (normal carbonation) and 6a (accelerated carbonation), the rate of carbonation decreased with rising Na₂O-equivalent of the cements from 0.57 to 1.04% by mass. No further reduction in the rate of carbonation could be detected at the even higher alkali content of 1.33% by mass Na₂O-equivalent.

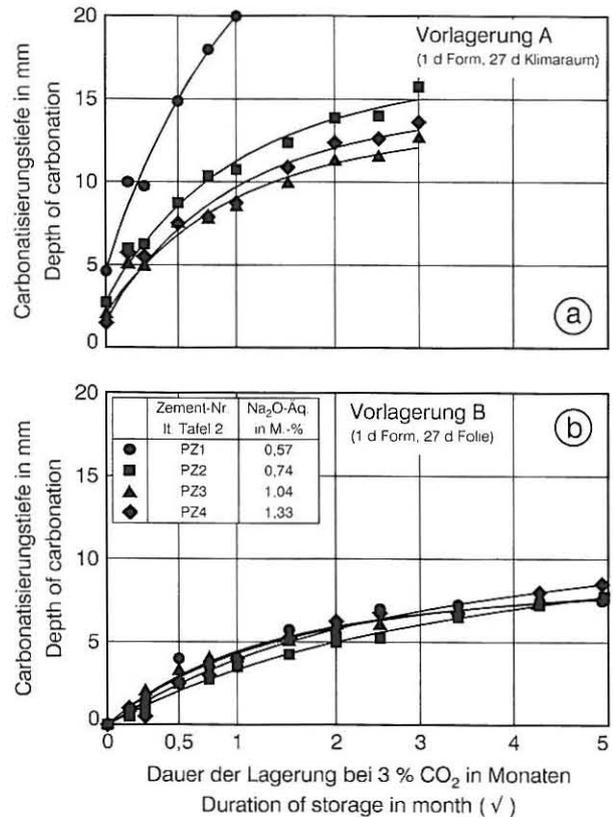


Bild 6 Schnellcarbonatisierung von Mörtelprismen mit handelsüblichen Portlandzementen nach einer ungeschützten Vorlagerung im Klimaraum (a) und nach einer Konservierung in Folie (b)

Fig. 6 Accelerated carbonation of mortar prisms made with normal commercial Portland cements after unprotected preliminary storage in a climatic chamber (a) and after protection in foil (b)

3.2.2 Untersuchungen mit handelsüblichen Portlandzementen

Ebenso wie bei den Laborzementen wurden bei der Verwendung handelsüblicher Portlandzemente erkennbare Unterschiede in der Carbonatisierungstiefe, aus denen auf eine Abhängigkeit vom Alkaligehalt geschlossen werden kann, nur bei den Mörteln festgestellt, die unmittelbar nach dem Entformen für 27 Tage ungeschützt im Klimaraum gelagert wurden (Vorlagerung A).

Wie aus den Bildern 5a (Normalcarbonatisierung) und 6a (Schnellcarbonatisierung) hervorgeht, nahm die Carbonatisierungsgeschwindigkeit mit steigendem Na₂O-Äquivalent der Zemente von 0,57 bis 1,04 M.-% ab. Bei einem noch höheren Alkaligehalt von 1,33 M.-% Na₂O-Äquivalent war keine weitere Verringerung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit mehr festzustellen.

Bei den bis zum 28. Tag konserviert vorgelagerten Proben (Vorlagerung B) waren dagegen keine eindeutigen Unterschiede im Carbonatisierungsfortschritt in Abhängigkeit vom Na₂O-Äquivalent erkennbar. Unter normalen Bedingungen der CO₂-Beaufschlagung lagen die Carbonatisierungstiefen nach zwei Jahren bei rd. 3 bis 5 mm (Bild 5b), bei der Schnellcarbonatisierung wurden nach fünf Monaten Carbonatisierungstiefen zwischen rd. 7 und 9 mm erreicht (Bild 6b).

4 Folgerungen aus den Ergebnissen

4.1 Gefügeausbildung und Festigkeit bei verschiedenen Alkaligehalten

Wie unter Abschnitt 2.2 bereits beschrieben, hängt der Carbonatisierungsverlauf unter sonst gleichen Umgebungsbedingungen ganz wesentlich von der Dichtigkeit des Zementsteins ab, welche im wesentlichen durch den w/z-Wert und den Hydratationsgrad des Zementes bestimmt wird. Da alle Mörtel mit gleichem w/z-Wert hergestellt wurden, kann als bestimmende Einflußgröße der Hydratationsgrad betrachtet werden.

Die deutlichen Unterschiede im Carbonatisierungsverlauf zwischen den nur 1 bzw. 2 Tage feucht gelagerten Mörteln (Vorlagerungen A) und den bis zum 28. Tag konserviert gelagerten Mörteln (Vorlagerungen B) lassen sich auf erheblich unterschiedliche Hydratationsgrade und somit Kapillarporositäten zu Beginn der Carbonatisierung zurückführen. Erstens besitzt der Zementstein nach nur 1 bzw. 2 Tagen Hydratationsdauer eine wesentlich höhere Kapillarporosität als nach 28 Tagen, zweitens wird die Hydratation bei ungeschützter Lagerung im Klimaraum durch Austrocknung besonders im oberflächennahen Bereich zusätzlich verlangsamt. Bei den bis zum 28. Tag konserviert gelagerten Proben ist demnach gerade im oberflächennahen Bereich ein deutlich höherer Hydratationsgrad und somit ein wesentlich dichteres Zementsteingefüge vorhanden.

Auch das in Abhängigkeit vom Alkaligehalt unterschiedliche Carbonatisierungsverhalten bei den nur 1 bzw. 2 Tage vor Austrocknung und CO₂-Einwirkung geschützten Mörteln kann durch Unterschiede im Hydratationsgrad der Zemente zu Beginn der Carbonatisierung erklärt werden. Gerade im jungen Alter von 1 bzw. 2 Tagen bestehen bei den Zementen trotz vergleichbarer 28-Tage-Normfestigkeiten z. T. erhebliche Unterschiede in der Frühfestigkeit. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann aus diesen Unterschieden in der Festigkeitsentwicklung indirekt auf den Hydratationsverlauf geschlossen werden. In Bild 7 ist die Festigkeitsentwicklung der untersuchten sowie einiger zusätzlicher Portlandzemente, ausgedrückt durch das Verhältnis der 2-Tage- zur 28-Tage-Druckfestigkeit (geprüft nach DIN EN 196-1), in Abhängigkeit vom Na₂O-Äquivalent der Zemente dargestellt. Ein hoher Verhältniswert deutet auf eine schnelle Festigkeitsentwicklung und somit auf einen hohen Hydratationsgrad des Zementes in jungem Alter hin.

Aus dem Bild geht hervor, daß die Zemente mit hohem Alkaligehalt im Alter von zwei Tagen einen höheren Hydratationsgrad erreicht haben als die Zemente mit niedrigem Alkaligehalt. Dies deutet darauf hin, daß sich in jungem Alter mit steigendem Alkaligehalt eine kleinere Kapillarporosität ergibt und somit die Dichtigkeit und der Carbonatisierungswiderstand zunehmen. Der in Bild 8 dargestellte Zusammenhang zwischen der Festigkeitsentwicklung der verwendeten Portlandzemente und der Carbonatisierungstiefe bestätigt diese Feststellung. Je schneller die Festigkeitsentwicklung in den ersten zwei Tagen verlief, um so geringere Carbonatisierungstiefen wurden später erreicht.

On the other hand, no clear differences could be detected in the progress of carbonation in relation to the Na₂O-equivalent with the samples stored up to the 28th day under protective conditions (preliminary storage B). Under normal conditions of CO₂ exposure the depths of carbonation after two years were about 3 to 5 mm (Fig. 5b), and carbonation depths of between about 7 and 9 mm were reached after 5 months of accelerated carbonation (Fig. 6b).

4 Deductions from the results

4.1 Microstructural formation and strengths at different alkali levels

As already described in Section 2.2, the progress of carbonation under otherwise identical ambient conditions depends to a great extent on the impermeability of the hardened cement paste, which is determined essentially by the w/c ratio and degree of hydration of the cement. As all the mortars were produced with the same w/c ratio the degree of hydration can be regarded as the determining parameter.

The significant differences in the progress of carbonation between the mortars with only 1 or 2 days moist storage (preliminary storage A) and the mortars stored under protective conditions up to the 28th day (preliminary storage B) can be attributed to very different degrees of hydration, and hence capillary porosities, at the start of carbonation. In the first place the hardened cement paste after a hydration time of only 1 or 2 days has a substantially higher capillary porosity than after 28 days, and secondly the hydration is also slowed down by drying out during unprotected storage in the climatic chamber, especially in the region close to the surface. There is therefore a significantly higher degree of hydration with the samples with protective storage up to the 28th day, particularly in the region close to the surface, and hence a substantially denser microstructure of the hardened cement paste.

The different carbonation behaviour as a function of alkali content in the mortars protected for only 1 or 2 days before drying out and exposure to CO₂ can also be explained by differences in the degree of hydration of the cements at the start of carbonation. In spite of comparable 28-day standard strengths there are sometimes considerable differences in the early strengths of the cements at the early ages of 1 or 2 days. With the aid of the available results it is possible to draw conclusions indirectly about the hydration behaviour from these differences in strength development. The strength development of the Portland cements under investigation and of some additional ones, expressed by the ratio of the 2-day to the 28-day strength (tested in accordance with DIN EN 196-1) are shown in Fig. 7 as functions of the Na₂O-equivalent of the cements. A high ratio value indicates a rapid strength development and hence a high degree of hydration of the cement at an early age.

It can be seen from the diagram that the cements with high alkali contents have reached higher degrees of hydration at the age of two days than the cements with low alkali contents. This indicates that at

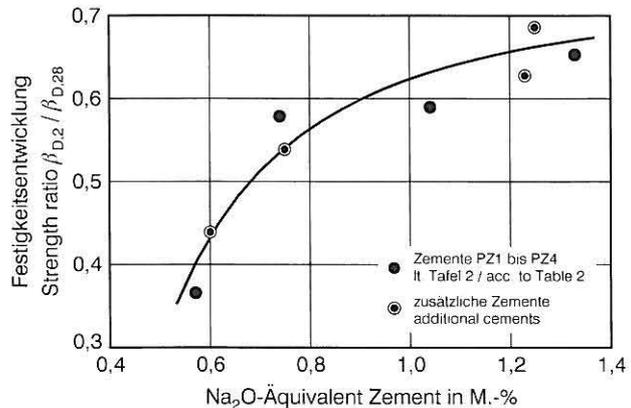


Bild 7 Festigkeitsentwicklung von Portlandzementen gleicher Festigkeitsklasse in Abhängigkeit vom Na₂O-Äquivalent der Zemente

Fig. 7 Strength development of Portland cements of the same strength class as a function of the Na₂O-equivalent of the cements

Tendenziell besteht auch für die 28 Tage konserviert vorgelagerten Prismen (Vorlagerung B) ein Zusammenhang zwischen der Festigkeit zu Beginn der Carbonatisierung und der Carbonatisierungstiefe, wobei allerdings die Unterschiede im Bereich der Prüfstreuung liegen. Sowohl mit den Laborzementen als auch den handelsüblichen Portlandzementen mit den geringsten 28-Tage-Druckfestigkeiten (siehe Tafeln 1 und 2) wurden die höchsten Carbonatisierungstiefen erreicht.

4.2 Einfluß des Alkaligehaltes auf die Carbonatisierung

Der direkte Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt der Zemente und dem Carbonatisierungsfortschritt ist im Bild 9 dargestellt.

Das Bild zeigt, daß bei einer kurzen Nachbehandlung von nur 1 bzw. 2 Tagen (Vorlagerung A) die Carbonatisierungstiefe der Mörtel mit steigendem Alkaligehalt kleiner wird. Anhand der Untersuchungen mit Laborzementen gleichen Na_2O -Äquivalents aber unterschiedlichen Anteilen der Alkalien Na_2O und K_2O wird darüber hinaus deutlich, daß die Gesamtmenge der Alkalien den entscheidenden Einfluß auf den Carbonatisierungswiderstand besitzt. Und dies ergibt sich stets in dem Sinne, daß höhere Alkaligehalte den Carbonatisierungsfortschritt hemmen.

Diese Abhängigkeit vom Gesamtalkaligehalt ist, wie in Abschnitt 4.1 erläutert, im wesentlichen auf die schnellere Anfangshydratation alkalireicher Zemente zurückzuführen, wodurch das Mörtelgefüge frühzeitig dicht wird und die Carbonatisierung von Beginn an langsamer verläuft. Es ist zu vermuten, daß zusätzlich der höhere Gehalt an Hydroxiden in der Porenlösung, die zunächst durch Carbonatisierung umgewandelt werden müssen, einen verzögernden Einfluß auf den Carbonatisierungsfortschritt hat (siehe auch Abschnitt 2.1).

an early age the capillary porosity decreases with rising alkali content, and the impermeability and carbonation resistance therefore increase. This finding is confirmed by the relationship between the strength development of the Portland cements used and the depths of carbonation shown in Fig. 8. The more rapid the strength development in the first two days the smaller were the carbonation depths reached at a later stage.

For the prisms with 28 days of protective preliminary storage (preliminary storage B) there also tends to be a relationship between the strength at the start of carbonation and the carbonation depth, although the differences lie within the range of scatter of the test. Both with the laboratory cements and with the normal commercial Portland cements the highest carbonation depths were reached with the lowest 28-day compressive strengths (see Tables 1 and 2).

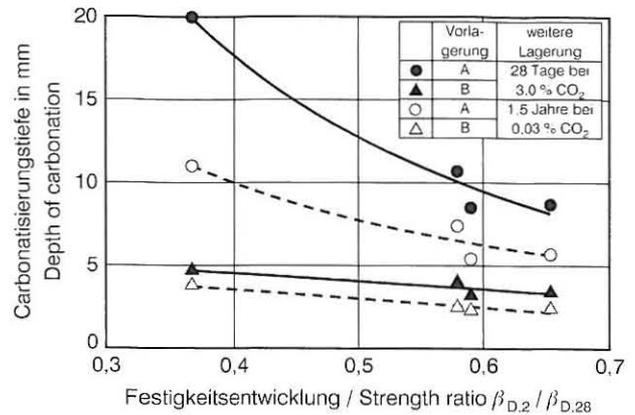


Bild 8 Einfluß der Festigkeitsentwicklung der Portlandzemente auf die Carbonatisierungstiefe von Mörtelprismen bei verschiedenen Vorlagerungen und CO_2 -Konzentrationen

Fig. 8 Effect of the strength development of the Portland cements and the depth of carbonation of mortar prisms with different preliminary storage conditions and CO_2 concentrations

4.2 Influence of the alkali content on the carbonation

The direct relationship between the alkali content of the cements and the advance of carbonation is shown in Fig. 9.

The diagram shows that with a short curing time of only 1 or 2 days (preliminary storage A) the depth of carbonation of the mortar becomes smaller with rising alkali content. Furthermore, from the investigations with the laboratory cements of the same Na_2O -equivalent but different proportions of the alkalis Na_2O and K_2O it is clear that the total quantity of the alkalis is the determining factor influencing the resistance to carbonation. This influence is always such that higher alkali contents inhibit the progress of carbonation.

This dependence on the total alkali content is, as explained in Section 4.1, attributable essentially to the more rapid initial hydration of alkali-rich cements so that the mortar microstructure becomes dense at an early stage and carbonation takes place more slowly from the start. It can be assumed that the higher content of hydroxides in the pore solution, which have to be carbonated first, also have a retarding effect on the progress of carbonation (see also Section 2.1).

When the mortar is protected up to the 28th day (preliminary storage B) a high degree of hydration, and hence a very dense microstructure, is achieved before carbonation begins. This means that, as a whole, only small depths of carbonation were measured and the differing alkali contents of the cements did not have any practical effect.

5 Summary

According to some investigative reports [1, 2] the resistance of concrete to carbonation is significantly reduced by raising the alkali content of the cement. This statement, which is contrary to previous understanding, was not substantiated by laboratory investigations which actually showed the following:

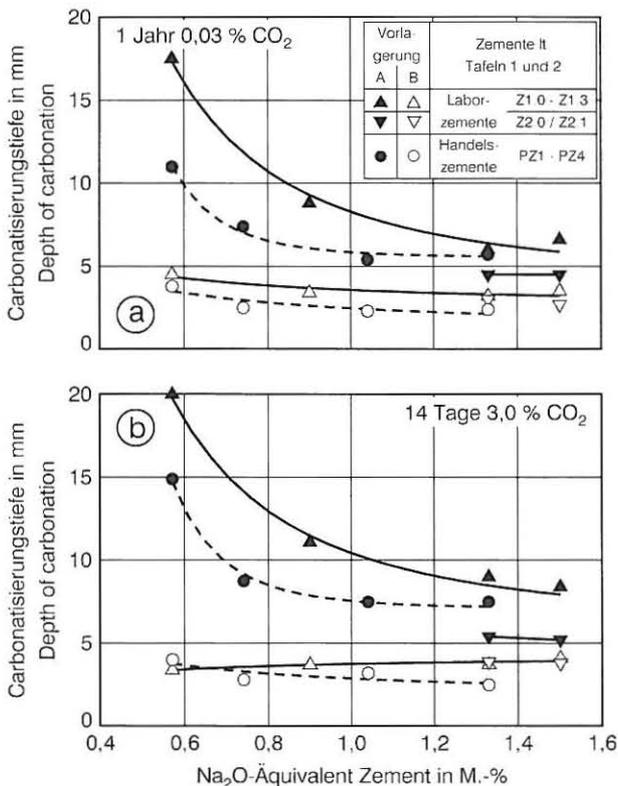


Bild 9 Zusammenhang zwischen dem Na_2O -Äquivalent der Zemente und der Carbonatisierungstiefe von unterschiedlich vorgelagerten Mörtelprismen nach einem Jahr Normalcarbonatisierung bei 0,03 % CO_2 (a) und nach 14 Tagen Schnellcarbonatisierung bei 3 % CO_2 (b)

Fig. 9 Relationship between the Na_2O -equivalent of the cements and the depth of carbonation of mortar prisms with different preliminary storage conditions after one year of normal carbonation at 0,03 % CO_2 (a) and after 14 days of accelerated carbonation at 3 % CO_2 (b)

Bei einer Konservierung der Mörtel bis zum 28. Tag (Vorlagerung B) wird ein hoher Hydratationsgrad und somit ein sehr dichtes Gefüge erreicht, bevor die Carbonatisierung beginnt. Demnach wurden insgesamt nur geringe Carbonatisierungstiefen gemessen und die verschiedenen hohen Alkaligehalte der Zemente zeigen keinen praxisrelevanten Einfluß.

5 Zusammenfassung

Einigen Untersuchungsberichten zufolge [1, 2] wird der Carbonatisierungswiderstand des Betons durch die Erhöhung des Alkaligehalts im Zement deutlich herabgesetzt. Diese Aussage, die dem bisherigen Kenntnisstand widerspricht, konnte auch anhand von Laboruntersuchungen nicht bestätigt werden. Die Untersuchungen ergaben hingegen folgendes:

5.1 Bei Probekörpern, die nur sehr kurz nachbehandelt wurden, besteht ein ausgeprägter Zusammenhang zwischen dem frühen Hydratationsfortschritt und dem Carbonatisierungswiderstand. Da der Hydratationsfortschritt während der ersten Tage stark vom Alkaligehalt abhängt, beeinflusst dieser auch den Carbonatisierungswiderstand. Mit steigendem Gesamtalkaligehalt wird der Carbonatisierungswiderstand größer.

5.2 Ursache für die Erhöhung des Carbonatisierungswiderstands bei steigendem Alkaligehalt ist in erster Linie die aus chemisch-mineralogischen Gründen schnellere Anfangsreaktion alkalireicher Zemente. Diese führt frühzeitig zu einem dichteren Betongefüge und zu einem größeren Hydroxylionenangebot in der Porenlösung, wodurch die Carbonatisierung von Beginn an langsamer verläuft.

5.3 Da der Carbonatisierungswiderstand vom Hydratationsgrad abhängt, wird er ganz wesentlich von der Dauer der Nachbehandlung beeinflusst. Bei bis zum 28. Tag in Folie konserviert gelagerten Proben wurden im Vergleich zu nur 1 bzw. 2 Tage in Folie bzw. im Feuchtraum gelagerten Proben sehr geringe Carbonatisierungstiefen ermittelt, unabhängig vom Alkaligehalt der Zemente.

5.4 In Abhängigkeit von der Dauer der Nachbehandlung besteht ein Zusammenhang zwischen der Festigkeitsentwicklung des Zements und dem Carbonatisierungswiderstand. Je höher die Festigkeit zum Zeitpunkt des Carbonatisierungsbeginns, und damit je geringer die Kapillarporosität zu diesem Zeitpunkt sind, um so langsamer verläuft die Carbonatisierung. Bei kurzer Nachbehandlung wirken sich daher Zemente mit hoher Frühfestigkeit positiv auf den Carbonatisierungswiderstand aus.

5.1 With test pieces which had only been cured very briefly there was a marked connection between the early progress of hydration and the resistance to carbonation. As the progress of hydration during the first few days is strongly dependent on the alkali content this also affects the resistance to carbonation. The resistance to carbonation becomes greater with rising total alkali content.

5.2 The reason for the increase in resistance to carbonation with rising alkali content is primarily the faster initial reaction of alkali-rich cements for chemical and mineralogical reasons. This leads to a fairly dense concrete microstructure at an early stage and a greater supply of hydroxyl ions in the pore solution, which means that the carbonation proceeds more slowly from the start.

5.3 As the resistance to carbonation depends on the degree of hydration it is very substantially affected by the length of curing. With samples stored up to the 28th day under protective conditions in foil only very slight carbonation depths were measured, regardless of the alkali levels in the cements, when compared with samples which had been stored for only 1 or 2 days in foil or in the humidity chamber.

5.4 Depending on the length of curing there is a relationship between the strength development of the cement and resistance to carbonation. The higher the strength at the moment when carbonation begins, and hence the lower the capillary porosity at this moment, the more slowly does the carbonation proceed. With short curing times cements with high early strengths therefore have a beneficial effect on the resistance to carbonation.

SCHRIFTTUM / LITERATURE

- [1] Kobayashi, K. und Uno, Y.: Influence of Alkali on Carbonation of Concrete, Part I – Preliminary Tests with Mortar specimens. *Cement and Concrete Research*, Vol. 19 (1989), S. 821-826.
- [2] Kobayashi, K. und Uno, Y.: Influence of Alkali on Carbonation of Concrete, Part II – Influence of Alkali in Cement on Rate of Carbonation of Concrete. *Cement and Concrete Research*, Vol. 20 (1990), S. 619-622.
- [3] Richtlinie zur Nachbehandlung von Beton. Deutscher Ausschuß für Stahlbeton, Februar 1984.
- [4] Bier, Th. A.: *Karbonatisierung und Realkalisierung von Zementstein und Beton*. Dissertation TH Karlsruhe, 1988.
- [5] *Carbonatisierung des Betons – Einflüsse und Auswirkungen auf den Korrosionsschutz der Bewehrung*. *Beton-Verlag* 1972, Beton-Verlag Düsseldorf, S. 125-133.
- [6] Nürnberger, U., Menzel, K., Löhr, A. und Frey, R.: *Korrosion von Stahl in Beton*. Heft 393 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Berlin 1988, S. 64-67.
- [7] Koelliker, E.: *Die Carbonatisierung von Stahlbeton – ein Überblick*. *Beton- und Stahlbetonbau* 85 (1990) H. 6, S. 148-153 und H. 7, S. 186-189.
- [8] Stark, J. und Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Heft 100 der Schriftenreihe der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, HAB Weimar 1995, S. 24-49.
- [9] *Ermittlung des Carbonatisierungsverhaltens von Mörtel und Beton mit erhöhter CO₂-Konzentration zur Abschätzung des Korrosionsrisikos*. Ergebnisse FE-KKs Projekt-Nr. 0-F 5.6/11 E. *Werkstoffe und Korrosion* 43 (1992), S. 75-77.
- [10] *Zement-Taschenbuch*, 48. Ausgabe. Verein Deutscher Zementwerke. Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin 1984, S. 86-88.
- [11] Gräf, H. und Grube, H.: *Einfluß der Zusammensetzung und der Nachbehandlung des Betons auf seine Gasdurchlässigkeit*. *Beton* 36 (1986) H. 11, S. 426-429 und H. 12, S. 473-476.
- [12] Gräf, H. und Bonzel, J.: *Über den Einfluß der Porosität des erhärteten Betons auf seine Gebrauchseigenschaften*. *Beton* 40 (1990) H. 7, S. 297-302 und H. 8, S. 336-341.
- [13] Bunte, D.: *Zum karbonatisierungsbedingten Verlust der Dauerhaftigkeit von Außenbauteilen aus Stahlbeton*. Heft 436 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Berlin 1993, S. 29-55.
- [14] Ilknur, B.: *Über die Carbonatisierung von Mörteln und Betonen nach Literaturergebnissen und eigenen Untersuchungen*. Dissertation RWTH Aachen, 1980.
- [15] Osbaeck, B.: *Der Einfluß von Alkalien auf die Festigkeitseigenschaften von Portlandzement*. *ZKG* 32 (1979) H. 2, S. 72-88.
- [16] Bunke, N.: *Prüfung von Beton – Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048*. Heft 422 der Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Berlin 1991, S. 16-17.